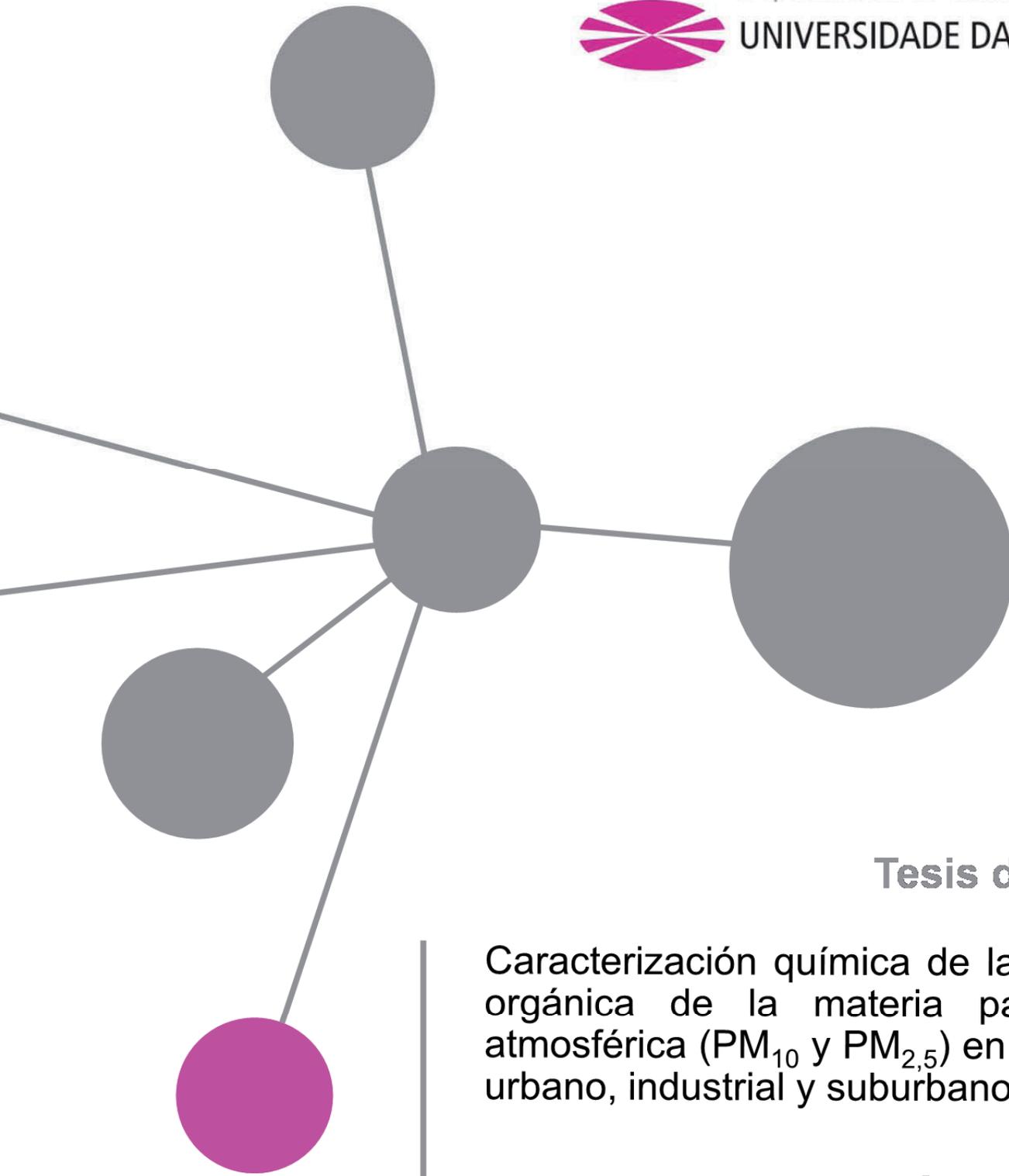




Departamento de Química Analítica
UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Tesis doctoral

Caracterización química de la fracción orgánica de la materia particulada atmosférica (PM_{10} y $PM_{2,5}$) en entornos urbano, industrial y suburbano

David García Gacio 2013



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Departamento de Química Analítica

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA
DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA (PM₁₀ Y PM_{2,5})
EN ENTORNOS URBANO, INDUSTRIAL Y SUBURBANO**

Memoria presentada por

DAVID GARCÍA GACIO

Para optar al

GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

Bajo la dirección de

Dra. D^a. Purificación López Mahía

Dra. D^a. Soledad Muniategui Lorenzo

Dra. D^a. María Piñeiro Iglesias

A Coruña, 12 diciembre de 2012



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Departamento de Química Analítica

Dra. D^a. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, catedrática y directora del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZA a **D. DAVID GARCÍA GACIO** a presentar el trabajo titulado “CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA (PM₁₀ Y PM_{2,5}) EN ENTORNOS URBANO, INDUSTRIAL Y SUBURBANO” para optar al grado de Doctor por la Universidad de A Coruña.

A Coruña, 12 de diciembre de 2012

Dra. D^a. Soledad Muniategui Lorenzo



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Departamento de Química Analítica

Dra. D^a. PURIFICACIÓN LÓPEZ MAHÍA y Dra. D^a. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, catedráticas del Departamento de Química Analítica y **Dra. D^a. MARÍA PIÑEIRO IGLESIAS**, técnica superior en Instrumentación Analítica de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que la presente Tesis Doctoral titulada “CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA (PM₁₀ Y PM_{2,5}) EN ENTORNOS URBANO, INDUSTRIAL Y SUBURBANO” se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica y el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, a 12 de diciembre de 2012.

Dra. D^a. Purificación López Mahía

Dra. D^a. Soledad Muniategui Lorenzo

Dra. D^a. María Piñeiro Iglesias

El grupo de investigación Química Analítica Aplicada (QANAP) (G-000343) desarrolla sus actividades en las instalaciones del Departamento de Química Analítica en la Facultad de Ciencias y en las del Instituto Universitario de Medio Ambiente. Esta tesis doctoral ha sido realizada en ambas instalaciones. El grupo QANAP ha sido beneficiario, desde el año 2006 hasta la actualidad, de una ayuda del **Programa de Consolidación y Estructuración de Unidades de Investigación Competitivas**, convocado por la Xunta de Galicia en régimen de concurrencia competitiva.

Los proyectos de investigación relacionados con el estudio que aquí se presentan son los siguientes:

- **Caracterización química y origen de la materia particulada atmosférica en entornos rural, urbano e industrial en diferentes áreas geográficas de España. (Ref. REN2003-08603-C04-01).** Ministerio de Ciencia y Tecnología (Plan Nacional de I+D+I 2000-2003). Coordinador: Purificación López Mahía.
Subproyecto: Caracterización química y origen del material particulado en entornos urbano, industrial y rural de Galicia.
Instituto Universitario de Medio Ambiente y Dpto. de Química Analítica de la UDC.
Duración 2003-2006 Investigador principal: P. López Mahía.
- **Red DAMOCLES (Determinación de Aerosoles por Medidas Obtenidas en Columna (Lidar y Extinción) y Superficie. (Ref. REN2002-12784-E).** Ministerio de Ciencia y Tecnología (Plan Nacional de I+D+I 2000-2003). Coordinador: José Antonio Martínez Lozano.
Duración 2005-2009
- **Caracterización química y origen de la materia particulada atmosférica en entornos urbano, industrial y rural de Galicia (Ref. PGIDIT04PXIC16401PN).**
Incentivos Grupos de excelencia. Consellería de Innovación, de Industria e Comercio. Xunta de Galicia. 2003.
Subproyecto: Caracterización química y origen del material particulado en entornos urbano, industrial y rural de Galicia.
Instituto Universitario de Medio Ambiente y Dpto. de Química Analítica de la UDC.
Duración 2004-2007
Investigador principal del proyecto del Ministerio de Ciencia y Tecnología C asociado: P. López Mahía.

AGRADECIMIENTOS

No quisiera dejar pasar la oportunidad de agradecer en primer lugar al Departamento de Química Analítica y al Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña la oportunidad de desarrollar esta investigación. Y muy especialmente a las tres directoras en este trabajo: Purificación López Mahía, Soledad Muniategui Lorenzo y María Piñeiro Iglesias por la confianza depositada en mí.

Deseo expresar mi agradecimiento a la Universidad de A Coruña por la concesión de una beca de tercer ciclo (2005-2006) y una beca predoctoral (2008-2009). También al Departamento de Química Analítica por la concesión de una beca de investigación (2007).

A los servicios de Apoyo á Investigación (SAI) de la universidad de A Coruña por su colaboración en el análisis de las muestras.

María, tu ayuda ha sido imprescindible para poder realizar esta tesis. Desde mi llegada al departamento siempre has estado pendiente de mí. Gracias por tus consejos, tu apoyo y por sacar tiempo, a veces de donde no lo había, para poder dedicármelo. Puri, muchas gracias por tu dedicación, tus consejos, tus ideas, tu sorprendente capacidad de trabajo. Sol, gracias por tu preocupación, y apoyo. Gracias a las tres por haberme ayudado tanto; sin duda, no podría haber dado con mejores directoras.

Gracias a Dario y a Alatzne, por estar siempre pendiente de todo y todos. Y al resto de profesores del departamento, Jorge, Isa, Andrade, Elisa, Rosa, María José, Elia, Esther F. y Esther V.

Muchas gracias a mis compañeros del departamento de analítica. Vero, para mi fueron importantes los conocimientos que recibí acerca de la cromatografía y sobre el mundo de la espectrometría de masas, pero también son de incalculable valor los otros consejos y ayuda recibida en el plano personal. Fany, muchas gracias por toda la ayuda que recibí, también con las muestras de particulado. A Carmen, Gloria, Mari Paz, Raquel, Iván gracias por los momentos que compartimos, guardo un recuerdo muy grato estos años y en gran parte es gracias a vosotros. Muchas gracias a todos por vuestra amistad, es un gran regalo.

Al resto de compañeros con los que he coincidido en el departamento: Gus, Déborah, Merce, Maricarmen, Tito, Charo, Susana, Maribel.

Gran parte del tratamiento de las muestras que figuran en esta tesis se ha realizado en el laboratorio del IUMA; no podría dejar de agradecer la inestimable ayuda de Vanesa y de Pili, siempre dispuestas a ayudarme en lo que necesitara.

A Tomás Lucas y Manuel Bermúdez por la oportunidad que me han dado de poder trabajar con ellos en el desarrollo de proyectos para el Laboratorio Cental de Endesa; y a

todos los compañeros del Laboratorio, compartir con vosotros el trabajo lo hace mucho más sencillo.

Gracias a mis amigos con los que he compartido grandes momentos durante estos años.

Y sobre todo gracias a mi familia, en especial a mis padres, sin su apoyo no podría haberme embarcado en esta aventura.

Y gracias Leti por los momentos que pasamos juntos, por tu apoyo, en los buenos momentos y en los no tan buenos. Gracias por ser así.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA. PARTICULADO ATMOSFÉRICO	5
2. LEGISLACIÓN RELATIVA A CALIDAD DE AIRE.....	12
3. FRACCIÓN ORGÁNICA.....	14
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	33
CAPITULO III: MÉTODO MULTIRRESIDUO CON RACCIONAMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	37
1. INTRODUCCIÓN	41
2. REACTIVOS.....	41
3. MATERIAL Y EQUIPOS.....	43
4. EXTRACCIÓN.....	44
5. PURIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO	53
6. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN.....	56
7. DETERMINACIÓN CROMATOGRÁFICA	74
8. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS	88
9. VALIDACIÓN DE MÉTODO.....	100
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
CAPÍTULO IV: COMPOSICIÓN DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA EN EL ENTORNO DE A CORUÑA	111
1. INTRODUCCIÓN	115
2. ÁREA DE ESTUDIO	119
3. NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO	133
4. N-ALCANOS.....	136
5. HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP).....	142
6. N-ALCANOLES.....	153

7. ÁCIDOS N-ALCANOICOS	161
8. CARACTERIZACIÓN DE POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN DE PM.....	168
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189

CAPÍTULO V: MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR GC-MS195

1. INTRODUCCIÓN	199
2. REACTIVOS.....	202
3. MATERIAL Y EQUIPOS	203
4. EXTRACCIÓN.....	204
5. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN.....	205
6. DETERMINACIÓN CROMATOGRÁFICA	206
7. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS.....	214
8. VALIDACIÓN DE MÉTODO.....	220
9. EJERCICIO INTERLABORATORIO LEVOGLUCOSANO.....	221
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	228

CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE EPISODIOS PUNTUALES DE MUESTRAS DE PM231

1. EL ARENOSILLO (HUELVA, 2006)	235
2. EL SALER (VALENCIA, 2006)	240
3. A CORUÑA (SAN JUAN, 2008).....	254
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	270

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES273

RESUMEN/RESUMO/SUMMARY

RESUMEN

La importancia del estudio del particulado atmosférico (PM) viene dada por los efectos que tiene sobre procesos atmosféricos (difracción y absorción de la radiación solar y formación de núcleos de condensación), y principalmente por los efectos sobre la salud humana (deficiencias respiratorias, cardiovasculares, aumento de la mortalidad) a las concentraciones habituales que se registran en las ciudades.

Compuestos como alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, así como compuestos oxigenados como n-alcoholes y ácidos n-alcanoicos son los componentes orgánicos mayoritarios del PM. A lo largo de este trabajo se describen diferentes metodologías analíticas para llevar a cabo la caracterización de la fracción orgánica del particulado atmosférico.

Además, en este trabajo se exponen los resultados de la caracterización orgánica del PM de diferentes estudios: caracterización de PM durante un año en tres entornos diferenciados (urbano, industrial y suburbano) en las proximidades de A Coruña; caracterización de muestras recogidas en El Arenosillo (Huelva) durante una campaña de la red DAMOCLES; y caracterización de dos series de muestras afectadas por procesos de quema de biomasa, una en El Saler (Valencia) durante la quema de rastrojos de arrozales y otra en A Coruña durante los días próximos a la festividad de San Juan.

La composición orgánica del PM, junto con datos climatológicos y otros compuestos del PM ayudan a clarificar el origen del PM.

RESUMO

A importancia do estudo do particulado atmosférico (PM) ven dada polos efectos que ten sobre procesos atmosféricos (difracción e absorción da radiación solar e a formación de núcleos de condensación), e principalmente polos efectos sobre a saúde humana (deficiencias respiratorias, cardiovasculares, aumento da mortalidade) ás concentracións habituais que se rexistran nas cidades.

Compostos como alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, así coma compostos osixenados como n-alcoholes e ácidos n-alcanoicos son os compoñentes orgánicos maioritarios do PM. Ó longo deste traballo describíense diferentes metodoloxías analíticas para levar a cabo a caracterización da fracción orgánica do particulado atmosférico.

Ademáis, neste traballo expóñense os resultados da caracterización orgánica do PM de diferentes estudos: caracterización do PM durante un ano en tres entornos diferenciados (urbano, industrial e suburbano) nas proximidades de A Coruña; caracterización de mostras recollidas en El Arenosillo (Huelva) durante unha campaña da rede DAMOCLES; e caracterización de dúas series de mostras afectadas por procesos de queima de biomasa, unha en El Saler (Valencia) durante a queima de restrollos de arrozais e outra en A Coruña durante os días próximos á festividade de San Xoán.

A composición orgánica do PM, xunto con datos climatolóxicos e outros compostos do PM axudan a clarificar a orixe do PM.

SUMARY

The importance of Particulate matter (PM) studies is determined by its effects on atmospheric processes (solar radiation diffraction and absorption, and condensation nuclei growth-up), and mainly by their effects on human health (respiratory deficiencies, cardiovascular disease, increase in mortality) at normal concentrations registered in urban areas.

n-alkanes, polycyclic aromatic compounds, and other oxygenated compounds like n-alkanols and n-alcanoic acids are the most concentrated organic compounds on PM. Along this work several analytical methodologies focused on characterization of organic fraction of PM are described.

Moreover, in this work the results of organic characterization of PM from several studies are shown: PM characterization in three different areas (urban, industrial and suburban) in the surroundings of A Coruña along a year; the characterization of samples collected in El Arenosillo (Huelva) during a campaign of the DAMOCLES network; and the characterization of two sample series affected by biomass burning processes, the first one in El Saler (Valencia) during rice straw burning, and the other one in A Coruña in the days close to San Juan feast.

PM organic composition, along with climatologic data and other species in PM are useful to elucidate the origin of PM.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Descripción general del particulado atmosférico. Clasificación en función del origen, tamaño, efectos, marco normativo y composición. Descripción de los compuestos orgánicos mayoritarios que forman parte del particulado atmosférico.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA. PARTICULADO ATMOSFÉRICO	5
1.1. Clasificación del particulado atmosférico.....	6
1.2. Fuentes del particulado atmosférico.....	9
2. LEGISLACIÓN RELATIVA A CALIDAD DE AIRE.....	12
2.1. Antecedentes.....	12
2.2. Marco normativo actual	13
3. FRACCIÓN ORGÁNICA.....	14
3.1. n-Alcanos.....	16
3.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	17
3.3. n-Alcanoles.....	19
3.4. Ácidos n-alcanoicos	20
3.5. Marcadores moleculares.....	22
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA. PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El particulado atmosférico es un conjunto heterogéneo de material sólido y/o líquido (a excepción del agua pura) presente en suspensión en la atmósfera. A diferencia de otros contaminantes el particulado atmosférico no es una entidad química específica, sino que es una mezcla de partículas de diferentes fuentes y de diferentes tamaños, composición y propiedades. Las partículas en suspensión constituyen entre un 10 y un 15% de la masa total de contaminantes en la atmósfera, suponiendo un riesgo importante para la salud (Baldasano y cols., 2003). Su concentración se refiere a la masa total de partículas para un volumen determinado de aire y se expresa en mg m^{-3} o $\mu\text{g m}^{-3}$.

En realidad, el aire natural dista mucho de ser una mezcla de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y gases inertes, sino que también posee partículas y otros gases generados por actividades naturales. Según la Ley de la Comunidad Autónoma de Galicia 8/2002, de protección del ambiente atmosférico de Galicia, la contaminación atmosférica se define como la introducción en la atmósfera por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o formas de energía que, por sí mismos o como consecuencia de su transformación, tengan una acción nociva de tal naturaleza que implique un riesgo sobre la salud humana o el medio ambiente, que cause daños, inmediatos o diferidos, o molestias a las personas, los recursos biológicos, los ecosistemas y los bienes de cualquier naturaleza.

Actualmente, la contaminación atmosférica de las ciudades se ha convertido en un problema de salud pública a nivel mundial. En Europa la contaminación del aire es responsable de más de 290000 episodios de bronquitis en niños y la aparición de síntomas de asma ha registrado un incremento del 200% entre la población infantil en el periodo desde 1970 hasta 1990. Estos incrementos se atribuyen en una parte significativa a los efectos de los contaminantes derivados del denso tráfico existente en las grandes ciudades (Baldasano y cols., 2003).

Los principales contaminantes atmosféricos con efectos sobre la salud en el entorno urbano son los aerosoles, el ozono troposférico y los óxidos de nitrógeno. Además los compuestos orgánicos presentes en las mismas son particularmente importantes y responsables en parte de estos problemas de salud. Compuestos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son conocidos carcinógenos presentes en la fracción orgánica de las partículas (Alves y cols., 2001; Guo y cols., 2003).

El particulado atmosférico tiene una gran variedad de importantes efectos en muchos procesos atmosféricos, como por ejemplo la difracción y la absorción de radiación solar, además juega un papel importante en la formación de núcleos de condensación. El particulado atmosférico se asocia también con efectos adversos para la salud, por ejemplo

deficiencias respiratorias y cardiovasculares, así como un aumento en la mortalidad (Kalberer, 2006). Este último hecho viene avalado por la aparición de resultados de investigaciones que asocian la contaminación atmosférica con efectos respiratorios y cardiovasculares entre la población. Un dato importante es que estos efectos se pueden observar a las concentraciones habituales que se registran en las ciudades, incluso por debajo de los umbrales considerados como seguros.

Para comprender las fuentes y las transformaciones de los constituyentes de la materia particulada atmosférica es necesario el análisis de la distribución de un elemento entre todas sus posibles especies químicas. Incluso es más importante la especiación elemental para predecir la importancia y el destino de los constituyentes individuales del aerosol. Por ello se están aplicando diferentes estrategias analíticas para la separación y la cuantificación de las diferentes especies elementales (Hoffmann, 2006).

En el Estado Español, se estima que los niveles diarios por encima de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ de partículas inferiores a $50 \mu\text{m}$ son responsables de unas 1,4 muertes anuales por cada 100000 habitantes debido a sus efectos a corto plazo y de 2,8 muertes prematuras anuales por cada 100000 habitantes en un periodo de hasta 40 días tras la exposición. A largo plazo, el número de muertes prematuras atribuibles a la contaminación media anual de PM_{10} por encima de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ es de 68 fallecimientos por cada 100000 habitantes. Del mismo modo, aumentos de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de los niveles diarios suponen un incremento del 0,6% del riesgo de muerte, algo que se incrementa en ciudades con altos niveles de NO_2 (Observatorio de la sostenibilidad en España, 2007).

En lo referente a las inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ se estima que cada aumento de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ incrementa un 4% del riesgo de morir por cualquier causa, un 6% el fallecimiento por enfermedades del aparato circulatorio y un 8% el riesgo de morir por cáncer de pulmón.

1.1. Clasificación del particulado atmosférico

La clasificación de la materia particulada se puede hacer atendiendo a diferentes parámetros. Atendiendo al tamaño de partícula se define PM_{10} como las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo, definido en la UNE-EN 12341 “Calidad del aire – Determinación de la fracción PM_{10} de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia”, para un diámetro aerodinámico (D_a) de $10 \mu\text{m}$, con una eficiencia de corte del 50%. De la misma forma se definen $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 para las partículas con diámetros aerodinámicos de $2,5$ y de $1 \mu\text{m}$ respectivamente. El diámetro aerodinámico depende de la densidad de la partícula, se define como el diámetro de una partícula de 1g cm^{-3} de densidad con la misma velocidad que la partícula debido a la fuerza

gravitacional en el aire en las condiciones predominantes de temperatura, presión y humedad relativa. De acuerdo con esto, se suele utilizar la definición de partículas finas para aquellas partículas de diámetro aerodinámico inferior a $2,5 \mu\text{m}$ y partículas gruesas aquellas que corresponden a la fracción con diámetros aerodinámicos entre $2,5$ y 10 ó $15 \mu\text{m}$. El término PST se refiere a las partículas en suspensión totales.

Como se representa en la figura I.1 la mayoría de las partículas son de muy pequeño tamaño, inferior a $0,1 \mu\text{m}$; sin embargo, el volumen de las partículas, y por tanto la masa, se encuentra en partículas superiores a $0,1 \mu\text{m}$ (Whitby, 1978). La distribución típica del tamaño de partícula muestra tres picos, que se llaman “modas” (nucleación, condensación y gruesa). En una distribución idealizada se pueden diferenciar cuatro modas diferentes. La diferencia entre la moda nucleación y la moda Aitken se observa más claramente en la distribución de número de partículas. Las partículas finas engloban las modas nucleación, aitken y acumulación.

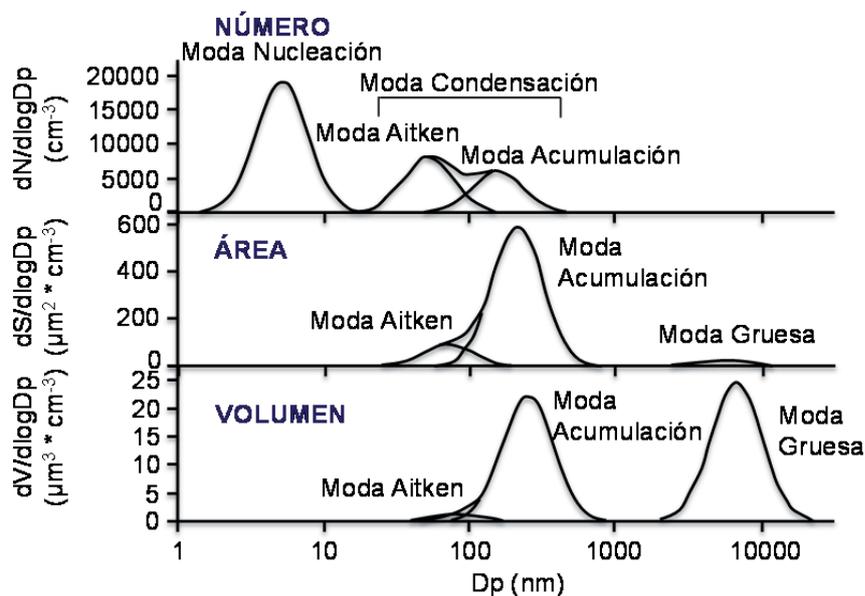


Figura I.1. Distribución en función del diámetro y el parámetro considerado: Número de partículas, superficie y volumen (Whitby, 1978)

La *moda de nucleación* está compuesta por partículas de formación reciente, con diámetros inferiores a 10-20 nm. La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas, pueden estar formadas por gases emitidos a altas temperaturas, que condensan rápidamente en contacto con el aire ambiente; o por procesos de nucleación después de la reacción de gases con $\cdot\text{OH}$ o O_3 pueden también producir partículas en este rango de tamaño.

Partículas con diámetros mayores, entre 10 y 100 nm forman la *moda Aitken*. Pueden ser primarias o secundarias y estas últimas pueden ser el resultado de la coagulación de partículas más pequeñas o bien de la condensación y por reacciones en fase líquida.

La *moda de acumulación* la forman partículas con diámetros superiores a 0,1 μm e inferiores a 1 μm . Las partículas de esta moda crecen como consecuencia de procesos de coagulación de partículas de la moda nucleación y por condensación de gases de baja presión de vapor en la superficie de partículas ya existentes.

La *moda gruesa* está formada por partículas con diámetros mayores que el mínimo en las distribuciones de masa, generalmente entre 1 y 3 μm . La mayoría de estas partículas están formadas por procesos mecánicos. Esta moda suele estar constituida por partículas primarias, principalmente de origen marino o crustal, aunque reacciones químicas de este tipo de partículas con gases atmosféricos pueden dar lugar a partículas secundarias.

Las partículas en un rango de tamaño entre 1 y 3 μm , llamada región intermodal, puede contener tanto partículas de la moda acumulación como partículas de la moda gruesa, o ambas modas pueden solaparse en esta región (Kegler y cols., 2001).

En la bibliografía relacionada con la calidad del aire se suelen definir las partículas en relación a su tamaño, de esta forma partículas ultrafinas se consideran aquellas con diámetros de 100 nm o inferiores. Incluyen la moda nucleación y la mayor parte de la moda Aitken.

La fracción fina puede considerarse como fracción respirable por lo que es la de mayor interés. La fracción gruesa es la fracción inhalable, que incluye una gran parte que no es ni torácica ni respirable. El tamaño de la fracción en la que predominan ciertas especies puede aportar información acerca de la fuente de emisión de dichas especies. Partículas naturales, incluyendo el aerosol marino, aparecen en la mayoría de los casos como partículas gruesas, mientras que compuestos de origen antropogénico es muy probable que se encuentren principalmente en la fracción fina del particulado (Harrison y Jones, 1995). El tamaño de las partículas es un parámetro importante en la determinación de las propiedades, los efectos y el destino de las partículas atmosféricas. La velocidad de deposición atmosférica de las partículas y por ello sus tiempos de residencia en la atmósfera están muy relacionados con sus diámetros. La figura I.2 muestra el grado de penetración de las partículas en el tracto respiratorio en función de su tamaño.

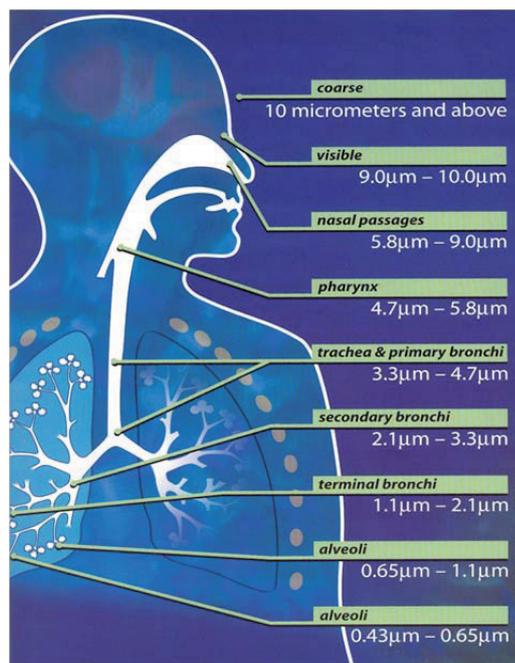


Figura I.2. Penetración de las partículas en el tracto respiratorio (EPA, 2004)

1.2. Fuentes del particulado atmosférico

Atendiendo a la fuente de emisión del particulado atmosférico de aquellas actividades o procesos que contribuyen a la presencia de material particulado en la atmósfera pueden clasificarse en naturales o antropogénicas. Algunos ejemplos de fuentes naturales son el aerosol marino, restos de rocas, erupciones volcánicas, etc., además la vegetación se puede considerar una fuente natural de particulado atmosférico pues es capaz de emitir gases capaces de formar partículas en la atmósfera. Por otra parte las principales fuentes antropogénicas son los procesos de combustión de carbón, emisiones de vehículos y una gran variedad de procesos industriales (Azevedo y cols., 1999; Shimmo y cols., 2004).

Dentro de las fuentes antropogénicas se puede hacer una división más profunda distinguiendo entre fuentes estacionarias y fuentes móviles. Las principales fuentes estacionarias son combustión de fuel de industrias eléctricas, sistemas de calefacción domésticos, y procesos industriales; construcción y demolición; metales, minerales y petroquímicas; productos de procesado de madera; molinos y elevadores utilizados en la agricultura, erosión de tierras de cultivo; desecho y reciclado de residuos. Las fuentes móviles incluyen tanto las emisiones directas de particulado como el aerosol secundario proveniente de vehículos de transporte como polvo y pavimentos de carreteras.

Atendiendo al proceso de formación de las partículas, éstas se pueden clasificar en dos categorías. Aquellas que no sufren ninguna transformación desde su emisión hasta que se ubican en la atmósfera son conocidas como partículas primarias. Las partículas

secundarias son aquellas que se forman en la atmósfera por reacciones químicas entre gases emitidos por diferentes fuentes y oxígeno atmosférico (O_2) y vapor de agua (H_2O); especies reactivas como el ozono (O_3); radicales como el hidroxilo ($\cdot OH$) y el nitrato ($NO_3\cdot$); y contaminantes como el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), y gases orgánicos de origen tanto natural como antropogénico. Los aerosoles primarios normalmente son de gran tamaño, exceptuando el hollín de las emisiones diesel. El tamaño de partícula de los aerosoles secundarios es normalmente de muy pequeño tamaño (se incluye dentro del $PM_{2.5}$) debido a que se forman a partir de gases. Como se muestra en la figura I-3 el tamaño de partícula está íntimamente relacionado con la composición, origen y el comportamiento de la materia particulada.

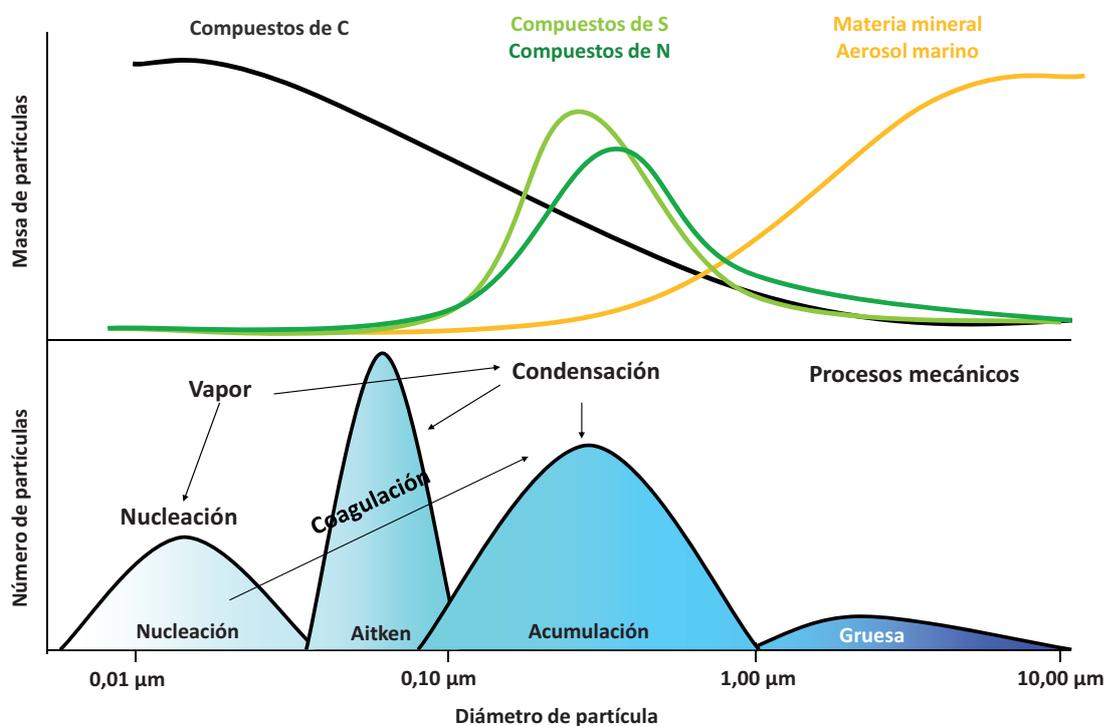


Figura I.3. Características de los aerosoles atmosféricos (Harrison y Van Grieken, 1998; Warneck, 1988)

En los procesos de formación de partículas se incluyen la nucleación de partículas de gases de baja presión de vapor emitidos directamente o formados en la atmósfera por reacciones químicas, condensación de gases de baja presión de vapor en partículas ya existentes, y la coagulación de partículas. Además, una partícula de una fuente determinada puede estar compuesta de una mezcla de componentes químicos y partículas de diferentes orígenes pueden coagular para formar una nueva partícula. La composición y el comportamiento de las partículas están íntimamente ligados al gas que las rodean. Por ello

se puede definir un aerosol como una suspensión de una partícula sólida o líquida en el aire. El término aerosol incluye tanto las partículas como al componente gaseoso del aire. Sin embargo el término aerosol en algunas ocasiones se usa para referirse solamente a las partículas en suspensión.

Las partículas finas y las gruesas difieren no solo en los mecanismos de formación y el tamaño, sino también en las fuentes, composición, y las propiedades químicas, físicas y biológicas. Las partículas finas y las gruesas se solapan en el tamaño intermodal en el rango de 1 a 2,5 μm de diámetro aerodinámico. A medida que la humedad relativa aumenta, las partículas finas crecen en este rango de tamaño; mientras que cuando la humedad relativa decrece, más partículas gruesas se pueden suspender en este rango de tamaño. Es aconsejable medir por separado partículas finas y gruesas con la finalidad de asignar correctamente los efectos sobre la salud de ambos tamaños de partículas, así como determinar correctamente las fuentes en un posible análisis factorial o un balance químico de masa. La elección de un punto de corte de 2,5 μm para las partículas finas y su continuo uso para estudios de efectos sobre salud refleja la importancia puesta en una más completa inclusión de las partículas de la moda acumulación, mientras que se reconoce la inclusión de partículas de la moda gruesa que puede suceder en algunas condiciones para este punto de corte.

El particulado atmosférico contiene iones inorgánicos, compuestos metálicos, carbono elemental, compuestos orgánicos y compuestos de origen crustal. Normalmente la composición química se determina por el análisis de muestras recogidas, sin embargo algunas especies pueden ser medidas in situ.

El método de referencia para la medida de PM_{10} define las especificaciones para los muestreadores en los que las partículas se separan por la inercia de las mismas con una eficiencia de penetración del 50% para un diámetro aerodinámico de $10 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Las partículas se recogen en filtros y se determina la concentración en masa por medidas gravimétricas. Los instrumentos de medida deben demostrar su precisión para muestras de 24 horas a través de medidas de campo de $\pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ para concentraciones inferiores a $80 \mu\text{g m}^{-3}$ y del 7% para valores superiores (UNE-EN 12341; UNE-EN 14907).

2. LEGISLACIÓN RELATIVA A CALIDAD DE AIRE

2.1. Antecedentes

Durante muchos años, concretamente en España desde 1973, la legislación relativa a la materia particulada consideraba como contaminante a las partículas en suspensión totales (TSP, *Total Suspended Particulate*). Sin embargo, la entrada en vigor de la Directiva 96/62/CE del consejo de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, considerada como la Directiva madre, supuso un cambio notable. En esta Directiva se contemplan una serie de contaminantes prioritarios entre los que se incluyen la fracción PM₁₀ del material particulado.

El objetivo general de la Directiva 96/62/CE, era definir los principios básicos de una estrategia común dirigida a:

- definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente en la Comunidad para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto;
- evaluar, basándose en métodos y criterios comunes, la calidad del aire ambiente en los Estados miembros;
- disponer de información adecuada sobre la calidad del aire ambiente y procurar que el público tenga conocimiento de la misma, entre otras cosas mediante umbrales de alerta;
- mantener una buena calidad del aire ambiente y mejorarla en los demás casos.

Posteriormente se han ido desarrollando otras cuatro directivas “hijas” para diversos contaminantes atmosféricos.

- Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a valores límite de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.
- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.
- Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente. Esta directiva se ha incorporado al reglamento jurídico español por el Real Decreto 1796/2003 de 26 de diciembre.
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004 relativa a arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos

policíclicos en aire ambiente. Esta Directiva ha sido incorporada al derecho interno español mediante el Real Decreto 812/2007, que debe entenderse completado con las prescripciones de carácter general incluidas previamente en RD 1073/2002.

La Directiva 96/62/CE se ha incorporado al ordenamiento jurídico español a través del Real decreto 1073/2002, de 18 de octubre, en el que además de los preceptos de la directiva también se fijaron prescripciones específicas relativas a los contaminantes mencionados, incorporando al mismo tiempo la Directiva 1999/30/CE y la Directiva 2000/69/CE.

2.2. Marco normativo actual

Con posterioridad a todas estas Directivas, surge la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Con esta nueva Directiva quedan derogadas las Directivas 96/62/CE, 1999/30/CE, 2000/69/CE y 2002/3/CE a partir del 11 de junio de 2010.

De igual forma en la legislación española el Real Decreto 102/2011, relativo a la mejora de la calidad del aire ambiente, ha derogado los RD 1073/2002 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono; el RD 1796/2003 relativo al ozono en el aire ambiente, y el RD 812/2007 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

La norma UNE-EN 12341 “Calidad del aire. Determinación de la fracción PM_{10} de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia” especifica el funcionamiento de los equipos de muestreo para partículas PM_{10} con el fin de armonizar su medición dentro del marco de la Directiva 96/62/CE. Además la norma especifica un protocolo de ensayo para comparar los resultados de un captador candidato de PM_{10} con otro de referencia PM_{10} en un ensayo de campo.

La norma UNE-EN 14907 “Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica $PM_{2,5}$ de la materia particulada en suspensión” describe un método normalizado para la determinación de la concentración másica de $PM_{2,5}$ de la materia particulada en suspensión en aire ambiente, mediante muestreo de la materia particulada en filtros y pesada de los mismos por medio de una balanza.

3. FRACCIÓN ORGÁNICA

La Directiva 2004/107/CE prescribe la metodología para la medición de benzo(a)pireno (BaP) en el aire, basado en sistemas de muestreo descritos en la Norma UNE-EN 12341 o equivalente. Sin embargo, se comprobó que en ciertas circunstancias, en presencia de oxidantes, tales como ozono, el BaP puede degradarse, lo que puede dar como resultado pérdidas de BaP superiores al 50%; esta degradación debida a ozono puede reducirse sustancialmente incluyendo un denuder de ozono en el sistema de muestreo.

En junio de 2008 surge la norma UNE-EN 15549 “Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente”. Este documento se basa en un periodo de muestreo de 24 horas y describe un método de medición que comprende el muestreo de BaP como parte de las partículas PM_{10} , la extracción de muestra y el análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), con detector de fluorescencia (FL) o por cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (GC/MS, *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*).

El particulado atmosférico es una mezcla compleja de compuestos, tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. La fracción inorgánica la constituyen principalmente sulfatos, nitratos y metales, la fracción orgánica está compuesta de cientos a miles de compuestos orgánicos de muy diferente naturaleza (Docherty y Ziemann, 2006).

Los compuestos orgánicos pueden contribuir desde un 10% a un 70% a la masa de las partículas finas en la atmósfera. Sin embargo, tanto las concentraciones como la composición del particulado atmosférico orgánico están pobremente caracterizadas, así como sus mecanismos de formación (Saxena y Hildemann, 1996).

La fracción de la materia particulada formada por sustancias que contienen carbono suele clasificarse en tres grupos principales: carbono orgánico (OC, *Organic Carbon*), carbono elemental (EC, *Elemental Carbon*), también llamado carbono negro (BC, *Black carbon*) y carbono presente como K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $MgCO_3$ o $CaCO_3$ que se agrupan en carbono de carbonatos (CC, *Carbonate Carbon*). La suma de OC, EC y CC en el particulado atmosférico se denomina carbono total (TC, *Total Carbon*).

Las formas en que puede presentarse el carbón en materiales naturales que puede favorecer la formación de material particulado están poco definidas. El EC se emite directamente a la atmósfera principalmente de fuentes de combustión, mientras que OC existe en dos formas, primario que se emite directamente a la atmósfera y secundario que se forma a través de la oxidación atmosférica de gases orgánicos reactivos y procesos de conversión gas-partícula. El OC es una mezcla compleja de cientos de compuestos

diferentes, cuya concentración, composición, distribución y mecanismo de formación no están completamente esclarecidos (Kendall y cols., 2001; Yu y cols., 2004)).

Los compuestos orgánicos del particulado atmosférico pueden ser emitidos directamente a la atmósfera (aerosol orgánico primario), principalmente debido a procesos de combustión, o bien, se forman in-situ por condensación de productos de baja volatilidad de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (aerosol orgánico secundario). Tanto el aerosol orgánico primario como el secundario pueden sufrir transformaciones en la atmósfera por reacciones heterogéneas con radicales $\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3\cdot$ y O_3 , los mismos oxidantes que son responsables de la formación del aerosol orgánico secundario. Estos procesos de oxidación de los compuestos orgánicos son importantes porque pueden realzar propiedades higroscópicas y así aumentar la capacidad de las partículas de reflejar la luz y de actuar como núcleos de condensación, estos dos efectos pueden repercutir en el clima (Harrison y Jones, 1995).

Los tres principales mecanismos de formación de material particulado secundario son la condensación de productos de oxidación de reacciones fotoquímicas (como cetonas, aldehidos, ácidos orgánicos y hidroxiperóxidos), la adsorción de compuestos orgánicos semivolátiles en partículas sólidas ya existentes (como HAP), y la disolución de gases solubles que pueden sufrir reacciones en las partículas (como por ejemplo aldehidos). El primer y el tercer mecanismo suelen ser los más importantes durante el verano cuando la fotoquímica es más importante, mientras que la segunda ruta citada se ve afectada por los patrones de variación de temperatura y humedad relativa (Pandis y cols., 1992).

A pesar de los esfuerzos realizados en la últimas décadas para elucidar la composición química de la fracción orgánica del particulado atmosférico, solamente entre un 10% y un 20% del total de los compuestos orgánicos pueden ser identificados, sin embargo, ello supone cientos de compuestos, la mayoría de ellos a niveles traza. Los compuestos orgánicos son un constituyente mayoritario del particulado atmosférico, estos compuestos orgánicos presentes en los aerosoles están relacionados parcialmente con los efectos sobre la salud humana. Compuestos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos son conocidos agentes carcinógenos, y con otro tipo de compuestos orgánicos extraíbles con disolventes de los cuales se ha demostrado su toxicidad y la capacidad de producir mutaciones, incluso en dosis no letales, en el ADN son constituyentes importantes del particulado atmosférico (Alves y cols., 2001). Actualmente parece improbable atribuir los efectos nocivos sobre la salud del particulado atmosférico a un tipo individual de compuestos, sin embargo no se puede descartar esta posibilidad, por ello es esencial obtener la mayor información posible de la composición química de la materia particulada (Harrad y cols., 2003).

Algunos de estos compuestos son semivolátiles, con lo que su proceso de muestreo puede ser complicado. Compuestos orgánicos originalmente en fase gas pueden ser adsorbidos en filtros de fibra de vidrio o de cuarzo y crear un efecto positivo en el muestreo, mientras que si los compuestos semivolátiles, inicialmente en la fase particulada, se evaporan una vez recogidos en los filtros pueden crear un efecto negativo en el muestreo.

Los problemas asociados a los equipos de muestreo con compuestos orgánicos semivolátiles están asociados con la temperatura y la humedad relativa. Los efectos de la temperatura en la relación entre los compuestos en la fase vapor y la material particulada están inversamente relacionados con la temperatura y se pueden describir usando el concepto de adsorción de Langmuir. Sin embargo los efectos relacionados con la adsorción de los compuestos en las partículas no están del todo elucidados. Se han llevado a cabo experimentos de laboratorio para estudiar la adsorción tanto de compuestos volátiles polares como apolares, y se encontró que para todos los compuestos la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, *Volatile Organic Compounds*) en las partículas disminuye a medida que aumenta la humedad relativa en un rango entre el 10 y el 95%. Los coeficientes de adsorción se relacionan con una función exponencial con la humedad relativa, por lo que la pendiente de la regresión lineal puede dar una idea de la influencia de la humedad relativa. Según las pendientes obtenidas se puede establecer que la dependencia de la humedad relativa en la adsorción es más fuerte para los compuestos orgánicos hidrosolubles. Esta dependencia de la adsorción de compuestos en diferentes tipos de partículas indica que los efectos de la humedad son mayores para compuestos hidrofóbicos adsorbidos sobre partículas polares (Goss y cols., 1997).

3.1. n-Alcanos

Los n-alcanos son un subgrupo de compuestos carbonados, que pueden proceder tanto de fuentes naturales como antropogénicas, y cuya distribución de los compuestos que constituyen la serie homóloga nos pueden proporcionar información de las fuentes de emisión.

Los n-alcanos se caracterizan por tener una cadena lineal abierta de átomos de carbono unidos por enlace carbono-carbono sencillo. La fórmula química de los n-alcanos es C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono, que puede variar entre 1 y decenas de átomos de carbono. Estos compuestos se caracterizan por su elevada estabilidad, su baja toxicidad y la persistencia en la biota.

Se han determinado n-alcanos en emisiones de vehículos, abrasión de neumáticos y polvo de recubrimiento de frenos, así como en polvo de carreteras. Además, se emiten n-

alcanos en la combustión de gas natural, en calderas, así como en el humo procedente de la combustión de carbón. El asfalto caliente empleado en el alquitranado produce grandes cantidades de hidrocarburos pesados. El humo procedente de la quema tanto de madera como de leños sintéticos es otra fuente de n-alcanos, y también el humo de cigarrillos. En emisiones de procesos de cocinado tanto de carnes como de vegetales también se ha detectado la presencia de n-alcanos. Los escombros vegetales están reconocidos como una fuente importante de n-alcanos en el particulado atmosférico. Desde la biosfera, pólenes y microorganismos como bacterias y esporas de hongos, e insectos también se reconocen como una fuente de n-alcanos (Kotianová y cols., 2008). Como se puede observar existe un gran número de fuentes capaces de emitir n-alcanos a la atmósfera, tanto de origen antropogénico como biogénico.

3.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Los HAP son una clase de compuestos orgánicos formados por átomos de carbono e hidrógeno unidos a una estructura de anillos aromáticos de al menos dos anillos de benceno. Además pueden contener otros anillos aromáticos sin ser necesariamente de seis carbonos. Los HAP de tres o más anillos aromáticos tienen baja solubilidad en agua y presión de vapor. El HAP más conocido es el benzo(a)pireno (BaP), que contiene cinco anillos, es destacable por ser el primer compuesto químico carcinogénico en ser descubierto. Con el aumento del peso molecular también aumenta el poder carcinogénico de los HAP, y disminuye la toxicidad aguda. Debido a su baja presión de vapor algunos HAP se encuentran en el aire tanto en la fase gaseosa como asociados a las partículas. Los HAP más ligeros como el fenantreno (Phen) se encuentran casi exclusivamente en la fase gas, mientras que los más pesados como el BaP están casi en su totalidad adsorbidos a la partículas (Ravindra y cols., 2008).

La Agencia de los Estados Unidos para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), ha considerado 17 HAP prioritarios (acenafteno (Ace), acenaftileno (Acy), antraceno (Ant), fenantreno (Phen), pireno (Pyr), benz[a]antraceno (BaA), criseno (Chry), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[j]fluoranteno (BjF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), benzo[e]pireno (BeP), fluoranteno (Ft), fluoreno (Fl), dibenz[a,h]antraceno (DbahA), benzo[ghi]perileno (BghiP) e indeno[1,2,3-cd]pireno (IP)) basándose en su perfil toxicológico, sin embargo, los efectos sobre la salud de los HAP individuales no son exactamente iguales.

Estos 17 HAP se escogieron para incluirlos en la lista prioritaria porque:

- a) se dispone de más información de estos que de otros;
- b) se sospecha que son más peligrosos que otros, y que los efectos debidos a su peligrosidad son representativos de los HAP en general;
- c) es mayor el riesgo por su exposición para estos HAP que para el resto;
- d) de todos los HAP analizados, éstos son los que se presentan en mayores concentraciones.

Excepto el B_jF y el BeP los otros compuestos más el naftaleno (Naph) son también conocidos como los 16 HAP prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, *Environment Protection Agency*).

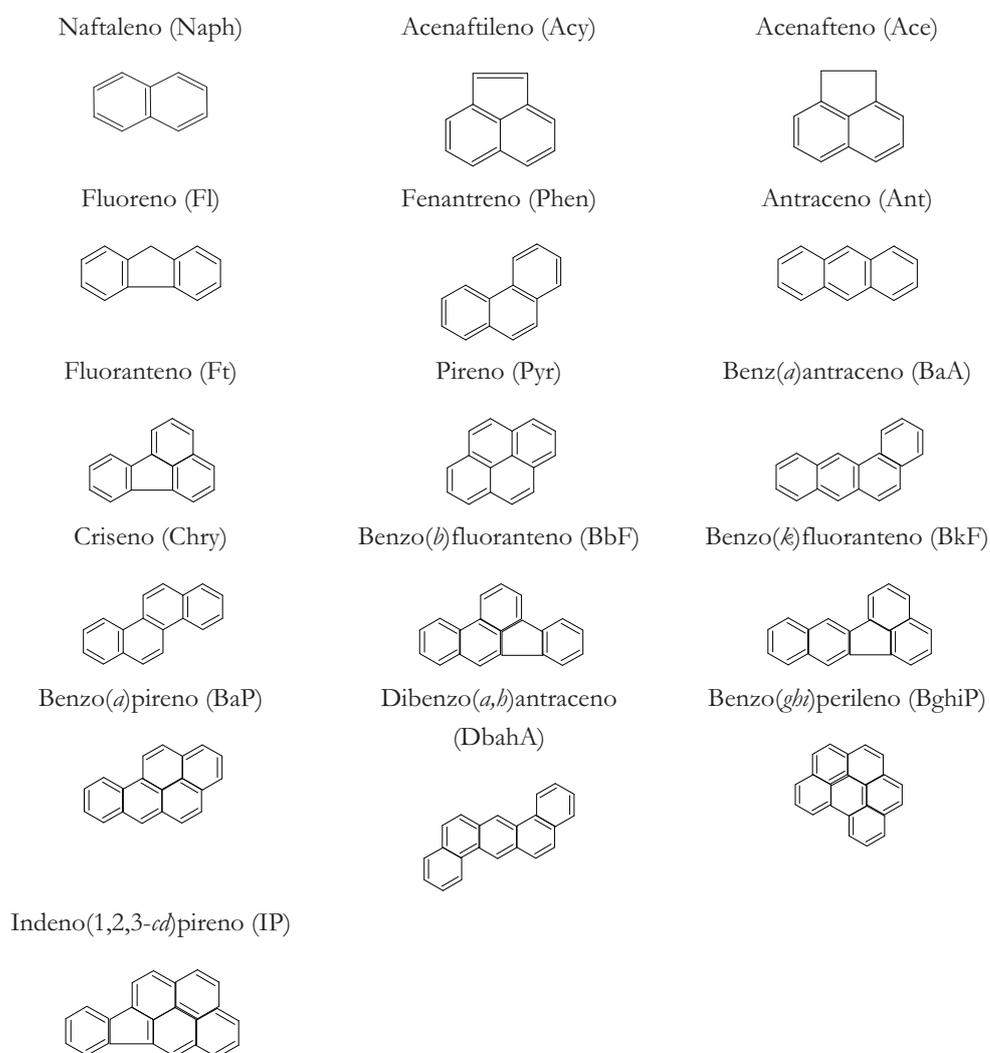


Figura I.4. Estructuras de los 16 HAP prioritarios de la EPA

Algunos de los HAP son ampliamente reconocidos por sus efectos mutagénicos y/o carcinogénicos (Ohura y cols., 2004).

Los HAP son contaminantes generados principalmente durante la combustión incompleta de materia orgánica (como carbón, derivados de petróleo y madera). En zonas tanto urbanas como industriales las principales emisiones de los HAP son antropogénicas, pero algunos pueden proceder de fuentes naturales como fuegos abiertos, pérdidas o filtrados naturales de petróleo o depósitos de carbón, y actividades volcánicas. Las principales fuentes antropogénicas de HAP son calderas residenciales, plantas de gasificación y licuefacción de carbón, carbono negro, lanzamiento de alquitrán y producción de asfaltos, producción de coque y aluminio y actividades relacionadas con el refinado del petróleo, y emisiones de vehículos de motor (Bozlaker y cols., 2008).

3.3. n-Alcanoles

La fórmula molecular de los n-alcanoles es $C_nH_{2n+2}O$, son los derivados hidroxilados de los hidrocarburos alifáticos. Estos compuestos poseen una cadena larga hidrocarbonada apolar con el extremo polar.

Se han identificado un gran número de compuestos orgánicos polares en el particulado atmosférico, incluyendo n-alcanoles, ácidos, aldehídos y derivados de azúcares, procedentes de diferentes fuentes. Estos compuestos orgánicos polares se emiten directamente a la atmósfera por gran variedad de fuentes como centrales térmicas, vehículos, procesos de cocinado de carnes y quema de biomasa. Además estos compuestos pueden producirse en la atmósfera por reacciones fotoquímicas de ozono o radicales hidroxilo y nitrato con hidrocarburos tanto biogénicos como antropogénicos (Oliveira y cols., 2007). Por otra parte, los n-alcanoles pueden reaccionar con facilidad una vez emitidos a la atmósfera, por ejemplo, la deshidratación térmica de los n-alcanoles puede dar lugar a la formación de alquenos (Abas y cols., 1995).

Los principales aportes de n-alcanoles a la atmósfera son las ceras vegetales y la actividad bacteriana dentro de las emisiones biogénicas y las emisiones de vehículos y la quema de biomasa en lo relativo a emisiones antropogénicas (Alves y Pio, 2008).

Los n-alcanoles son con diferencia el grupo de compuestos neutros más abundante encontrado en los aerosoles marinos. Además es frecuente encontrar elevadas concentraciones de este grupo de compuestos en otras matrices ambientales como los sedimentos marinos (Gogou y cols., 1998).

La utilización de la mayoría de estos compuestos como trazadores específicos de fuentes de emisión de contaminantes es cuestionable, debido a que pueden ser emitidos por gran número de fuentes, o incluso ser formados en la atmósfera por diferentes

procesos. A pesar de esto es frecuente la utilización de algunas relaciones diagnóstico entre alguno de estos compuestos o el perfil de emisión de la serie homóloga como una herramienta adicional para relacionar ciertos compuestos con sus fuentes de emisión (Alves, 2008; Alves y cols., 2012).

La predominancia de n-alcanoles con un número de carbono par sobre los que poseen un número impar de átomos de carbono es característica de emisiones de ceras de plantas superiores terrestres. Los n-alcanoles más ligeros (de menos de 20 átomos de carbono) suelen relacionarse con emisiones marinas y microbiales.

La climatología es un factor que puede afectar al perfil de emisiones de ciertas fuentes naturales. Es frecuente que compuestos biosintetizados por plantas en climas templados presenten una cadena carbonada ligeramente más larga que compuestos emitidos por las mismas fuentes en climas más fríos. Ciertas condiciones ambientales, como exposición a nieblas, régimen de precipitaciones, aridez e incrementos de temperatura pueden afectar tanto a plantas como a los mecanismos enzimáticos de los microorganismos, cambiando la composición de las ceras y en consecuencia también la composición de la materia particulada atmosférica (Schefuß y cols., 2003).

3.4. Ácidos n-alcanoicos

Los ácidos orgánicos son uno de los grupos mayoritarios de las familias de compuestos orgánicos presentes en el particulado atmosférico, están presentes como ácidos n-alcanoicos, dicarboxílicos, oxo-carboxílicos y bencenocarboxílicos. Los ácidos n-alcanoicos son los más representativos del grupo, por ser los más abundantes. Los ácidos dicarboxílicos son importantes, debido a su posible formación a partir de la oxidación de biopolímeros, u otros constituyentes lipídicos de la vegetación. Los ácidos oxo-carboxílicos son probablemente productos de la fotooxidación de olefinas cíclicas y ácidos insaturados; esta clase de compuestos se encuentran a niveles muy bajos en el particulado atmosférico. Por último los ácidos carboxílicos aromáticos son derivados de ácidos fenólicos y benzoicos, los ácidos fenólicos se atribuyen a compuestos biogénicos emitidos por la vegetación, el polen, hongos y bacterias, otros ácidos como el benzoico o sus derivados pueden ser productos de la oxidación de compuestos de origen antropogénico, sin embargo esta clase de compuestos están presentes solamente a niveles traza (Docherty y Ziemann, 2006).

Muchos de estos ácidos se obtienen de la hidrólisis de grasas y son también conocidos como ácidos grasos. Dentro del grupo de los ácidos grasos se engloban los ácidos carboxílicos que tienen cuatro o más átomos de carbono y una sola función ácido, pueden ser saturados, cuando tienen la máxima cantidad de átomos de hidrógeno unidos a

los carbonos, o insaturados, en caso de que presenten enlaces múltiples entre los átomos de carbono. Tienen muchos usos industriales, especialmente en la fabricación de jabones y detergentes industriales. Cuando la cadena carbonada de estos ácidos es un alcano, los compuestos se conocen como ácidos alcanóicos y alcanodioicos.

Los ácidos n-alcanóicos forman una serie homóloga en la que la diferencia constante entre miembros sucesivos es un átomo de carbono y dos de hidrógeno. Su fórmula general es $C_nH_{2n}O_2$, donde n representa el número de átomos de carbono.

Los ácidos n-alcanóicos de menor número de átomos de carbono son líquidos incoloros a temperatura ambiente, hasta el $C_{3,0}$ y tienen un olor acre. Los ácidos n-alcanóicos que tienen entre cuatro y nueve átomos de carbono ($C_{4,0}$ - $C_{9,0}$) son líquidos aceitosos incoloros a temperatura ambiente y tienen un olor ligeramente picante. Los ácidos n-alcanóicos con mayor número de átomos de carbono son ceras incoloras a temperatura ambiente y son inodoros.

Los ácidos n-alcanóicos de cuatro o menos átomos de carbono son solubles en agua. A medida que aumenta el peso molecular, la solubilidad en agua disminuye. Ácidos n-alcanóicos con diez o más átomos de carbono son insolubles en agua. Todos los ácidos n-alcanóicos son solubles en disolventes orgánicos como benceno, etanol, éter, hexano, acetona, etc.

Los ácidos carboxílicos son emitidos a la atmósfera por fuentes antropogénicas y naturales y pueden formarse in situ a través de reacciones químicas. Además, se sabe que los ácidos carboxílicos en concentraciones elevadas son perjudiciales para la salud humana, pudiendo provocar desde irritaciones en los ojos hasta problemas respiratorios (Yu y cols., 2004).

Las actividades antropogénicas que originan los ácidos carboxílicos engloban los procesos de combustión tales como la quema de combustibles fósiles y vegetación y la incineración de materia orgánica. En ambientes urbanos, la combustión de combustibles fósiles por vehículos es la fuente de emisión predominante.

En cuanto a las fuentes naturales que pueden contribuir al aumento de los niveles de ácidos orgánicos en la atmósfera son los procesos de biosíntesis por bacterias, hongos, insectos y plantas, las mayoritarias.

En regiones urbanas, es frecuente encontrar elevadas concentraciones de ácidos dicarboxílicos, oxo-carboxílicos y ceto-ácidos. Mientras que en el aerosol de zonas forestales y marinas, son los ácidos monocarboxílicos los ácidos mayoritarios (de Souza y de Carvalho, 2001).

En la figura I.5 se puede observar un esquema general que representa los procesos de formación y las emisiones directas de los ácidos carboxílicos.

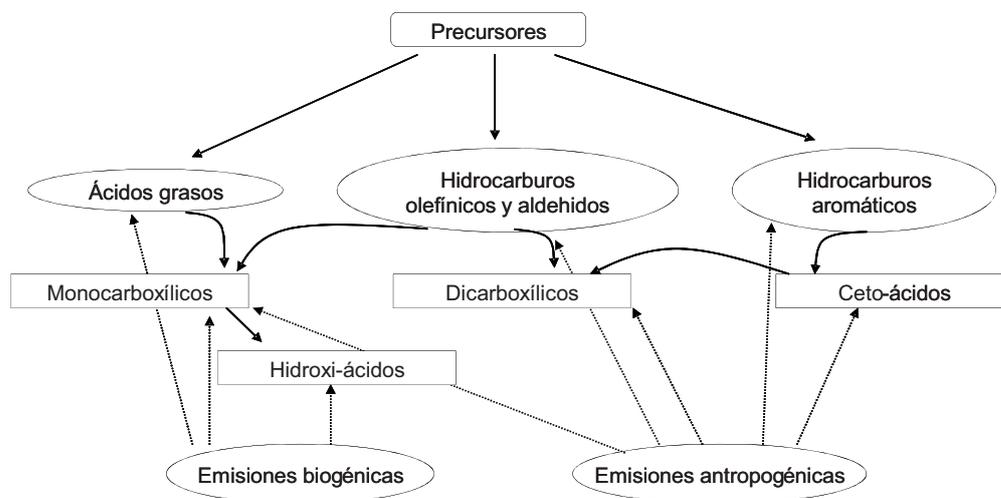


Figura I.5. Origen de las principales clases de ácidos carboxílicos que se encuentran en la atmósfera

La abundancia de los ácidos carboxílicos en el material particulado depende principalmente de las condiciones meteorológicas y de las características del ambiente. En regiones típicamente urbanas son los ácidos oxocarboxílicos, dicarboxílicos y cetoácidos los que se muestran en mayores concentraciones. Sin embargo en regiones rurales y marinas son los ácidos monocarboxílicos los que se muestran como mayoritarios en el material particulado.

3.5. Marcadores moleculares

Se conocen como marcadores moleculares a compuestos indicadores que se pueden relacionar, ya sea directa o indirectamente con sus fuentes de emisión. La determinación de marcadores moleculares específicos fiables, que puedan ser usados como trazadores de fuentes en muestras recogidas en diferentes ambientes se plantea como trabajo prioritario en el análisis de muestras de particulado atmosférico. La búsqueda de estos marcadores es un punto de intenso trabajo que contribuye a la comprensión del ciclo biogeoquímico de la materia orgánica en el particulado atmosférico (Gogou y cols., 1998).

Muchas de estas moléculas son terpenoides, o derivados suyos, dentro de los que se incluyen algunos compuestos orgánicos que poseen grupos carboxílicos, también se incluyen fitosteroles de emisiones vegetales; triterpenoles y ácidos triterpenoides de plantas superiores; sesquiterpenoides y diterpenoides de resinas y aceites de plantas. Reacciones de oxidación, polimerización y aromatización de estos terpenoides inestables dan lugar a productos secundarios como resinas ácidas (Pio y cols., 2001; Yu y cols., 2004).

Algunos de estos compuestos ácidos son conocidos marcadores moleculares como el ácido pimárico o el ácido dehidroabiético, este último diterpenoide se usa como indicador de fuente biogénica, concretamente de resinas de plantas superiores principalmente especies coníferas, bien directamente emitidas al aerosol, o bien de la combustión de la madera (Yu y cols., 2004).

En muestras de particulado atmosférico recogidas en experimentos en cámaras en laboratorios con terpenos y ozono, $\cdot\text{OH}$ y óxidos de nitrógeno, se han identificado compuestos carbonílicos como productos mayoritarios. Han sido identificados productos secundarios con grupos carboxílicos como ácido pínico, ácido adípico. El ácido pínico, también se ha identificado en experimentos de laboratorio, junto con otros compuestos con grupos carboxílicos como el ácido pinónico, estos compuestos se consideran productos provenientes de la ozonólisis del α -pineno. El β -pineno también puede provocar la formación del ácido pínico por la reacción con ozono y óxidos de nitrógeno, estos compuestos ácidos son indicadores de emisiones biogénicas de plantas superiores.

Especies ácidas como el ácido 9-oxo-nonanoico y el ácido azelaico son especies comunes presentes en aerosoles provenientes de la ozonólisis de los ácidos oleico y linoleico, o de la oxidación de otros ácidos insaturados con doble enlace en la posición C-9.

Los ácidos n-alcanoicos esteárico ($\text{C}_{18:0}$) y palmítico ($\text{C}_{16:0}$) se han detectado en emisiones en los tubos de escape de vehículos, así como en emisiones producidas por el desgaste de los frenos de vehículos y en el rozamiento del pavimento de las carreteras. Además el ácido esteárico es un componente utilizado para la fabricación de caucho.

El perfil de algunos ácidos alcanoicos insaturados derivados del ácido octadecanoico, como el ácido oleico es inestable y con frecuencia se puede utilizar como indicador de la edad del aerosol. Un bajo cociente entre el ácido oleico y el ácido esteárico es indicador de que la edad del aerosol es elevada, que la fuente de emisión de la materia orgánica se encuentra a larga distancia del lugar de muestreo de la materia particulada, o que se han podido producir rápidamente reacciones con radicales. Relaciones más elevadas son indicadores de que el aerosol es más fresco y/o la degradación del aerosol es menor debido a las condiciones atmosféricas (Alves y cols., 2001). Además de estos, otros ácidos carboxílicos insaturados frecuentes en la composición de la materia particulada se pueden utilizar como indicadores de la edad del aerosol, el $\text{C}_{16:1}$ y $\text{C}_{20:1}$, cuya presencia, al igual que la del ácido oleico, indica emisiones biogénicas recientes, son muy inestables y rápidamente oxidados y degradados en el ambiente, su abundancia relativa con respecto a sus respectivos ácidos saturados puede indicar que la velocidad de descomposición y la de introducción en el ambiente son constantes para la región estudiada (Simoneit y cols., 1991).

Además de estos marcadores moleculares individuales, existen ciertos parámetros, de un cálculo sencillo, aplicables a ciertas familias de compuestos, que proporcionan información sobre las posibles fuentes de emisión:

- **ÍNDICE DE PREDOMINANCIA DEL CARBONO (CPI, CARBON PREFERENCE INDEX)**, expresa la predominancia de compuestos de una serie homóloga con un número de carbono par con respecto a los compuestos que poseen un número de carbonos impar, Cooper y Bray (1963) introducen este término, para identificar el origen de los n-alcanos, siendo posteriormente utilizado por muchos otros autores. Para los n-alcanos el CPI se expresa como la relación entre la suma de las concentraciones de los compuestos con número de átomos de carbono impar respecto a la suma de las concentraciones con un número de átomos de carbono par. Sin embargo, tanto para los alcoholes como para los ácidos n-alcanoicos el CPI es la relación inversa. Un valor de CPI próximo a la unidad indica que los aportes de la familia de compuestos estudiados son principalmente antropogénicos, mientras que un valor del CPI superior a tres es indicativo de fuentes de emisión con un marcado carácter biogénico (Alves y cols., 1999; Harrad y cols., 2003; Zheng y cols., 2000).

$$\text{CPI}_{\text{n-alcanos}} = \frac{\Sigma C_{\text{impar}}}{\Sigma C_{\text{par}}} \quad \text{CPI}_{\text{n-alcoholes o ácidos n-alcanoicos}} = \frac{\Sigma C_{\text{par}}}{\Sigma C_{\text{impar}}}$$

- **PERFIL DE LA SERIE HOMÓLOGA.** Compuestos que pertenecen a una misma serie homóloga y que no difieren mucho en el número de carbonos que poseen son muy similares tanto en sus propiedades como en su procedencia, por ello es posible relacionar ciertos grupos de compuestos con fuentes de emisión específicas. De esta forma para los n-alcanos biogénicos, los compuestos de menos de 25 átomos de carbono pueden estar relacionados con emisiones de bacterias y algas, mientras que si se estudian compuestos mayores de 25 átomos de carbono los aportes biogénicos pueden relacionarse con las ceras de las plantas.

Las principales fuentes de emisión de los n-alcoholes son biogénicas, n-alcoholes de menos de 20 átomos de carbono se deben principalmente a emisiones microbiales, siendo los compuestos de más de 20 átomos de carbono atribuidas a las ceras vegetales (Alves y cols., 2001; Pio y cols., 2001; Zheng y cols., 2000).

Los ácidos n-alcanoicos de número de átomos de carbono menor de 20 son atribuidos a fuentes marinas o de origen microbial, mientras que los homólogos de número de átomos de carbono superior a 20 son asignados a emisiones de plantas superiores terrestres (Alves y cols., 1999; Eder y cols., 1991).

La predominancia de los ácidos n-alcanoicos de altos pesos moleculares puede explicarse también por el hecho de que éstos son más resistentes a la biodegradación, en comparación con aquellos homólogos de menor peso molecular (Cheng y cols., 2004).

- NÚMERO DE CARBONO PREDOMINANTE ($C_{m\acute{a}x}$), es un parámetro relacionado con el anterior, se refiere al número de carbonos que posee el compuesto detectado en mayor concentración para una serie homóloga dada. Para los n-alcános un valor de $C_{m\acute{a}x}$ superior a 27 supone principalmente aportes de tipo biogénico, mientras que valores inferiores a 23 provienen principalmente de derivados del petróleo. Como ya se ha mencionado anteriormente un $C_{m\acute{a}x}$ inferior a 20 para los n-alcánolos correspondería a emisiones de origen microbial, mientras que si por el contrario $C_{m\acute{a}x}$ es superior a 20 es indicativo de emisiones provenientes de las ceras vegetales. Así mismo, para los ácidos n-alcanoicos un valor del $C_{m\acute{a}x}$ bajo implica un gran aporte de emisiones de tráfico, mientras que valores elevados corresponden a emisiones de origen biogénico (Cheng y cols., 2004).
- Un parámetro relacionado con estos dos anteriores es el ACL “*AVERAGE CHAIN LENGHT*”, relacionado con la LONGITUD MEDIA DE LA CADENA, se calcula con la siguiente ecuación:

$$ACL = \frac{\sum n \times C_n}{\sum C_n}$$

Donde n representa el número de átomos de carbono de cada homólogo y C_n la concentración de dicho compuesto. Sin embargo, este parámetro no es muy utilizado debido a que es más sencillo calcular el $C_{m\acute{a}x}$ y la información que aportan ambos parámetros es similar.

- MEZCLA DE HIDROCARBUROS NO RESUELTOS (UCM, *UNRESOLVED COMPLEX MIXTURE*), es la combinación de hidrocarburos ramificados, cíclicos e insaturados, es útil par identificar la fuente de origen de los n-alcános. Puede usarse como una aproximación del nivel de contaminación provocado por residuos de petróleo, puesto que las fuentes naturales no emiten UCM. Emisiones causadas por la combustión de gases presentan una UCM centrada en el n-alcáno de 26 átomos de carbono, mientras que emisiones de vehículos diesel muestran una UCM con un máximo centrado aproximadamente en el n-alcáno C_{19} , por otro lado las emisiones de vehículos de gasolina al igual que las emisiones naturales no presentan UCM. Muestras con una UCM estrecha centrada en los hidrocarburos C_{19} o C_{20} son característicos de la degradación de algas y otros microorganismos (Simoneit y cols., 1991).

- RELACIÓN DE HIDROCARBUROS RESUELTOS FRENTE A HIDROCARBUROS NO RESUELTOS (U:R, *UNRESOLVED:RESOLVED*), es un parámetro relacionado con la UCM, que puede ser usado para identificar las contribuciones debidas a fuentes petrogénicas, se expresa como la relación entre la UCM y los n-alcenos resueltos. Altos valores para la relación U:R corresponden a contribuciones de derivados de petróleo, mientras que por otro lado valores bajos para este cociente se encuentran en muestras con mayores aportes naturales (Oliveira y cols., 2007).
- CONTRIBUCIÓN DE CERAS VEGETALES EN LOS N-ALCANOS (%WNA, *PLANT WAX N-ALKANES*). Los aportes producidos por ceras vegetales a la serie homóloga de los n-alcenos se pueden calcular con la siguiente formula (Simoneit y cols., 1991):

$$\%WNA = \frac{\Sigma([C_n] - 0,5 \times ([C_{n+1}] + [C_{n-1}]))}{\Sigma n - \text{alcenos}} \times 100\%$$

donde los valores negativos del numerador se toman como cero.

- RELACIONES DIAGNÓSTICO DE HAP. Las concentraciones de algunos HAP específicos, o un grupo de HAP, se han usado para establecer posibles fuentes de emisión, por ejemplo Ant, Phen, Ft, Pyr, BaA, y Chry son característicos de la combustión de carbón; Ant, Phen, BaP y BghiP se encuentran en procesos relacionados con la producción de coque; Phen, Ft y especialmente Pyr son HAP asociados a las emisiones de incineradoras. Ant, Phen, Ft y Pyr son indicadores de combustión de madera; Ft y Pyr de la quema de aceites; Ft y Pyr y especialmente BghiP son característicos del emisiones de vehículos de gasolina; Ft, Pyr con mayores relaciones de BbF y BkF son característicos de vehículos alimentados con diesel. Estos marcadores no son característicos de una sola fuente sino que en algún caso se solapan los perfiles de diferentes fuentes de emisión. Se han realizado diversos estudios dirigidos a la obtención de un valor específico para las relaciones diagnóstico de HAP. Ciertas relaciones como IP/(IP+BghiP), Fl/(Fl+Pyr) o BaP/(BaP+Chry) ha sido utilizadas por varios autores para asignar fuentes de emisión al origen de los HAP (Ravindra y cols., 2006). La relación del Benzo(e)Pireno (BeP) con el BaP puede emplearse como indicador de la disminución de los HAP lábiles en la atmósfera, mayores relaciones BeP/BaP se observan normalmente en los meses de verano, en los que las pérdidas de BaP son mayoritarias, principalmente a través de la foto-degradación (Zheng y cols., 2000). Con todo esto es importante mencionar que el método de identificación de fuentes de HAP utilizando las relaciones diagnóstico debe emplearse con precaución, debido a que en ocasiones es difícil distinguir entre diferentes fuentes. La relación puede alterarse debido a la reactividad de algunas de las especies de HAP con otras

especies atmosféricas, como ozono y/o óxidos de nitrógeno. Además de la reactividad, la degradación que puede ocurrir durante los procesos de muestreo y puede también modificar los niveles atmosféricos de HAP y con ello las relaciones entre HAP. La otra limitación de las relaciones entre HAP es que su interpretación depende de la relación considerada y del perfil de la fuente seleccionada. Además, las diferencias entre la reactividad, la volatilidad y la solubilidad de los diferentes HAP puede inducir a errores, por ello para minimizar este error, las relaciones entre HAP deben emplearse entre compuestos con propiedades fisico-químicas similares (Ravindra y cols., 2008).

- EL PODER CARCINOGENICO EQUIVALENTE A BENZO(A)PIRENO (BAPE, *BENZO(A)PIRENE EQUIVALENT CARCINOGENIC POWER*) asociado al particulado atmosférico ha sido propuesto como un índice del poder carcinogénico de los aerosoles que tiene en cuenta más compuestos que el BaP. Se asume que las fuentes de HAP no emiten BaP en cantidades comparables a otros congéneres carcinogénicos, o que estos compuestos se descomponen con facilidad. BaPE se calcula usando la siguiente ecuación formulada por Italia en el Comité Nacional de Toxicología en 1991, basándose en estudios de potencial carcinogénico (Cecinato, 1997).

$$[BaPE] = [BaP] + 0,06 \times [BaA] + 0,07 \times ([BbF] + [BkF]) + 0,08 \times [IP] + 0,06 \times [DBahA]$$

RESUMEN DE FIGURAS

<i>Figura I.1. Distribución en función del diámetro y el parámetro considerado: Número de partículas, superficie y volumen</i>	<i>7</i>
<i>Figura I.2. Penetración de las partículas en el tracto respiratorio.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura I.3. Características de los aerosoles atmosféricos (Harrison y Van Grieken, 1998; Warneck, 1988).....</i>	<i>10</i>
<i>Figura I.4. Estructuras de los 16 HAP prioritarios de la EPA.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura I.5. Origen de las principales clases de ácidos carboxílicos que se encuentran en la atmósfera</i>	<i>22</i>

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, C.; Pio, C.; Duarte, A. (1999). The organic composition of air particulate matter from rural and urban Portuguese areas. *Physics And Chemistry Of The Earth Part B-Hydrology Oceans And Atmosphere*, 24, 705-709.
- Abas, M.R.; Simoneit, B.R.T.; Elias, V.; Cabral, J.A.; Cardoso, J.N. (1995). Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere*, 30, 995-1015.
- Alves, C.; Pio, C.; Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35, 5485-5496.
- Alves, C. (2008). Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 80, 21-82.
- Alves, C.; Vicente, A.; Pio, C.; Kiss, G.; Hoffer, A.; Decesari, S.; Prevôt, A.S.H.; Minguillón, M.C.; Querol, X.; Hillamo, R.; Spindler, G.; Swietlicki, E. (2012). Organic compounds in aerosol from selected European sites - Biogenic versus anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*, 59, 243-255.
- Alves, C.; Pio, C. (2008). Molecular markers, essential oils and diagnostic parameters as indicators for assessing the origin and constitution of organic matter in atmospheric aerosols. *International Journal of Environment and Pollution*, 32, 362-386.
- Azevedo, D.A.; Moreira, L.S.; de Siqueira, D.S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 33, 4987-5001.
- Baldasano, J.M.; Valera, E.; Jiménez, P. (2003). Air quality data from large cities. *The Science of the total Environment*, 307, 141-165.
- Bozlaker, A.; Muezzinoglu, A.; Odabasi, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1093-1102.
- Cecinato, A. (1997). Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), Benz(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (NPAH) in suspended particulate matter. *Annali di Chimica* 87, 483-496.
- Cheng, Y.; Li, S.M.; Leithead, A.; Brickell, P.C.; Leaitch, W.R. (2004). Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 38, 5789-5800.
- DIRECTIVA 96/62/CE DEL CONSEJO, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente (DOCE núm. L 296, de 21 de noviembre de 1996)
- DIRECTIVA 1999/30/CE DEL CONSEJO de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.

DIRECTIVA 2000/69/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de noviembre de 2000 sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.

DIRECTIVA 2002/3/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente.

DIRECTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

DIRECTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

de Souza, S.R.; de Carvalho, L.R.F. (2001). Origem e Implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. *Quimica Nova*, 24, 60-67.

Docherty, K.S.; Ziemann, P.J. (2006). Reaction of oleic acid particles with NO₃ radicals: Products, mechanism, and implications for radical-initiated organic aerosol oxidation. *Journal Of Physical Chemistry A*, 110, 3567-3577.

Eder, K.; Reichlmayrlais, A.M.; Kirchgessner, M. (1991). Gas-Chromatographic Analysis Of Fatty-Acid Methyl-Esters - Avoiding Discrimination By Programmed Temperature Vaporizing Injection. *Journal Of Chromatography*, 588, 265-272.

Gogou, A.I.; Apostolaki, M.; Stephanou, E.G. (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal Of Chromatography A*, 799, 215-231.

Goss, K.U.; Eisenreich, S.J. (1997). Sorption of volatile organic compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities. *Atmospheric Environmental*, 31, 2827-2834.

Guo, Z.G.; Sheng, L.F.; Feng, J.L.; Fang, M. (2003). Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37, 1825-1834.

Harrad, S.; Hassoun, S.; Romero, M.S.C.; Harrison, R.M. (2003). Characterisation and source attribution of the semi-volatile organic content of atmospheric particles and associated vapour phase in Birmingham, UK. *Atmospheric Environment*, 37, 4985-4991.

Harrison, R.M.; Jones, M. (1995). The Chemical-Composition Of Airborne Particles In The Uk Atmosphere. *Science Of The Total Environment*, 168, 195-214.

Harrison, R.M.; Van Grieken, R. (1998). Atmospheric particles. *IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems*,

Hoffmann, T. (2006). Atmospheric analytical chemistry. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 385, 16-17.

- Kalberer, M. (2006). Analysis of oligomers in atmospheric aerosol particles - analytical challenges. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 385, 22-25.
- Kegler, S.R.; Wilson, W.E.; Marcus, A.H. (2001). PM₁, Intermodal (PM_{2.5-1}) mass, and the soil component of PM_{2.5} in Phoenix, AZ, 1995-1996. *Aerosol Science And Technology*, 35, 914-920.
- Kendall, M.; Hamilton, R.S.; Watt, J.; Williams, I.D. (2001). Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmospheric Environment*, 35, 2483-2495.
- Kotianová, P.; Puxbaum, H.; Bauer, H.; Caseiro, A.; Marr, I.L.; Cík, G. (2008). Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmospheric Environment*, 42, 2993-3005.
- Observatorio de la sostenibilidad en España, 2007. Calidad de aire en las ciudades, claves de sostenibilidad urbana.
- Ohura, T.; Amagai, T.; Fusaya, M.; Matsushita, H. (2004). Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan. *Environmental Science And Technology*, 38, 49-55.
- Oliveira, C.; Pio, C.; Alves, C.; Evtugina, M.; Santos, P.; Goncalves, V.; Nunes, T.; Silvestre, A.J.D.; Palmgren, F.; Wahlin, P.; Harrad, S. (2007). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41, 5555-5570.
- Oliveira, T.S.; Pio, C.A.; Alves, C.A.; Silvestre, A.J.D.; Evtugina, M.; Afonso, J.V.; Fialho, P.; Legrand, M.; Puxbaum, H.; Gelencser, A. (2007). Seasonal variation of particulate lipophilic organic compounds at nonurban sites in Europe. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112,
- Pandis, S.N.; Harley, R.A.; Cass, G.R.; Seinfeld, J.H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment. Part A*, 25, 997-1008.
- Pio, C.; Alves, C.; Duarte, A. (2001). Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment*, 35, 389-401.
- Ravindra, K.; Bencs, L.; Wauters, E.; de Hoog, J.; Deutsch, F.; Roekens, E.; Bleux, N.; Berghmans, P.; Van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771-785.
- Ravindra, K.; Sokhi, R.; Grieken, R.V. (2008). Review-Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.
- REAL DECRETO 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.
- REAL DECRETO 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente.

- REAL DECRETO 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- REAL DECRETO 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Saxena, P.; Jildemann, L.M. (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and applications of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57-109.
- Schefuß, E.; Rateyer, V.; Stuut, J.B.W.; Jansen, J.H.F.; Damsté, J.S.S. (2003). Carbon isotope analyses of n-alknes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1757-1767.
- Shimmo, M.; Hyotylainen, T.; Kallio, M.; Anttila, P.; Riekkola, M.L. (2004). Multidimensional and hyphenated techniques in aerosol analysis. *LC GC Europe*, 17, 640-645.
- Simoneit, B.R.T.; Sheng, G.Y.; Chen, X.J.; Fu, J.M.; Zhang, J.; Xu, Y.P. (1991). Molecular Marker Study Of Extractable Organic-Matter In Aerosols From Urban Areas Of China. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 25, 2111-2129.
- Slavkovic, L.; Skrbic, B.; Miljevic, N.; Onjia, A. (2004). Principal component analysis of trace elements in industrial soils. *Environmental Chemistry Letters*, 2, 105-108.
- UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.
- UNE-EN 14907:2006. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM_{2.5} de la materia particulada en suspensión.
- UNE-EN 15549:2008. Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente.
- US-EPA (2004). Air Quality Criteria for particulate matter. *United States Environmental Protection Agency*. <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=87903>
- Warneck, P. (1988). International geophysics series. *Chemistry of the natural atmosphere*, 41.
- Whitby K.T. (1978) Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. *Atmospheric Environment*, 12:135-159.
- Yu, S.C.; Dennis, R.L.; Bhave, P.V.; Eder, B.K. (2004). Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios. *Atmospheric Environment*, 38, 5257-5268.
- Zheng, M.; Fang, M.; Wang, F.; To, K.L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 34, 2691-2702.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral se engloba dentro de una de las líneas de investigación del Grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidade de A Coruña, que trata sobre el desarrollo y aplicación de metodologías analíticas para la determinación de compuestos orgánicos en diferentes matrices de interés medioambiental, entre las que se encuentra la caracterización del material particulado atmosférico. Este estudio forma parte del Proyecto de Investigación titulado “CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ORIGEN DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA EN ENTORNOS URBANO, INDUSTRIAL Y RURAL DE GALICIA” financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, Plan Nacional en el Área de Recursos Naturales (REN2003-08603-C04-01).

El particulado atmosférico (PM) es un conjunto heterogéneo de material sólido y/o líquido. El particulado atmosférico tiene efectos sobre el clima, la visibilidad y sobre la salud humana. Además, las concentraciones de material particulado, tanto de PM_{10} como de $PM_{2,5}$ en aire ambiente están legisladas, por lo que es necesario su análisis para su determinación. Debido sobre todo a los efectos que el PM tiene sobre la salud humana y también sobre el clima resulta importante su estudio.

Por otra parte, el conocimiento detallado de la composición del particulado puede ofrecer ideas acerca del origen de las partículas que lo forman, por lo que será más sencillo asignar posibles fuentes de emisión del particulado atmosférico. El interés de la determinación de la fracción orgánica del particulado atmosférico viene dado principalmente por los efectos que estos compuestos tienen sobre la salud; en especial los HAP que por su toxicidad, persistencia y bioacumulación son considerados contaminantes de interés prioritario por diversos organismos oficiales y además están legislados los niveles máximos de concentración en el aire ambiente.

Los objetivos de este trabajo son:

- Desarrollar y validar métodos de análisis de los principales componentes orgánicos presentes en particulado atmosférico basados en la extracción de los compuestos orgánicos con disolventes, seguida de una etapa de purificación y fraccionamiento de los extractos para finalmente realizar la determinación de cada una de las familias de compuestos por cromatografía.
- Aplicar estos métodos analíticos al estudio de una serie de muestras de particulado atmosférico, recogidas en tres ambientes claramente diferenciados (una zona urbana, una zona industrial y una zona suburbana), todas ellas en el entorno de la ciudad de A Coruña. El estudio abarcará un periodo de un año, desde mayo de 2004 hasta el mismo mes de 2005.

- Estudiar la distribución granulométrica de los compuestos orgánicos en el PM. Se analizarán muestras tanto de PM_{10} como de $PM_{2,5}$.
- Además de los datos de concentración de los compuestos orgánicos, se considerará utilizar datos de concentración de otros compuestos (cationes, aniones, metales, TC, EC, NO_x , CO, etc.) producto de otros trabajos realizados sobre estas mismas muestras, así como datos meteorológicos recopilados durante la campaña de muestreo en cada una de las estaciones, y modelos de predicción de intrusiones de masas de aire empleando sencillas técnicas quimiométricas para poder identificar posibles orígenes del material particulado.
- Desarrollar una metodología analítica que permita además de la determinación y cuantificación de los compuestos orgánicos mayoritarios, el análisis de ciertos marcadores moleculares específicos, a la vez que reducir el tratamiento de las muestras y así facilitar la identificación de fuentes de contaminación.
- Aplicar esta metodología analítica desarrollada a diferentes grupos de muestras recogidas en diferentes puntos de España afectadas por diferentes problemas de contaminación: muestras recogidas en El Arenosillo (Huelva) durante una campaña de medidas de la red DAMOCLES, muestras en el entorno de arrozales recogidas durante el periodo de quema de rastrojos en El Saler (Valencia) y muestras recogidas en el entorno de A Coruña en los días próximos a la festividad de San Juan (24 junio) en donde un gran número de hogueras emiten gran cantidad de partículas a la atmósfera en un breve espacio de tiempo.

CAPÍTULO III: MÉTODO MULTIRRESIDUO CON FRACCIONAMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Revisión de principales técnicas empleadas para la determinación de la fracción orgánica del PM. Descripción y optimización de cada una de las etapas del proceso analítico desde la extracción a la determinación.

CAPÍTULO III: MÉTODO MULTIRRESIDUO CON FRACCIONAMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	37
1. INTRODUCCIÓN	41
2. REACTIVOS.....	41
3. MATERIAL Y EQUIPOS.....	43
4. EXTRACCIÓN.....	44
5. PURIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO	53
6. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN.....	56
6.1. Derivatización con BF ₃ /MeOH.....	64
6.2. Derivatización con BSTFA	67
7. DETERMINACIÓN CROMATOGRÁFICA	74
7.1. Determinación por GC-FID y HPLC-FI-UV	78
8. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS	88
8.1. Precisión de la medida y del método. Precisión intermedia	88
8.2. Rango lineal del detector.....	89
8.3. Límites de detección y cuantificación.....	95
9. VALIDACIÓN DE MÉTODO.....	100
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

1. INTRODUCCIÓN

Una vez presentado el interés de la elucidación de la composición orgánica del particulado, a continuación se detalla en profundidad el desarrollo de métodos analíticos que permitan su determinación cuantitativa.

Se pretende abarcar un estudio de todo el método analítico, desde la toma de muestra, hasta la presentación de los resultados.

A lo largo de este capítulo se describen diferentes posibilidades de análisis para algunos de los compuestos que son objeto de estudio, así como comentarios acerca de las ventajas e inconvenientes que ofrecen las diferentes opciones.

Se desarrollan métodos de análisis por GC-FID para los n-alcanos, los n-alcoholes y los ácidos n-alcanoicos y un método de HPLC-FI-UV para los HAP. Para los n-alcoholes y los ácidos n-alcanoicos se aborda el análisis por dos vías, una de ellas mediante análisis cromatográfico directo, mientras que la otra posibilidad implica el uso de una etapa de derivatización previa al análisis cromatográfico.

2. REACTIVOS

Disolventes:

- Acetona, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- n-Hexano para el análisis orgánico de trazas (MERK, Darmstadt, Alemania)
- Diclorometano, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Acetato de etilo, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Metanol, *Super purity solvent (gradient quality)* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Acetonitrilo, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Agua milli-Q (resistividad específica = $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)
- Piridina, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)

Gases para cromatografía de CARBUROS METÁLICOS, Barcelona, España:

- Aire sintético Premier X50S (20,9% O₂)
- Hidrógeno ultrapuro Plus X50S (Pureza 99,9992%)
- Helio X50S (Pureza 99,9992%)
- Nitrógeno X50S (Pureza 99,9992%)

Materiales certificados de referencia:

- SRM 1494 del NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Disolución de 20 n-alcanos en 2,2,4-trimetilpentano.
- SRM 1647d del NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Disolución en acetonitrilo de 16 HAP.
- SRM 1649a del NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Polvo urbano con valores certificados de HAP.

Patrones comerciales:

- Ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos desde el C_{6:0} hasta el C_{24:0} (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- Ácidos n-alcanoicos desde el C_{6:0} hasta el C_{24:0} (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- n-alcoholes C₁₄-OH, C₁₅-OH, C₁₇-OH, C₁₈-OH, C₂₀-OH, C₂₂-OH y C₂₈-OH (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)

Reactivos:

- Trifluoruro de boro en metanol al 10% (FLUKA CHEMIE GmbH, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- Trifluoruro de boro en metanol al 14% (FLUKA CHEMIE GmbH, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- BSTFA (bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) (FLUKA CHEMIE GmbH, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- BSTFA-TMCS (bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida)-trimetilclorosilano (99:1) (FLUKA CHEMIE GmbH, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- Mezcla crómica: Existen diferentes métodos para la preparación de la mezcla crómica. Dependiendo de su finalidad se pueden preparar mezclas con mayor o menor poder oxidante. Para la preparación de la mezcla crómica que se ha utilizado en este estudio se disuelven 5-6 g de dicromato potásico (PROBUS, Badalona, España) en 100 mL de agua destilada caliente. La mezcla se coloca en un agitador magnético y muy lentamente, debido a que la reacción es muy exotérmica, se añaden 100 mL de ácido sulfúrico 96% (PANREAC, Bellefonte, EEUU)

3. MATERIAL Y EQUIPOS

- Baño de ultrasonidos, BRANSON 3200
- Baño de ultrasonidos Ultrasons-H, J.P. SELECTA
- Horno de energía microondas, ETHOS SEL de Milestone
- Rotavapor BÜCHI, modelo R-3000
- Bomba de vacío y presión, WATERS/MILLIPORE
- Microjeringa de vidrio de 50 μ L
- Jeringa de vidrio de 1 mL
- Viales ambar de 5 mL
- Micropipetas automáticas EPPENDORF con puntas de plástico desechables (10-100 μ l, 20-200 μ l y 100-1000 μ l)
- Balanza analítica AND modelo ER-180 A, de precisión 0,0001 g
- Estufa, J.P. SELECTA
- Columna capilar de sílice fundida HP-5, de 5% fenil metil polisiloxano (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), HEWLETT PACKARD, EEUU
- Columna capilar DB-FFAP, de ácido nitrotrefalático y polietilenglicol (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), HEWLETT PACKARD, EEUU
- Cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER modelo Autosystem, equipado con un detector de ionización de llama (FID), con un inyector PSS (*Programed Split/Splitless*) y con sistema de tratamiento de datos cromatográficos Totalchrom
- Viales de 2 mL de capacidad para el inyector automático, SUPELCO (Bellefonte, PA; EEUU) con *septum* de silicona/PTFE de 11 mm de diámetro con tapas de aluminio
- Jeringas Hamilton de 50 μ L con aguja de 7 cm para la inyección en PSS
- *Liner* de cuarzo con diámetro interno de 2 mm
- Cromatógrafo de líquidos de alta resolución de Waters, modelo e2695 Alliance, equipado con dos detectores en serie, uno de fluorescencia (Waters 474) con lámpara de xenón y rango de longitudes de onda de excitación y de emisión desde 200 hasta 900 nm; y el otro de ultravioleta-visible (Waters 996) con una red de

diodos (512) y resolución óptica de 1,2 nm por diodo y rango de longitudes de onda desde 190 hasta 800 nm, con Empower 2 como interfaz de tratamiento de datos

- Columna Waters® HAP C18 (Milford, MA, EEUU) de dimensiones 250 mm x 4,6 mm x 5 μm

4. EXTRACCIÓN

El pretratamiento de las muestras para el análisis de compuestos orgánicos en particulado atmosférico, engloba típicamente tres etapas. En la primera, los analitos se extraen de la matriz de la muestra con un disolvente orgánico empleando ultrasonidos, microondas, ASE, SFE, etc. En la segunda etapa, los extractos se fraccionan, normalmente usando columnas cromatográficas (gel de sílice, alúmina, sulfato sódico, etc.) o cromatografía en capa fina. Y por último, el exceso de disolvente se elimina y se lleva a cabo una derivatización si fuese necesaria (Shimmo y cols., 2004).

Este pretratamiento normalmente es un proceso que se lleva a cabo manualmente y por lo tanto es un proceso tedioso que consume gran cantidad de tiempo. El uso de disolventes tóxicos es una preocupación tanto para el medio ambiente como para la salud de los analistas. Además el tratamiento manual de la muestra es una de las mayores fuentes de error, debido tanto a la pérdida de analitos como a la introducción de contaminación. Por todo ello los datos de compuestos orgánicos en los aerosoles poseen alta incertidumbre, no solo introducida por la etapa de muestreo, sino también por los errores introducidos en el pretratamiento de las muestras. Una alternativa al tratamiento manual de la muestra y el análisis por cromatografía es el acoplamiento del sistema de purificación con el sistema de detección. Primero los extractos se fraccionan y luego la fracción que contiene los analitos se introduce en el cromatógrafo de gases. También existe la posibilidad de acoplar directamente un sistema de purificación-detección (como por ejemplo LC-GC) a un sistema de extracción como por ejemplo extracción con fluidos supercríticos (SFE, *Supercritical Fluid Extraction*) (Shimmo y cols., 2004).

La etapa de preparación de muestra debe ser rápida, relativamente simple, económica, que permita una recuperación cuantitativa de los analitos con las mínimas pérdidas y degradación de los analitos, y generar pequeñas cantidades de residuos y a ser posible que no sean peligrosos; y al mismo tiempo, debe proporcionar una disolución suficientemente concentrada para permitir la medida de los analitos.

El número de compuestos orgánicos en el particulado atmosférico puede fácilmente ser de varios cientos de compuestos. Estas especies orgánicas están con frecuencia a niveles traza (inferiores de ng m^{-3} , que en el extracto final pueden ser inferiores a ng mL^{-1}), y varían ampliamente tanto en polaridad como en volatilidad. Por todo ello, la

instrumentación analítica debe aplicarse para la obtención de una extensa caracterización de los compuestos orgánicos en las partículas atmosféricas (Shimmo y cols., 2004).

Entre las técnicas de extracción tradicionales para matrices sólidas se incluyen la extracción Soxhlet y la extracción con ultrasonidos. Sin embargo, a pesar de que estas técnicas simples pueden proporcionar eficientes extracciones, presentan algunos inconvenientes, como tiempos de extracción demasiado largos (principalmente el Soxhlet), alto consumo de disolventes y es complicada su automatización. Además el extracto final requiere normalmente una posterior etapa de concentración y una de purificación, previas a la etapa de análisis. En el caso de la extracción en ultrasonidos se reduce el consumo de disolventes y el tiempo de extracción aunque la filtración también puede producir pérdidas o contaminación de las muestras (Camel, 2001). Estas técnicas de extracción convencionales, tanto Soxhlet como la extracción en ultrasonidos se usan también como técnicas de referencia a la hora de evaluar la eficiencia de nuevas técnicas de extracción (Blanco y cols., 2000; Shu y cols., 2000; Lopez-Ávila y cols., 1994).

El uso de grandes volúmenes de disolventes implica costes adicionales, debido tanto a los costes asociados a la compra como a la eliminación de disolventes tóxicos y peligrosos para el medio ambiente (Peres y cols., 2006).

La utilización de altas temperaturas aumenta la capacidad del disolvente para solubilizar los analitos, disminuye la viscosidad de los disolventes líquidos, favoreciendo una mejor penetración de los disolventes en la matriz. El uso de altas presiones favorece la extracción de los analitos de las muestras al facilitarle al disolvente el acceso a los analitos que están atrapados en los poros de la matriz (Peres y cols., 2006).

La extracción Soxhlet ha sido durante años la técnica más empleada para aislar contaminantes orgánicos de las muestras ambientales sólidas. Sin embargo, el uso de nuevas técnicas de extracción que superen las limitaciones asociadas con el Soxhlet es, actualmente, una de las líneas de investigación más activas en el campo de la preparación de muestras sólidas (Concha-Graña y cols., 2009).

Los principales inconvenientes que ofrece la extracción Soxhlet son el largo tiempo que requiere la extracción y la gran cantidad de disolventes orgánicos que se producen como residuos, por lo cual, son técnicas caras y además pueden producir contaminación ambiental. Además de esto, el diseño convencional no es fácil de automatizar. Se han desarrollado diferentes diseños intentando superar las principales deficiencias del Soxhlet, pero manteniendo sus características positivas (Priego-Capote y cols., 2003, Luque de Castro y Priego-Capote, 2010).

Otras técnicas más modernas, ampliamente empleadas son:

- la extracción con fluidos supercríticos (SFE, *Supercritical Fluid Extraction*);
- la extracción con fluidos a presión (PLE, *Pressurized Liquid Extraction*).
- la extracción con disolventes aplicando la energía de microondas (MAE, *Microwave Assisted Extraction*);

La SFE se ha convertido en una alternativa altamente eficiente a los métodos clásicos de pretratamiento de muestras como la extracción Soxhlet. El fluido supercrítico más ampliamente empleado es el CO₂, que es capaz de extraer compuestos apolares de matrices sólidas. Una solución para extraer compuestos polares es reducir la polaridad, y por lo tanto aumentar su volatilidad y su solubilidad en CO₂ supercrítico (Shimmo y cols., 2001).

Con la SFE, el extractante está en su estado supercrítico, es decir, tanto la temperatura como la presión están por encima de sus valores críticos, lo que le dan propiedades intermedias entre las de un gas y un líquido. Un sistema típico de SFE consiste en una bomba de alta presión que proporciona el fluido y una celda de extracción que contiene a la muestra (Camel, 2001).

En la PLE, el extractante se mantiene en su estado líquido, gracias a la aplicación de temperatura y presión en la celda de extracción. Esta técnica ofrece la posibilidad de llevar a cabo extracciones rápidas, y eficientes debido al uso de elevadas temperaturas, que favorecen la solubilidad de los compuestos en el disolvente. La elevada presión favorece la penetración de los disolventes en la matriz, con lo cual se favorece también la extracción. La PLE ha sido reconocida por la EPA como un método oficial para la extracción de compuestos orgánicos de matrices sólidas (Camel, 2001).

La energía de microondas es una radiación no ionizante (300-300000 MHz) que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos. La MAE utiliza la radiación de microondas como fuente de calor para la mezcla muestra-disolvente. Debido a los efectos de la radiación de microondas en la materia, el calentamiento con microondas es instantáneo y ocurre en el interior de la muestra, proporcionando extracciones muy rápidas. Diferentes investigaciones han concluido que la radiación de microondas no provoca la degradación de los compuestos extraídos, a menos que se alcancen temperaturas demasiado altas en el recipiente. La elección de los disolventes es de vital importancia, el disolvente o la mezcla de disolventes elegidos deben absorber las microondas sin provocar un excesivo calentamiento para evitar la degradación de la muestra.

Otra ventaja que proporcionan estas nuevas técnicas de extracción es que son compatibles con el uso de materiales adsorbentes empleados en técnicas de enriquecimiento altamente sensibles como la micro extracción en fase sólida (SPME, *solid phase micro extraction*) y la extracción por adsorción en barras agitadoras (SBSE, *Stir bar sorptive extraction*) (Álvarez-Avilés y cols., 2007).

Teniendo en cuenta la experiencia previa del grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña en el tratamiento de muestras de particulado atmosférico (Piñeiro-Iglesias, 2002) y la disponibilidad de equipos del grupo de investigación, en el trabajo que aquí se presenta de entre todas las técnicas de extracción mencionadas, se realizan pruebas de extracción en ultrasonidos y con MAE. Se realizan experiencias de extracción con diferentes mezclas de disolventes, teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos en las que se analizan una amplia variedad de compuestos orgánicos en particulado atmosférico (Bin Abas y cols., 2004; Gogou y cols., 1998; Guo y cols., 2003; Harrad y cols., 2003; Jaffe y cols., 2006; Pashynska y cols., 2002; Piñeiro-Iglesias y cols., 2003).

Para la extracción MAE se utiliza un microondas ETHOS SEL de Milestone (Figura III.1), que permite controlar la temperatura en el interior de los reactores cerrados. Se utiliza una primera etapa que eleva la temperatura de la mezcla de disolventes desde 20°C hasta 105°C, en un tiempo de 5 minutos, posteriormente en la segunda etapa se mantiene la temperatura constante durante 10 minutos. Finalmente se deja una etapa de enfriamiento de 15 minutos antes de sacar los reactores del horno microondas. La potencia máxima de trabajo del microondas se selecciona a 750W durante todo el proceso, siendo la temperatura de los reactores la variable de control (figura III.2).



Figura III.1. Microondas ETHOS SEL de Milestone y baño de ultrasonidos BRANSON

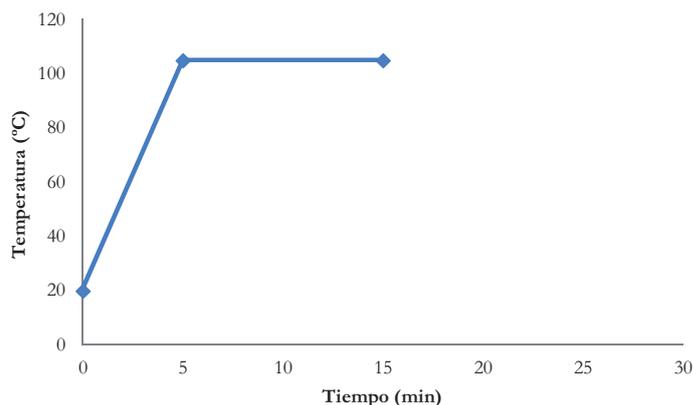


Figura III.2. Programa de temperatura de extracción en el Microondas

Para las extracciones en ultrasonidos se utiliza un baño de ultrasonidos BRANSON 3200, y la extracción se realiza a temperatura ambiente en dos extracciones sucesivas de 15 minutos cada una de ellas.

Para la evaluación de la recuperación de la etapa de extracción de los analitos de la matriz no solamente influye la volatilidad de los compuestos de interés en el proceso de extracción, sino otras muchas propiedades como polaridad de los analitos y la de los disolventes de extracción, fenómenos de adsorción de los analitos a la matriz o al recipiente contenedor de la muestra, descomposición de los analitos durante el proceso, etc. Por todo esto para evaluar el rendimiento de la etapa de extracción se realizan los ensayos de recuperación analítica sobre filtros sobrecargados con disoluciones patrón de todas las familias de compuestos implicadas en el estudio (n-alcanos, HAP, n-alcoholes y ácidos n-alcanoicos) a un nivel de concentración similar a los que se espera obtener en las muestras. Las pruebas de recuperación se realizan por triplicado. La sobrecarga se hace individualmente para cada familia de compuestos, puesto que no se pretende evaluar en este apartado la eficacia de la posterior etapa de purificación y fraccionamiento. Además se analizan blancos de filtros y de filtros sobrecargados con n-alcanos, con HAP, con n-alcoholes y con ácidos n-alcanoicos.

Para la evaluación del proceso de extracción independientemente del resto de etapas del proceso analítico global es necesario realizar blancos de filtros y la sobrecarga por separado de los filtros con cada una de las familias de compuestos estudiados, puesto que sin una etapa de purificación y fraccionamiento posterior a la extracción es más complicado el análisis de los mismos.

Después del proceso de extracción es necesaria una etapa de concentración previa al análisis cromatográfico. Los extractos se llevan a una gota en el rotavapor y posteriormente a sequedad en corriente de N_2 , a un flujo de 60 mL min^{-1} . Finalmente se

redisuelven los extractos evaporados en 1 mL de hexano y se determinan las recuperaciones de la extracción por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama (GC-FID, *Gas Chromatography Flame Ionization Detector*).

Basándonos en información bibliográfica para la extracción de compuestos de un amplio rango de polaridades se hacen pruebas de extracción con diferentes mezclas de disolventes orgánicos (Alves y cols., 2001; Gogou y cols., 1998; Guo y cols., 2003; Pashynska y cols., 2002; Pio y cols., 2001; Piñeiro-Iglesias y cols., 2000; Wang y cols., 2006).

En la tabla III.1 se resumen las recuperaciones obtenidas para la extracción de las diferentes familias de compuestos orgánicos, para las diferentes mezclas de disolventes ensayadas.

Tabla III.1. Recuperación analítica (%) de la etapa de extracción (n=3)

Extracción	Compuestos	Recuperación Promedio(mínimo-máximo)
MAE Hexano:Acetona (1:1)	C ₁₄ -C ₃₄	101 (92,7-116)
	16 HAP	100 (86,9-111)
	C ₁₄ -OH-C ₂₈ -OH	96,5 (85,5-112)
	C _{10:0} -C _{24:0}	103 (83,0-116)
MAE DCM	C ₁₄ -C ₃₄	111 (87,2-117)
	16 HAP	102 (82,5-114)
	C ₁₄ -OH-C ₂₈ -OH	94,7 (83,8-113)
	C _{10:0} -C _{24:0}	63,8* (50,4-88,3)
MAE DCM:MeOH (4:1)	C ₁₄ -C ₃₄	101 (78,2-109)
	16 HAP	95,8 (76,0-104)
	C ₁₄ -OH-C ₂₈ -OH	76,4* (51,2-94,8)
	C _{10:0} -C _{24:0}	20,0* (0-60,5)
Ultrasonidos DCM:MeOH (4:1)	C ₁₄ -C ₃₄	95,7 (76,9-108)
	16 HAP	97,1 (64,7-118)
	C ₁₄ -OH-C ₂₈ -OH	91,5 (82,4-107)
	C _{10:0} -C _{24:0}	105 (88,0-110)
Ultrasonidos DCM:MeOH (2:1)	C ₁₄ -C ₃₄	95,6 (78,3-116)
	16 HAP	100 (76,5-112)
	C ₁₄ -OH-C ₂₈ -OH	97,0 (92,1-107)
	C _{10:0} -C _{24:0}	99,1 (88,9-118)

* La extracción MAE con DCM y con DCM:MeOH (4:1) no es capaz de extraer satisfactoriamente los compuestos más polares.

La mezcla hexano:acetona ofrece buenas recuperaciones para todas las familias de compuestos estudiadas. Se observan bajas recuperaciones en microondas para los compuestos más polares, sobre todo los ácidos alcanoicos y para las mezclas DCM y DCM:MeOH.

Por otra parte la utilización de la mezcla DCM:MeOH, con sus diferentes proporciones ofrece buenas recuperaciones para todas las familias de compuestos orgánicos estudiadas cuando la extracción se hace en ultrasonidos.

La extracción en ultrasonidos presenta buenas recuperaciones para las mezclas de disolventes que se han utilizado. Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente la extracción MAE presenta gran número de ventajas frente a la extracción en ultrasonidos.

El uso de la mezcla hexano-acetona (1:1) como mezcla de extracción parece ser adecuado, tanto por su menor toxicidad, como por su mayor volatilidad. Esto permitirá que en las posteriores etapas de purificación y fraccionamiento de los extractos, se consiga una más rápida evaporación del disolvente, reduciendo así la manipulación de las muestras, aumentando así la robustez del método.

A continuación en más detalle se muestran en la tabla III.2 las recuperaciones obtenidas para la etapa de extracción de cada uno de los compuestos individuales de n-alcenos, HAP, n-alcenoles y ácidos n-alcenoicos incluidos en las disoluciones patrón sometidas al análisis de la recuperación de la extracción.

Como puede observarse las recuperaciones son satisfactorias para todos los compuestos estudiados obteniéndose valores entre 92,7 y 116% para los n-alcenos entre C_{14} y C_{34} , entre 86,9 y 111% para los HAP, entre 85,5 y 112% para los n-alcenoles desde C_{14} -OH hasta C_{26} -OH y entre 86,3 y 114% para los ácidos n-alcenoicos desde $C_{10:0}$ hasta $C_{24:0}$. Como es de esperar las peores recuperaciones se obtienen para los compuestos de mayor volatilidad, puesto que después de la etapa de extracción se realiza un proceso de concentración de la muestra para su determinación instrumental.

Tabla III.2. Recuperación de la etapa de extracción MAE con 15 mL de una mezcla hexano:acetona (1:1) (n=3)

Comp	n-alcános			HAP			n-alcános			Ácidos n-alcánosicos		
	% Rec	% CV	Comp	% Rec	% CV	Comp	% Rec	% CV	Comp	% Rec	% CV	Comp
C ₁₀	68,9	10,1	Naph	91,7	4,67	C ₁₄ -OH	99,5	3,71	C _{6:0}	65,4	10,4	
C ₁₁	72,1	5,97	Ace	90,8	2,24	C ₁₅ -OH	99,9	2,79	C _{7:0}	72,8	6,47	
C ₁₂	83,5	2,24	Acy	99,2	3,28	C ₁₇ -OH	85,5	2,79	C _{8:0}	77,7	4,18	
C ₁₃	119	0,87	Fl	86,9	3,41	C ₁₈ -OH	112	3,03	C _{9:0}	75,9	5,78	
C ₁₄	105	4,08	Phen	93,8	1,75	C ₂₀ -OH	87,4	3,46	C _{10:0}	88,4	2,78	
C ₁₅	103	1,01	Ant	99,4	2,01	C ₂₂ -OH	95,5	2,70	C _{11:0}	88,9	4,35	
C ₁₆	108	1,85	Ft	98,8	3,29	C ₂₆ -OH	96,0	3,39	C _{12:0}	83,0	2,22	
C ₁₇	100	1,49	Pyr	102	1,42				C _{13:0}	92,5	0,69	
Pristano	102	1,92	BaA	99,5	2,96				C _{14:0}	84,1	1,51	
C ₁₈	107	0,31	Chry	96,3	1,83				C _{15:0}	83,1	3,81	
Fitano	101	5,46	BbFt	107	0,59				C _{16:0}	76,3	6,29	
C ₁₉	116	0,37	BkFt	97,3	1,46				C _{17:0}	101	2,80	
C ₂₀	102	2,13	BaP	111	2,17				C _{18:0}	90,4	3,44	
C ₂₂	110	1,07	DBahA	101	2,07				C _{18:1}	99,6	3,51	
C ₂₄	103	0,80	IP	88,5	2,15				C _{18:2}	102	3,71	
C ₂₆	92,8	0,24	BghiP	111	1,93				C _{19:0}	116	1,57	
C ₂₈	99,0	0,07							C _{20:0}	107	4,40	
C ₃₀	92,7	0,28							C _{21:0}	108	4,63	
C ₃₂	112	1,74							C _{22:0}	114	1,25	
C ₃₄	112	1,28							C _{23:0}	112	1,87	
Promedio	101	2,16	Promedio	98,4	2,33	Promedio	96,5	3,12	Promedio	93,1	3,96	

5. PURIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO

El análisis de muestras complejas con frecuencia no puede llevarse a cabo directamente por cromatografía de gases. Compuestos interferentes como agua y compuestos inorgánicos o compuestos no volátiles deben ser eliminados de la muestra antes de su análisis por cromatografía de gases.

Como ya se ha comentado, este trabajo forma parte de una investigación que se lleva a cabo en el grupo de investigación en un afán de caracterizar de una manera exhaustiva la fracción orgánica de la materia particulada presente en la atmósfera. El objetivo es en primer lugar extraer los compuestos de la muestra y seguidamente purificar el extracto para obtener el mayor número de fracciones independientes, libres de interferencias y en las que se separen diversos grupos de compuestos orgánicos: n-alcenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), n-alcenoles y ácidos n-alcenoicos. Todo ello refleja la complejidad en la puesta a punto de un método multirresiduo, en el que hay que garantizar que la recuperación analítica es válida para cada uno de las familias de analitos de interés.

La determinación tanto de n-alcenoles como de ácidos n-alcenoicos requiere normalmente una etapa de derivatización previa. Cuando se hace la determinación de los n-alcenoles y de los ácidos n-alcenoicos en las muestras, con una etapa de derivatización del extracto orgánico previa al análisis, diversos autores señalan la aparición de subproductos en la reacción de formación de los derivados (Little, 1999). Además se podrían provocar pérdidas o efectos sobre otros grupos de compuestos que pueden ser de interés, ya que las derivatizaciones normalmente llevan asociadas un proceso de calentamiento para favorecer el avance de la reacción pudiendo producirse pérdidas de compuestos volátiles que no necesitan un proceso de derivatización previo a su determinación cromatográfica. Por ello se plantea la purificación de la muestra y el fraccionamiento de los analitos de interés en una etapa previa a la derivatización, estando así los n-alcenoles y los ácidos n-alcenoicos en su forma libre.

Los adsorbentes más comúnmente empleados para la purificación de este tipo muestras son el gel de sílice y la alúmina (Azebedo y cols., 1999; Bin Abas y cols., 2004; Bozlaker y cols., 2008; Cheng y cols., 2006; Falkovich y cols., 2001; Gogou y cols., 1998; Harrad y cols., 2003; Piñeiro-Iglesias, 2002; Stephanou y cols., 1993; Wang y cols., 2006; Zheng y cols., 2000). Los adsorbentes utilizados se lavan previamente en Soxhlet con una mezcla diclorometano/metanol (2:1) durante 12 horas y una vez secos se activan: el gel de sílice a 130°C y la alúmina a 350°C durante 12 horas. A continuación se guardan en el desecador. Previo a su uso, se desactivan con un 5% en peso de agua cada uno de ellos.

Los ensayos de fraccionamiento se hacen por triplicado con disoluciones patrón de n-alcános, de HAP, de n-alcános y de ácidos n-alcános de concentración aproximadamente $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, junto con los blancos de procedimiento. Una vez obtenidos los eluatos se llevan a sequedad, para su posterior redisolución en un volumen conocido y para la determinación en las condiciones que se indicarán en el apartado de la determinación cromatográfica.

Los ensayos de la recuperación del proceso de purificación se realizan en columnas de vidrio cargadas con 1 g de gel de sílice, 1 g de alúmina y 0,5 g de sulfato sódico; sin embargo solamente se consigue recuperar cuantitativamente n-alcános, HAP y n-alcános. Ofrecen muy bajas recuperaciones para los ácidos n-alcános, la familia de compuestos más polares de todos los analizados. Esto es debido a que la alúmina, un adsorbente muy polar con centros $-\text{OH}$ activos, puede interactuar con el grupo funcional de los ácidos de manera irreversible. A pesar de que algún autor (Bin Abas y cols., 2004) la ha utilizado como adsorbente en el fraccionamiento de los ácidos n-alcános libres.

Por todo ello se decide eliminar la alúmina de la columna de purificación y se realizan los ensayos de fraccionamiento con columnas de vidrio rellenas con 1,5 g de gel de sílice y 0,5 g de sulfato sódico anhidro.

A continuación, en la tabla III.3 se indican los porcentajes de recuperación obtenidos del fraccionamiento de cada compuesto, junto con los coeficientes de variación obtenidos realizando tres réplicas. Se presentan recuperaciones entre 68,2 y 108% para los n-alcános, entre 60,9 y 123% para los HAP, entre 87,5 y 110% para los n-alcános y un entre 60,8 y 118 % para los ácidos n-alcános. Los compuestos más ligeros presentan recuperaciones más bajas y coeficientes de variación más elevados debido a que antes de la determinación cromatográfica se someten los extractos obtenidos del fraccionamiento a un proceso de concentración. Primero en rotavapor seguido de corriente de N_2 hasta sequedad, durante las cuales se producen las pérdidas no solo del disolvente, sino también de los compuestos con mayores volatilidades.

La mezcla de disolventes de elución que proporciona las recuperaciones más satisfactorias para todas las familias de compuestos consiste en una primera fracción, en la que se recogen los n-alcános, que se eluye con 3 mL de n-hexano; los HAP se eluyen con 10 mL de una mezcla diclorometano/n-hexano (30:70); para la elución de la tercera fracción, en la que se eluyen los n-alcános, se utilizan 7 mL de una mezcla de n-hexano/acetato de etilo (4:1); y por último los ácidos n-alcános se eluyen con 10 mL de una mezcla de acetato de etilo/metanol (3:1).

Tabla III.3. Recuperación de la etapa de fraccionamiento (n= 3)

Comp	n-alcános			HAP			n-alcános			Ácidos n-alcánosicos		
	% Rec	% CV	Comp	% Rec	% CV	Comp	% Rec	% CV	Comp	% Rec	% CV	
C ₁₀	68,2	12,1	Naph	60,9	16,6	C ₁₄ -OH	90,6	4,12	C _{6:0}	60,8	12,3	
C ₁₁	72,4	8,42	Ace	85,2	7,04	C ₁₅ -OH	87,5	3,24	C _{7:0}	72,1	10,6	
C ₁₂	75,0	7,01	Acy	78,9	4,31	C ₁₇ -OH	89,2	5,81	C _{8:0}	74,9	13,8	
C ₁₃	80,7	4,31	Fl	89,1	2,34	C ₁₈ -OH	97,0	5,84	C _{9:0}	85,6	10,1	
C ₁₄	107	4,03	Phen	121	2,26	C ₂₀ -OH	94,6	4,28	C _{10:0}	101	9,37	
C ₁₅	100	4,19	Ant	123	1,94	C ₂₂ -OH	103	4,54	C _{11:0}	67,5	5,52	
C ₁₆	121	3,80	Ft	98,0	2,56	C ₂₆ -OH	110	5,17	C _{12:0}	80,5	3,94	
C ₁₇	97,9	2,21	Pyr	98,9	3,34				C _{13:0}	82,1	4,18	
Pristano	91,4	1,14	BaA	101	2,55				C _{14:0}	92,2	0,21	
C ₁₈	108	3,62	Chry	110	2,47				C _{15:0}	99,9	0,37	
Fitano	93,8	7,90	BbFt	109	2,78				C _{16:0}	115	0,15	
C ₁₉	93,3	2,50	BkFt	102	2,67				C _{17:0}	103	0,59	
C ₂₀	106	2,17	BaP	108	2,61				C _{18:0}	118	0,12	
C ₂₂	95,3	1,44	DahA	107	2,43				C _{18:1}	102	0,31	
C ₂₄	97,9	4,92	IP	107	3,31				C _{18:2}	98,8	0,47	
C ₂₆	96,7	0,38	BghiP	117	2,20				C _{19:0}	103	0,22	
C ₂₈	95,7	3,21							C _{20:0}	106	1,69	
C ₃₀	95,4	2,60							C _{21:0}	106	0,33	
C ₃₂	92,5	2,57							C _{22:0}	106	0,12	
C ₃₄	93,0	3,40							C _{23:0}	104	0,43	
Promedio	94,1	4,10	Promedio	101	3,83	Promedio	96,0	4,71	Promedio	95,2	3,64	

6. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN

El empleo de las técnicas cromatográficas ha tenido un gran impacto en los procedimientos de análisis en áreas como la química y bioquímica, farmacia, toxicología, genética, ciencias clínicas, forenses, ambientales y en otros muchos ámbitos. Desgraciadamente no todos los compuestos que requieren ser analizados pueden ser sometidos a una determinación directa por cromatografía, por lo que se han desarrollado metodologías que permitan su análisis de un modo más sencillo a través de la formación previa de derivados químicos.

Actualmente existe una amplia variedad de reacciones para la preparación de derivados de compuestos que no pueden ser analizados directamente por cromatografía de gases. Sin embargo, no suele ser sencillo elegir el tipo de derivado más adecuado de los muchos métodos existentes. La selección de un determinado método de derivatización depende de varios factores, como la estabilidad química de los compuestos formados o la sensibilidad analítica requerida (Blau y Halket, 1993). También se tienen en cuenta otros factores como la dificultad de su preparación, la manipulación requerida de la muestra o el tiempo necesario para obtener los productos de la reacción.

Una de las condiciones indispensables para el análisis por cromatografía de gases es la necesidad de que las muestras posean la suficiente volatilidad como para ser transportadas por la fase móvil hasta el detector. Si a esto unimos la necesidad de utilizar en ocasiones temperaturas muy elevadas, con graves consecuencias para las moléculas inestables o termolábiles, resulta sencillo comprender el extraordinario interés que para la investigación o el trabajo rutinario puede tener la posibilidad de formación de derivados más volátiles, estables, etc.

La cromatografía de gases es el principal método elegido para el análisis de ácidos grasos de alto peso molecular, debido a su rapidez, alta resolución y sensibilidad. Los ácidos grasos de cadena larga, debido a su baja volatilidad, requieren una etapa de derivatización para su análisis por cromatografía (Wu y Lee, 2006).

Químicamente, la polaridad de los n-alcoholes y de los ácidos n-alcanoicos es elevada, lo que hace que su análisis directo por cromatografía de gases requiera el empleo de columnas específicas de elevada polaridad. Otra alternativa es el empleo de columnas capilares de uso más generalizado como las de base dimetilpolisiloxano, pero que requerirían una reacción previa de derivatización del grupo polar, para conseguir un compuesto de menor polaridad que sí pueda determinarse en columnas cromatográficas apolares (Cheng y Li, 2005).

Además con la derivatización de estos compuestos se consigue un aumento en la intensidad de la señal que proporciona el detector FID, así como una disminución en las temperaturas de ebullición de los derivados de los compuestos menos volátiles; con lo que el análisis cromatográfico se hace más sencillo debido a que aumenta la separación de las señales cromatográficas, lo que conlleva una mayor resolución.

Una limitación es que la derivatización química normalmente es un proceso que requiere tiempo y cuyas condiciones de reacción deben estar perfectamente controladas para que no afecte a la repetibilidad de los análisis. También hay que tener en cuenta que los residuos de los reactivos de la derivatización en la muestra pueden interferir con el análisis y complicar la identificación de compuestos desconocidos (Anttila y cols., 2005).

Algunos grupos funcionales como aldehidos, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y fenoles bajo ciertas condiciones forman derivados inesperados con la adición de los agentes derivatizantes. Incluso los agentes derivatizantes pueden reaccionar consigo mismo, con reactivos inorgánicos, otros reactivos orgánicos o disolventes orgánicos para dar subproductos indeseados.

Se puede encontrar una amplia variedad de condiciones de derivatización que han sido empleadas para la derivatización de muestras, dependiendo de la clase de compuestos a determinar y de la matriz. Existe un gran número de referencias en las que se discuten los factores a considerar en la optimización de los parámetros de la derivatización que incluyen mecanismos de reacción, elección de disolventes, elección de reactivos, catalizadores, temperaturas y tiempos de reacción, etc. (Little, 1999).

De entre los compuestos de interés en esta tesis, se abordará la derivatización de los alcoholes y de los ácidos n-alcanoicos, puesto que debido a su elevada polaridad no se pueden analizar directamente con el empleo de una columna apolar de uso común. Reacciones típicas para la derivatización de los alcoholes son sililación, acilación, benzilación, alquilación, oxidación, dansilación, reacción con Dis-Cl (2-*p*-clorosulfonil-3-fenilindona), reacción con FDNB (1-fluoro-2,4-dinitrobenzoceno), reacción con NBD-Cl (4-cloro-7-nitrobenzo-2-oxo-1,3-diazol) y formación de pares iónicos. Mientras que para los ácidos n-alcanoicos los procesos más comunes para su derivatización son: esterificación (tanto alquilación como arilación), sililación, reducción, decarboxilación, ciclación y formación de pares iónicos.

La esterificación es una de las reacciones químicas más comúnmente empleadas para la derivatización de ácidos carboxílicos. Los ácidos n-alcanoicos son suficientemente volátiles para ser separados directamente por cromatografía de gases. Sin embargo, la adsorción en ciertas partes del cromatógrafo como por ejemplo el *liner* puede provocar

frentes o colas en los picos cromatográficos. Por esto es recomendable esterificar los ácidos para su análisis por cromatografía de gases. Con la esterificación se consigue convertir compuestos relativamente poco volátiles y polares en especies con mejores características para su análisis por cromatografía.

Algunos ésteres se pueden preparar sin necesidad de añadir catalizador; sin embargo, en general, los ácidos carboxílicos no son reactivos solamente con la presencia del alcohol. Normalmente, los ácidos carboxílicos pueden ser esterificados mediante catálisis electrofílica con la presencia de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Además también se pueden utilizar otros catalizadores como ácido dicloroacético, ácido trifluoroacético, ácido benzenosulfónico, ácido polifosfórico, ácido toluensulfónico, etc. (Blau y Halket, 1993).

Normalmente en procedimientos analíticos que requieren un proceso de esterificación es una buena solución empleando un catalizador volátil, como el ácido clorhídrico o el cloruro de tionil, los cuales pueden ser eliminados con el exceso de reactivos. Otros catalizadores, como el ácido sulfúrico, no son recomendables puesto que casi siempre requieren la extracción de los ésteres a un disolvente apolar.

El estudio del método de derivatización se ha desarrollado para la determinación de 19 ácidos n-alcanoicos ($C_{6:0}$ a $C_{24:0}$) y de 7 n-alcoholes (entre el C_{14} -OH y el C_{26} -OH) por cromatografía de gases con columna apolar y detección de ionización de llama. Las experiencias se realizan con dos de los agentes derivatizantes de uso más extendido para este fin. Los reactivos seleccionados son el trifluoruro de boro en metanol ($BF_3/MeOH$) y el N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA). Con el primero se forman los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos y con el segundo los trimetilsilil derivados tanto de los n-alcoholes como de los ácidos n-alcanoicos. Es importante mencionar que para la derivatización de los alcoholes solamente es válido el empleo de BSTFA.

Los parámetros que se tienen en cuenta para la desarrollo del método de derivatización son el tipo y la cantidad de agente derivatizante, el tiempo de reacción y la temperatura de derivatización. Todas las experiencias se realizan por triplicado.

Antes de comenzar con la optimización de las derivatizaciones se comprobó que todas las pruebas de derivatización, siguiendo las especificaciones tanto de los suministradores de los agentes derivatizantes como los procedimientos indicados por otros autores para la derivatización de compuestos similares a los que aquí se tratan, producen compuestos interferentes en la disolución final.

En la figura III.3 se muestra un cromatograma correspondiente a un blanco de derivatización con BF_3/MeOH , en él se aprecia la presencia de compuestos interferentes en elevada proporción que coinciden por los tiempos de retención y podrían ser los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos metilados $\text{C}_{16:0}$ y $\text{C}_{18:0}$.

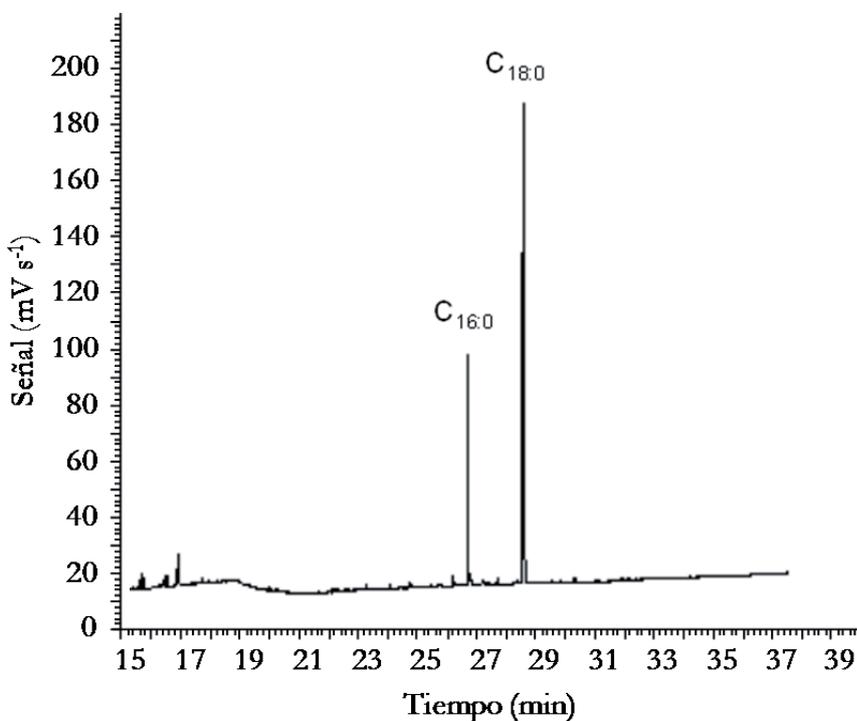


Figura III.3. Cromatograma CG-FID correspondiente a las pruebas iniciales de blanco de derivatización con BF_3/MeOH (10%)

Se confirma en un cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas (GC-MS, Gas Chromatography-Mass Spectrometry) que los espectros de masas de los compuestos que aparecen coinciden con los ésteres metílicos de $\text{C}_{16:0}$ y $\text{C}_{18:0}$ (figura III.4). Este mismo problema de contaminación para los derivados metilados de los ácidos $\text{C}_{16:0}$ y $\text{C}_{18:0}$ junto con el derivado del ácido $\text{C}_{14:0}$ aparece referenciado por Gogou y cols. (1998) para la derivatización de ácidos alcanoicos en aerosoles, sedimentos marinos y en agua (Campo y cols., 2006), empleando como agente derivatizante de dichos ácidos BF_3 en metanol.

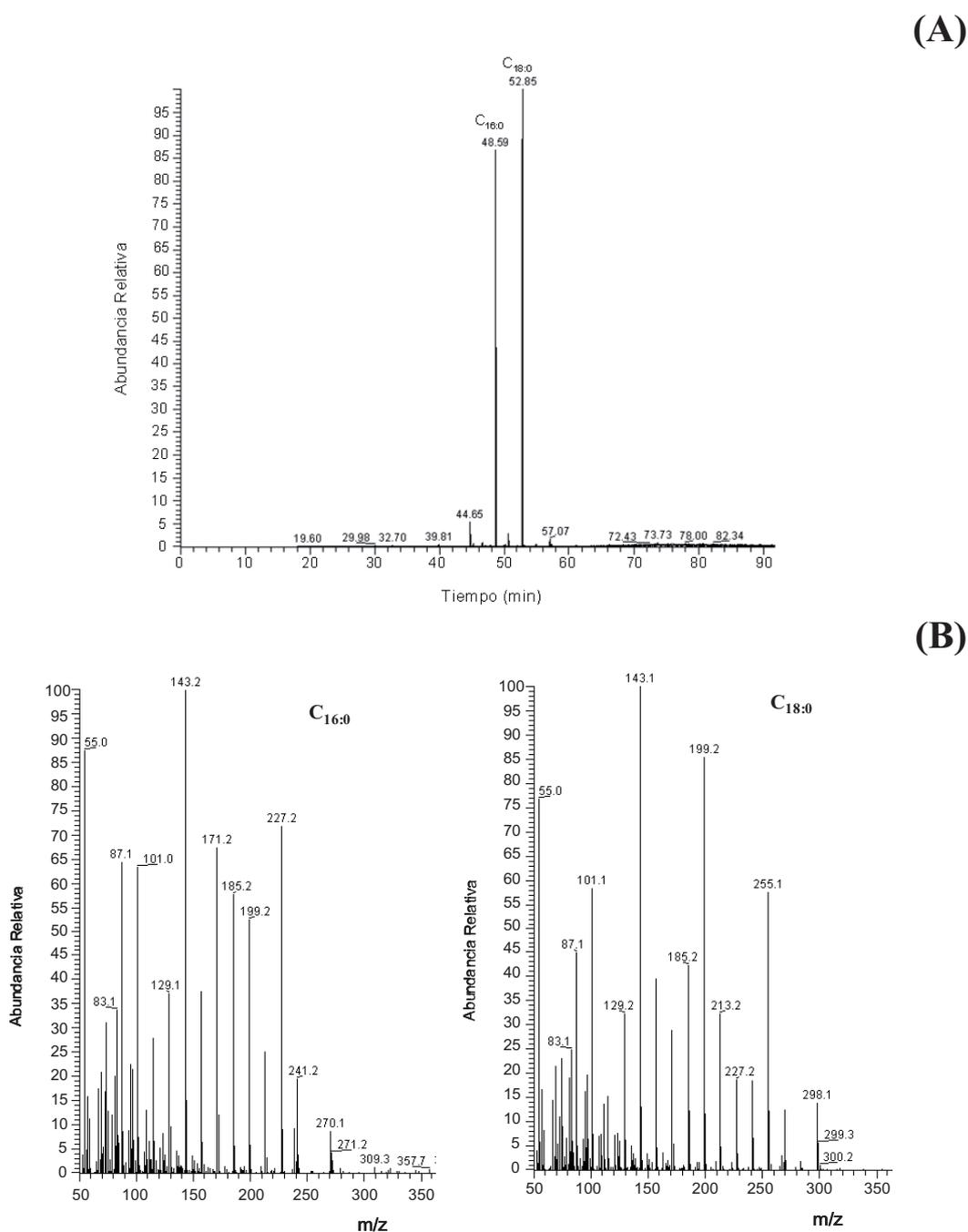


Figura III.4. (A) Cromatograma CG-MS ($m/z=143$) de un blanco de derivatización con $BF_3/MeOH$ (10%); (B) Espectros de masas de las interferencias encontradas

Se comprueba que la utilización de material de plástico, como las puntas de las micropipetas con disolventes orgánicos produce la presencia de estos compuestos interferentes, para solventar este problema se sustituyen las micropipetas por el uso de microjeringas de vidrio.

Para conseguir un blanco de derivatización adecuado se somete el material a un protocolo de limpieza más exhaustivo y drástico y que se detalla a continuación. El material de vidrio primero se sumerge en acetona PANREAC y se introduce en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, el segundo lavado es con hexano MERCK para cromatografía de gases durante otros 30 minutos en el baño de ultrasonidos. A continuación se seca el material en la estufa a 100°C durante 1 hora, después se envuelve en papel de aluminio y se deja en la mufla a 500°C durante 6 horas. Una vez limpio se guarda envuelto en el papel de aluminio hasta su utilización. Este procedimiento es aplicable a matraces de fondo redondo, embudos, tapones, matraces erlenmeyer, viales para inyección en cromatografía de gases, etc.

Las jeringas de vidrio se lavan varias veces con acetona de calidad para análisis de residuos en un baño de ultrasonidos y después se enjuagan con hexano MERCK para cromatografía de gases. Se dejan secar y antes de usarlas se enjuagan con el disolvente que se va utilizar.

Las pipetas pasteur de vidrio se lavan en mezcla crómica, preparada como se indica en el apartado de reactivos de este capítulo; dejándolas totalmente sumergidas en la mezcla durante toda la noche, después se enjuagan con agua destilada para eliminar la mezcla crómica y se llevan al baño de ultrasonidos durante 15 minutos con agua milli-Q. Transcurridos los 15 minutos se vuelven a enjuagar con agua ultrapura y se llevan durante otros 15 minutos al baño de ultrasonidos (esta última etapa se repite dos veces). A continuación se secan a 300°C durante 4 horas envueltas en papel de aluminio en la mufla. Las pipetas se conservan envueltas en el papel de aluminio hasta su utilización.

El material volumétrico también se lava sumergiéndolo en mezcla crómica durante toda la noche, luego se enjuaga con agua destilada varias veces y se seca a temperatura ambiente. Una vez seco se guarda envuelto en papel de aluminio hasta el momento de su utilización. Antes de usarlo se enjuaga con el disolvente que se utilice posteriormente. Este protocolo se aplica a matraces aforados, pipetas graduadas, probetas, etc.

Después de someter todo el material a este lavado y con la utilización de las jeringas de vidrio, se realiza de nuevo un blanco de derivatización comprobando que las señales interferentes desaparecen (figura III.5).

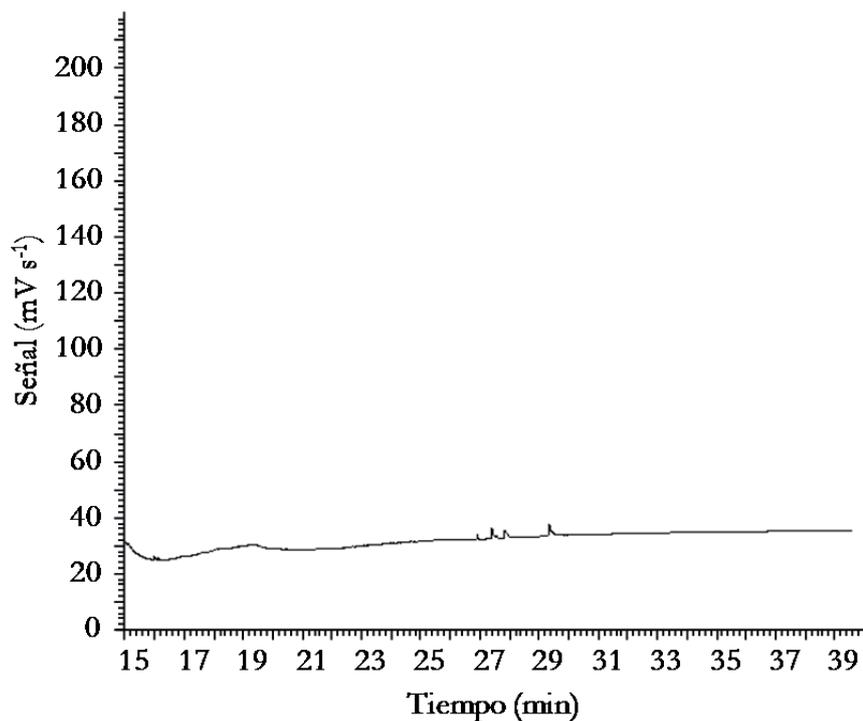


Figura III.5. Cromatograma GC-FID correspondiente a un blanco de derivatización con BF_3/MeOH (10%) con la utilización de jeringas de vidrio y el lavado exhaustivo del material

Algo similar a lo que ocurre con la derivatización con BF_3/MeOH sucede al realizar la derivatización con BSTFA, donde los compuestos que se muestran como interferentes del proceso de derivatización son trimetilsilil derivados de los ácidos $\text{C}_{16:0}$ y $\text{C}_{18:0}$. En las figuras III.6 y III.7 se presentan los cromatogramas de un blanco de derivatización antes y después respectivamente del uso de material de plástico y de la limpieza exhaustiva del material.

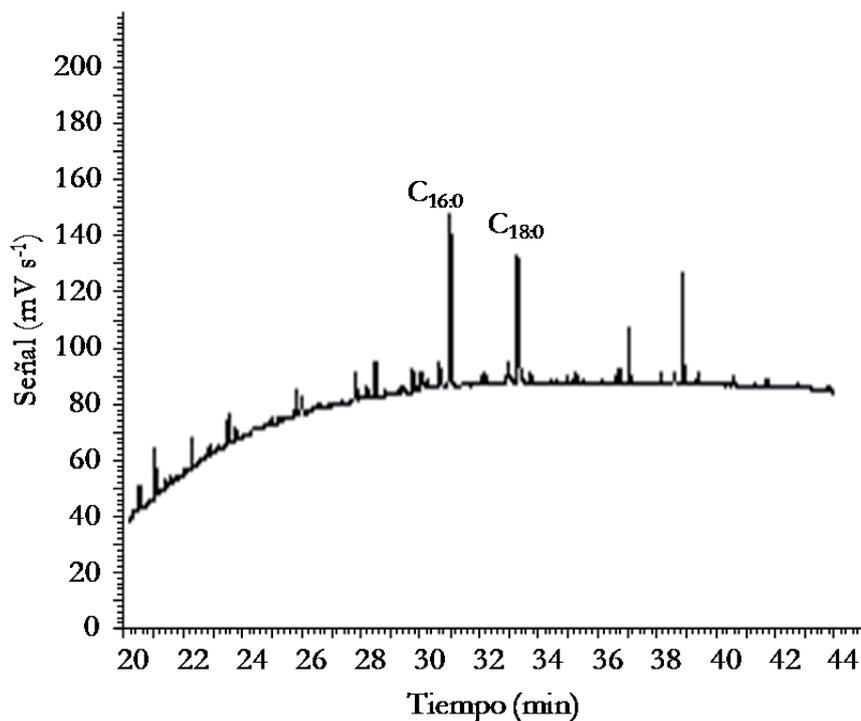


Figura III.6. Cromatograma GC-FID correspondiente a un blanco de derivatización con BSTFA empleando condiciones iniciales

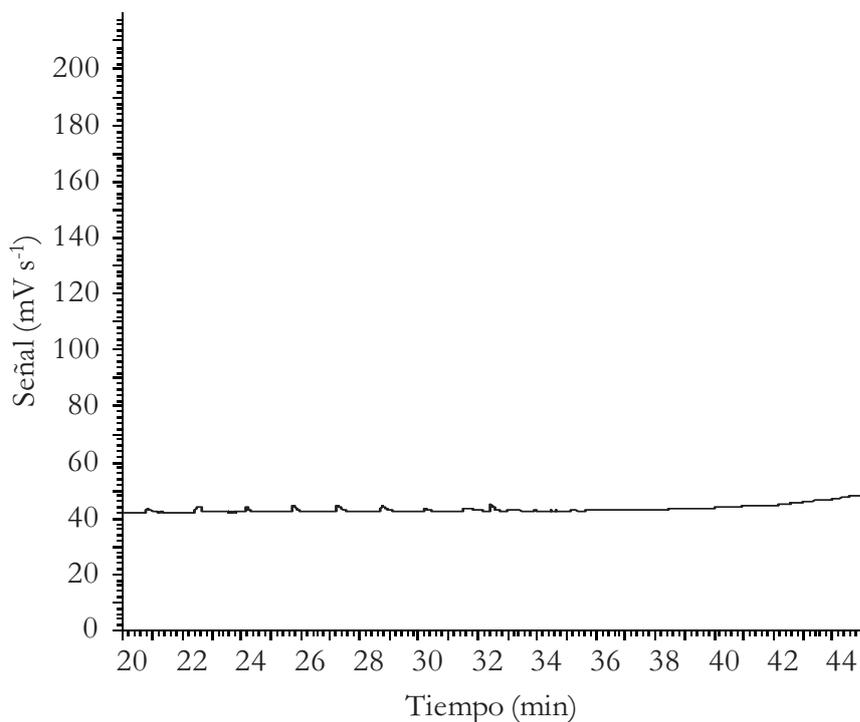


Figura III.7. Cromatograma GC-FID correspondiente a un blanco de derivatización con BSTFA empleando microjeringas de vidrio y después de someter el material empleado al protocolo de limpieza descrito

6.1. Derivatización con BF₃/MeOH

Mecanismo de reacción

Para determinadas sustancias orgánicas que contienen un hidrógeno reactivo, como por ejemplo ácidos carboxílicos, alcoholes, tioles, aminas, amidas, etc., se puede conseguir fácilmente la sustitución de ese hidrógeno por un grupo alquilo con un agente derivatizante. Esta reacción es muy importante en el análisis cromatográfico, puesto que se disminuye la polaridad de los derivados en comparación con la de los reactivos o analitos iniciales.

Un método particularmente útil para preparar ésteres metílicos a partir de ácidos carboxílicos es el uso de trifluoruro de boro en metanol. Cuando el reactivo y la muestra se calientan en un recipiente cerrado durante un corto período de tiempo, los analitos se combinan con el metanol en presencia del ácido catalítico, BF₃. En la reacción, el analito y la molécula de alcohol se combinan con la pérdida de agua (figura III.8). Los derivados pueden ser fácil y rápidamente recuperados cuantitativamente desde el medio de esterificación y analizados por cromatografía de gases.

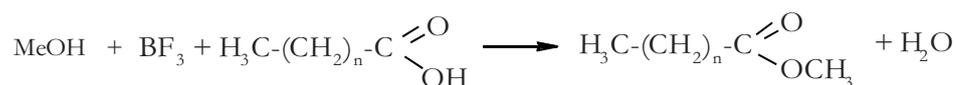


Figura III.8. Esquema de la reacción de derivatización de un ácido n-alcanoico con metanol en presencia de BF₃

Algunos ésteres pueden ser preparados sin la adición de un agente catalítico; sin embargo los ácidos carboxílicos, como ya se ha mencionado anteriormente, son inertes al ataque de los alcoholes sin la presencia de un catalizador, pero pueden ser esterificados por catálisis electrofílica en presencia de trazas de ácido sulfúrico concentrado, ácido clorhídrico, ácido dicloroacético, ácido trifluoroacético, trifluoruro de boro, etc.

Las condiciones de esterificación son relativamente suaves, y el trifluoruro de boro puede ser usado para una mayor variedad de ácidos carboxílicos de lo que son capaces otros reactivos. Si el ácido posee otros grupos funcionales, como OH, NH₂, C=O, deben emplearse reactivos adicionales para permitir la formación de complejos. La esterificación puede conseguirse por reflujo del ácido durante pocos minutos con trifluoruro o tricloruro de boro en metanol u otro alcohol alifático (Blau y Halket, 1993; Nollet, 2000; Orata, 2012).

Tipo y cantidad de agente derivatizante

En este trabajo, el procedimiento de derivatización inicial, con pequeñas modificaciones, es el recomendado por SUPELCO (Sigma-Aldrich, 1998) en la nota de aplicación del propio reactivo BF_3 , y que se resume a continuación: A una cantidad de entre 1 y 25 mg de ácido se le añaden 2 mL de BF_3/MeOH al 10% v/v, se mantiene a 60°C durante 10 min, se adiciona 1 mL de agua, se añade 1 mL de hexano, se agita y se extrae la fracción orgánica.

Para evaluar la eficacia o rendimiento de la derivatización se compara la respuesta en cromatografía de gases para los derivados así formados con la respuesta obtenida para la inyección directa de disoluciones patrón comerciales de los ésteres metílicos de dichos ácidos, a la misma concentración.

La reacción de derivatización se realiza en viales de vidrio ambar, cerrados, de 5 mL en los que se introduce 1 mL de una disolución de $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ de los ácidos n-alcanoicos a derivatizar en hexano. El disolvente se evapora en corriente de N_2 (flujo: 60 mL min^{-1}), posteriormente se añaden 2 mL de BF_3/MeOH (10% v/v) y el vial se introduce en un baño de ultrasonidos durante 2 minutos para homogeneizar la disolución. Seguidamente se calienta en estufa a $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se sacan los viales de la estufa, se dejan que alcancen temperatura ambiente y se les añade 1 mL de agua milli-Q para detener la reacción.

Para extraer los derivados formados del medio de reacción (ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos) se añaden dos porciones de 1 mL de hexano. Se extraen las fracciones orgánicas, que se hacen pasar por una columna de 0,5 g de sulfato sódico anhidro para eliminar los restos de agua. La eficacia en la derivatización es próxima al $95 \pm 6\%$ ($n = 3$).

A continuación en un intento de disminuir el volumen de agente derivatizante se realizan ensayos de derivatización con 0,5 mL de BF_3/MeOH , observando que los resultados obtenidos son similares a los obtenidos con 2 mL. Finalmente se eligen 0,5 mL de BF_3 puesto que la reacción de esterificación es completa. En ambos casos el agente derivatizante y el catalizador están en exceso.

Se prueban diferentes tipos de mezclas BF_3/MeOH , una de ellas al 10% de y otra al 14%. Los resultados obtenidos, con análisis de patrones por triplicado, indican que, los rendimientos de la reacción de derivatización son similares para los dos reactivos, próximos al 100%.

Tiempo de derivatización

Cualquier reacción de derivatización debe tener lugar en el menor tiempo y con el mayor rendimiento posibles y debe ser reproducible, por ello el estudio del tiempo de reacción es vital puesto que podría reducirse en gran medida el tiempo de análisis.

En el método inicial indicado por SUPELCO, se especifica que la reacción tiene lugar entre los 5 y 10 minutos, a 60°C. Por ello se realizan los ensayos a tres tiempos: 5, 10 y 20 minutos. Un tiempo de 5 minutos es suficiente para conseguir la derivatización completa de los ácidos n-alcanoicos de bajo peso molecular. Sin embargo los ácidos n-alcanoicos de mayor peso molecular, no reaccionan completamente en este tiempo. La derivatización completa de los ácidos de mayor peso molecular se alcanza a los 10 minutos y por lo tanto no tiene sentido prolongar la reacción durante tiempos mayores.

Temperatura de derivatización

Una vez seleccionado el tiempo de derivatización se probó la derivatización a temperatura ambiente (10 minutos) con el propósito de reducir posibles evaporaciones de disolvente o incluso de analitos que interfieran en la posterior cuantificación. Los rendimientos de la reacción para una disolución patrón de 0,25 µg mL⁻¹ de los dos ácidos es del 15 %. Esto indica que la temperatura es un parámetro crítico en la reacción de derivatización, por lo que se usará la temperatura de 60°C. No se ensayan temperaturas superiores por la limitación de la temperatura de ebullición del metanol que es de 64,7°C.

Condiciones finales de derivatización con BF₃/MeOH

Las condiciones finales seleccionadas para la derivatización de los ácidos n-alcanoicos con BF₃/MeOH requieren la utilización de 0,5 mL de agente derivatizante, durante 10 minutos a una temperatura de 60°C.

Se calculan los rendimientos de la reacción de derivatización a dos niveles de concentración: 0,25 y 1 µg mL⁻¹, realizando seis réplicas simultáneamente. Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.4.

Se comprueba que la cantidad de agente derivatizante empleada, incluso a concentraciones de ácidos n-alcanoicos elevadas, es suficiente para la esterificación completa, puesto que el reactivo derivatizante se encuentra en exceso. Los rendimientos de la reacción son muy similares para los dos niveles de concentración estudiados, con un valor medio próximo al 100 % y una desviación inferior al 3 %.

Tabla III.4. Eficacia de la reacción (% recuperación) de derivatización de los ácidos n-alcanoicos con $BF_3/MeOH$ ($n = 6$)

Componente	0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$		1 $\mu\text{g mL}^{-1}$	
	%Recuperación	CV%	%Recuperación	CV%
C _{6:0}	89,5	7,41	93,5	5,05
C _{7:0}	90,5	4,79	91,9	2,14
C _{8:0}	104	2,89	104	1,27
C _{9:0}	91,6	2,64	94,6	0,67
C _{10:0}	105	2,68	100	1,42
C _{11:0}	104	1,91	103	0,74
C _{12:0}	102	0,79	104	1,43
C _{13:0}	104	1,14	105	0,70
C _{14:0}	102	0,93	102	1,25
C _{15:0}	96,9	0,78	98,4	1,75
C _{16:0}	113	1,13	112	1,38
C _{17:0}	90,4	1,23	88,7	1,47
C _{18:0}	109	1,66	108	2,80
C _{19:0}	98,4	1,97	99,1	1,24
C _{20:0}	97,7	1,33	100	1,32
C _{21:0}	100	1,76	103	1,28
C _{22:0}	101	1,58	100	1,27
C _{23:0}	106	1,98	108	1,44
C _{24:0}	89,3	2,96	89,1	3,03
Promedio	99,7	2,19	100	1,67

Las recuperaciones analíticas de la derivatización más bajas se obtiene para los ácidos n-alcanoicos de menor peso molecular, así como la mayor dispersión de los resultados de los análisis. Esto puede ser debido a pérdidas de compuestos por evaporación durante la reacción de derivatización, puesto que, aunque la temperatura de derivatización seleccionada no es muy elevada, los compuestos más volátiles de la serie homóloga pueden verse ligeramente afectados.

6.2. Derivatización con BSTFA

Mecanismo de reacción

La formación de silil derivados de compuestos orgánicos es una de las primeras técnicas empleadas para la derivatización de compuestos de elevada polaridad como los n-alcoholes y los ácidos n-alcanoicos.

De todos los derivados de silicio posibles para llevar a cabo el análisis cromatográfico de moléculas polares ninguno ha sido tan versátil y tan popular como los

trimetilsilil ésteres y éteres. La técnica general es aplicable a todos los compuestos que contengan posiciones con un hidrógeno activo.

La formación de subproductos en reacciones de silil derivados puede conducir a la aparición de múltiples picos para un mismo compuesto o compuestos inesperados en el análisis por cromatografía de gases. Este hecho provoca confusión sobre la concentración de un compuesto o el número de compuestos presentes en la muestra. Este inconveniente puede reducirse si se controlan exhaustivamente las condiciones de derivatización para evitar la formación de estos subproductos (Little, 1999).

Se denomina sililación en su más amplio sentido a todas las reacciones que sigan el siguiente esquema (Figura III.9)

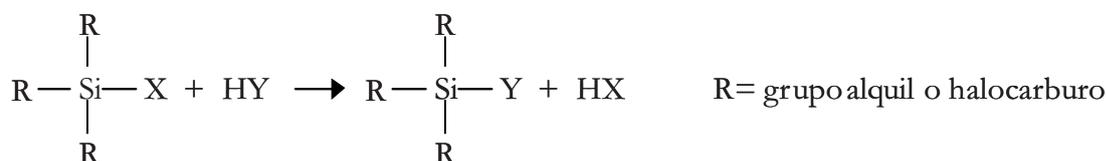


Figura III.9. Esquema de la reacción de sililación

En la sililación se cambia el carácter de la molécula de polar y activa a no polar e inerte. En general va unida con un incremento en la volatilidad y en la estabilidad térmica de los reactivos, lo cual son propiedades muy deseables para el análisis por cromatografía de gases (Blau y Halket, 1993).

Existe un amplio número de reactivos para llevar a cabo la sililación de compuestos orgánicos, por convenio se suele referir a ellos en su forma abreviada. Entre estos reactivos cabe destacar: TMCS (trimetilclorosilano), HMDS (hexametildisilazano), MSTA (N-metil-N-(trimetilsilil)acetamida), MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida), BSA (N,O-bis(trimetilsilil)-acetamida), BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida), TMSIM (N-trimetilsilildietilamina), TTDE (N,N,N',N'-tetrakis-(trimetilsilil)-1,2-diaminoetano), TMSPI (N-trimetilsililpiperidina), TMSPY (N-trimetilsililpirrolidina), TMSM (N-trimetilsililmorfolina), TMSA (N-trimetilsililacetanilada), TMSEA (N-trimetilsilil-p-etoxiacetanilada), etc.

En general se pueden conseguir trimetilsilil derivados de todos los compuestos que contengan un hidrógeno activo. Otros grupos funcionales como cetonas pueden convertirse en enol-TMS éteres, aunque lo mejor es tratar estos grupos por métodos alternativos (Blau y Halket, 1993).

El BSTFA (figura III.10) es un reactivo ampliamente empleado para la derivatización de compuestos con grupos funcionales polares, como pueden ser los

alcoholes y los ácidos carboxílicos (Bin Abas y cols., 2004; Gogou y cols., 1998; Zheng y cols., 1997).

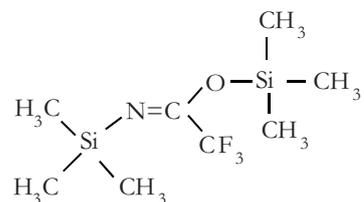


Figura III.10. Fórmula química de BSTFA ($C_8H_{18}F_3NOSi_2$)

En la reacción de sililación, un hidrógeno activo de la molécula de partida se ve reemplazado por un grupo alquilsilil, en este caso por un grupo trimetilsilil (TMS). Comparando los silil derivados con los reactivos de partida, generalmente son más volátiles, menos polares y presentan mayor estabilidad térmica. Los silil derivados se forman por el desplazamiento de protones activos en grupos $-OH$, $-COOH$, $=NH$, $-NH_2$ y $-SH$. El mecanismo general de la reacción de formación del trimetilsilil derivado tanto de un n-alcanol como de un ácido n-alcanoico se muestra en la figura III.11.

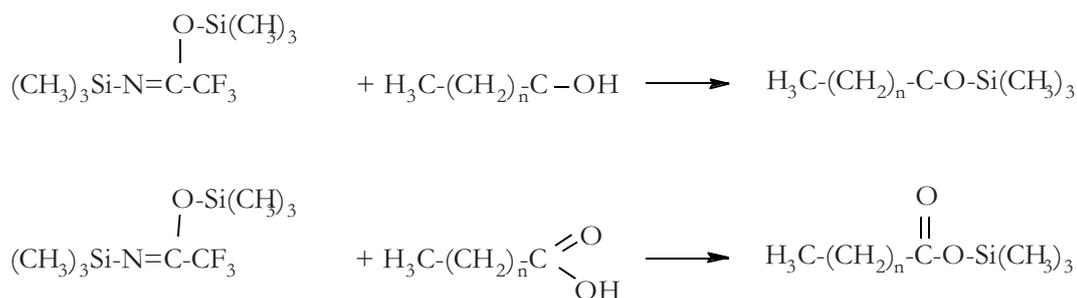


Figura III.11. Esquema de la reacción de derivatización de un ácido n-alcanoico con BSTFA

La reacción se basa en un ataque nucleofílico del átomo de silicio del agente derivatizante al átomo al que se encuentra enlazado el hidrógeno ácido de la molécula reactiva, produciendo un estado de transición bimolecular. El grupo que se desprende del silicio debe poseer un bajo carácter básico y capacidad para estabilizar una carga negativa en el estado de transición, además de una baja tendencia a formar enlaces por retrodonación π (p-d) con el átomo de silicio.

La capacidad de estabilizar la carga negativa en el estado de transición adquiere importancia y explica por qué TMSIM y BSA son los agentes derivatizantes de silicio más potentes, que con sus grupos salientes (imidazol, acetamida) pueden estabilizar una carga parcial negativa por resonancia. Por el contrario como TMCS o HMDS son pobres agentes

derivatizantes que no pueden estabilizar la carga negativa por esta misma vía. La retrodonación entre el grupo saliente y el silicio provocan un fortalecimiento del enlace Si-X, lo que obviamente no favorece la reacción. La basicidad del grupo saliente debe ser menor que la del grupo Y, como la formación del estado de transición es un proceso reversible favorecido cuando X es una base débil. Los grupos salientes de baja basicidad como piperidina hacen más poderosos a los átomos donores de silicio que los más básicos como la morfolina. Los principales agentes derivatizantes para la trimetilsililación pueden colocarse en un orden aproximado según su capacidad del átomo donador de silicio:

TMSIM > BSTFA > BSA > MSTFA > TMSDMA > TMSDEA > MSTA > TMCS (con base) > HMDS

El compuesto de silicio ideal para la reacción de derivatización es aquel que posea un grupo que fácilmente se desprende del silicio en el estado de transición durante la reacción, pero debe poseer suficiente estabilidad química en combinación con el grupo alquilsilil para permitir un tiempo largo de almacenamiento y conservación del agente derivatizante. Como la formación del estado de transición es reversible, la derivatización solamente se producirá si la basicidad del grupo que desprende el silicio es mayor que la basicidad del grupo que se une al silicio.

Los grupos funcionales muestran diferentes órdenes de reactividad frente a diferentes agentes derivatizantes de formación de reactivos. Para un mismo agente derivatizante la facilidad de reacción sigue el siguiente orden: alcoholes > fenoles > ácidos carboxílicos > aminas > amidas; dentro del grupo de los alcoholes el orden de reacción es: primario > secundario > terciario; y para las aminas: primario > secundario. Por esta razón en la optimización de la derivatización solamente se abarcará el estudio para los ácidos n-alcanoicos. De acuerdo con lo dicho anteriormente en las mismas condiciones de derivatización los n-alcoholes deberán reaccionar totalmente.

Los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos son frecuentemente preparados para el análisis por GC, pero quizás sean menos empleados que otros métodos de esterificación convencionales, debido a su gran sensibilidad a la presencia de trazas de agua (Christie, 1993).

La velocidad de reacción de la formación de silil éteres puede verse aumentada con la adición de un ácido o una base catalizadora. Existen muchas sustancias que se han probado con esta finalidad, pero ninguna de ellas se ha utilizado tan ampliamente como el TMCS.

Se pueden encontrar un gran número de referencias sobre agentes catalizadores de las reacción de formación de silil derivados con BSTFA y BSA. Entre los catalizadores más

comúnmente utilizados se incluyen el trimetilclorosilano (TMCS), ácido trifluoroacético, ácido clorhídrico, acetato potásico, piperidina, hidrocloreuro de O-metilhidroxilamina, piridina, ácido oxálico y trimetilbromosilano (Little, 1999).

Después de los alcoholes, los fenoles y los ácidos carboxílicos son los grupos que reaccionan más rápidamente en reacciones de formación de silil derivados. Como consecuencia de esto todos los donores de silicio reaccionarán con esta clase de compuestos. Los silil derivados de estos compuestos son normalmente inestables cuando se eliminan del medio de silicio. BSA, BSTFA y TMSIM se han consolidado como los reactivos más adecuados en este tipo de reacciones, necesitando condiciones suaves de reacción en cortos periodos de tiempo y a temperatura ambiente o en algún caso calentando a temperaturas inferiores a 100°C. En reacciones con grupos ácidos, especialmente los de bajo peso molecular, es el BSTFA el agente derivatizante que puede ofrecer una mejor derivatización, además los productos de la reacción son compuestos más volátiles que los compuestos de partida.

Tipo y cantidad de agente derivatizante

El proceso de derivatización inicial (Sigma-Aldrich, 1996) consiste en añadir en el vial de derivatización en el que se encuentran los ácidos n-alcanoicos 200 µL de BSTFA y 200 µL de hexano. Esta mezcla se introduce en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante dos minutos. Transcurrido este tiempo se llevan los viales de reacción a una estufa a 60°C durante 15 minutos.

En este caso no se han encontrado, disponibles comercialmente, disoluciones patrón de los trimetilsilil derivados ni de los ácidos n-alcanoicos ni de los n-alcoholes objeto de estudio. Por ello no es posible establecer un cálculo de la eficacia de la reacción tal y como se hizo con el BF₃ en metanol, es decir, comparando la señal con la de los patrones comerciales de los ésteres metílicos. Por lo tanto no se podrá calcular la eficiencia de la reacción de derivatización, pero si se pueden establecer comparaciones entre diferentes ensayos para obtener la máxima eficacia posible del proceso de derivatización.

Como la reacción de derivatización de los n-alcoholes necesita condiciones más suaves que la de los ácidos n-alcanoicos se estudiará el efecto de las diferentes variables en la derivatización de los ácidos y luego se aplicará la misma metodología de derivatización a los n-alcoholes.

Se parte de las condiciones de derivatización recomendadas por el suministrador del agente derivatizante. Se observa, que con este método de derivatización se obtienen áreas similares o ligeramente superiores a las encontradas cuando se emplea BF₃ en metanol como agente derivatizante, para los ácidos de menor peso molecular que el C_{16:0}; sin

embargo para los ácidos n-alcanoicos de cadena larga la sensibilidad que ofrece la derivatización con BSTFA es muy baja, observándose una disminución progresiva e importante de la respuesta del cromatógrafo a medida que aumenta el número de átomos de carbono del ácido n-alcanoico.

Se realizan diferentes pruebas de derivatización en las que se varía la relación de agente derivatizante/hexano. Se prueba con las proporciones de 100 μL de BSTFA y 200 μL de hexano y con la relación 50 μL de BSTFA y 200 μL de hexano pretendiendo así disminuir la cantidad de agente derivatizante.

Los resultados obtenidos para el rendimiento de la reacción de derivatización son iguales que los obtenidos con los ensayos anteriores; por eso se utilizarán 50 μL de BSTFA, minimizando así la cantidad de reactivo necesaria, puesto que es suficiente para completar la reacción de derivatización.

Para poder inyectar 25 μL de disolución derivatizada es necesario introducirla en un inserto de 200 μL , puesto que los viales de inyección del cromatógrafo son de 1,5 mL. El uso de estos insertos en ocasiones produce la aparición de impurezas debido al contacto o efecto de los vapores de la disolución con el *septum* de teflón de la tapa de los viales.

Se realizan nuevas experiencias en las que se aumenta todavía más la relación de hexano de la mezcla de reacción para evitar el uso de los insertos y así las impurezas provocadas por el *septum*. En lugar de añadir 200 μL de hexano tras la adición de BSTFA se añaden 950 μL para tener un volumen final de 1 mL y prescindir así de estos insertos en la inyección cromatográfica.

Estas pruebas muestran que se consigue el mismo rendimiento en la reacción de derivatización empleando una proporción de BSTFA-hexano 1:4 que empleando la proporción 1:19 que es la que finalmente se selecciona.

Algunos autores (Saitta y cols., 2002) aconsejan el uso de una mezcla de BSTFA con trimetilclorosilano (TMCS) para mejorar el porcentaje de derivatización de los ácidos n-alcanoicos. El TMCS es un catalizador de uso frecuente en reacciones de derivatización en las que se emplea BSTFA o BSA como agente derivatizante (Little, 1999) y cuya fórmula se indica en la figura III.12.

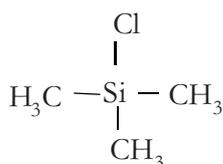


Figura III. 12. Fórmula química de trimetilclorosilano ($\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$)

Para comprobar los efectos que provoca en la derivatización el empleo o no de TMCS como catalizador se realizan dos pruebas con una disolución patrón de $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ de los ácidos n-alcanoicos ($\text{C}_{6:0}$ - $\text{C}_{24:0}$), la primera empleando $50 \mu\text{L}$ de BSTFA y la segunda empleando $50 \mu\text{L}$ de BSTFA-TMCS (99:1). La derivatización se realiza en la estufa a 60°C durante 15 minutos. Se observa que la respuesta es muy similar con o sin catalizador en la derivatización de los ácidos n-alcanoicos de cadena corta (inferiores al $\text{C}_{15:0}$). Sin embargo, a medida que aumenta el número de átomos de carbono de los ácidos los rendimientos de la derivatización con catalizador son significativamente mayores (aproximadamente el doble) que con la derivatización con BSTFA. Los blancos de derivatización son prácticamente iguales para los dos agentes derivatizantes por ello se selecciona como reactivo la mezcla de BSTFA-TMCS.

La piridina es un agente químico que también actúa como catalizador de la reacción de sililación, se comprueba que la adición de tan solo $10 \mu\text{L}$ de piridina al medio de derivatización consigue aumentar la señal de los ácidos n-alcanoicos de mayor peso molecular porcentajes superiores al 20%.

Tiempo de derivatización

Para la selección del tiempo de reacción se realizan experiencias de derivatización a 60°C a diferentes tiempos: 0, 15, 30, 60 y 75 minutos con una disolución patrón de $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ con $50 \mu\text{L}$ de BSTFA-TMCS (99:1).

Se observa un aumento de la respuesta del detector a medida que aumenta el tiempo de derivatización. A partir de los 60 minutos el aumento de señal es prácticamente inapreciable. Un tiempo de reacción superior a los 60 minutos no conduce a la obtención de una mayor señal, ni siquiera para los ácidos n-alcanoicos de cadena larga.

Se selecciona un tiempo de 60 minutos y en estas condiciones la reproducibilidad de la derivatización es satisfactoria, obteniéndose coeficientes de variación inferiores al 2% para todos los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos menores de $\text{C}_{20:0}$.

Temperatura de derivatización

Para la selección de la temperatura óptima de reacción se ensaya la derivatización a temperatura ambiente, a 60°C , 70°C y de 80°C .

La reproducibilidad de los ensayos de derivatización a 80°C (coeficientes de variación superiores al 10% en algunos casos) empeora en relación a la obtenida con los ensayos a 60°C y a 70°C . Esta dispersión de los resultados de derivatización puede ser debida a que la temperatura empleada para producir la reacción de sililación de los ácidos n-alcanoicos es superior a la temperatura de ebullición del hexano, por lo que aunque la

reacción se lleva a cabo en un vial cerrado pueden producirse pérdidas de este disolvente que afectan al resultado de la derivatización.

La derivatización a temperatura ambiente (60 min) en un baño de ultrasonidos, presenta rendimientos de la reacción un 15% inferiores a los obtenidos al llevar a cabo la reacción a 60°C para los ácidos de menor peso molecular, mientras que los ácidos de cadena más larga no se derivatizan.

Por todo lo anterior la temperatura elegida para hacer la derivatización de los ácidos n-alcanoicos es de 70°C ya que ofrece una buena reproducibilidad.

Condiciones finales de derivatización con BSTFA-TMCS

Las condiciones finales seleccionadas para la derivatización con BSTFA-TMCS de los ácidos n-alcanoicos emplearán 50 µL de agente derivatizante y 10 µL de piridina, durante 60 min a 70°C. El material de vidrio ha de someterse a un riguroso y exhaustivo protocolo de limpieza y las disoluciones no pueden entrar en contacto con ningún material de plástico.

7. DETERMINACIÓN CROMATOGRÁFICA

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas para el análisis de compuestos volátiles y semi-volátiles es la cromatografía de gases (Shimmo y cols., 2004).

La determinación de compuestos orgánicos a niveles de traza necesita técnicas de análisis sensibles y selectivas. Las concentraciones de los analitos en los extractos de muestra están en el rango de 0,001-10 µg mL⁻¹ (Prichard y cols., 1996).

La técnica ideal debe permitir la resolución perfecta de todos los compuestos objeto de estudio, un límite de detección muy bajo, reproducibilidad de los tiempos de retención para ayudar en la identificación y constancia de la respuesta para permitir una fácil cuantificación (Piñeiro-Iglesias, 2002).

Antes de los años 50 las técnicas de determinación para el análisis de compuestos orgánicos a nivel traza estaban muy limitadas; se empleaban métodos espectroscópicos clásicos basados en reacciones colorimétricas para identificar y cuantificar los analitos. Estas técnicas daban grandes problemas, pues no conseguían aislar el analito de la matriz y así, los efectos de las interferencias eran muy importantes.

El desarrollo de las técnicas cromatográficas de separación proporcionó un gran avance en los métodos analíticos de determinación. Sus ventajas principales son que permiten separar los compuestos de interés de la matriz de la muestra, los tiempos de retención dan un mayor grado de confianza para identificar los compuestos y la sensibilidad

de la detección aumenta notablemente por la reducción del ruido (Fernández-González, 2003).

La cromatografía de gases es la técnica de elección para el análisis traza de compuestos orgánicos con el continuo progreso y desarrollo de diferentes tipos de detectores, columnas, fases estacionarias y técnicas de inyección. Sin embargo, las desventajas inherentes de esta técnica son que no es aplicable a compuestos termolábiles y los tiempos de análisis pueden ser más largos de lo deseable. Estas deficiencias de la cromatografía de gases se superan con las técnicas de cromatografía de líquidos (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), que normalmente es más rápida que la cromatografía de gases y no presenta ningún problema con analitos termolábiles.

El inyector más utilizado en cromatografía de gases es el inyector *split/splitless*, en el cual la muestra se introduce en un *linner* caliente y una válvula situada a la salida del mismo permite inyectar en dos modos *split* (con división de flujo) o *splitless* (sin división de flujo).

Mediante la técnica de inyección en *split* clásica, la muestra se introduce en una cámara de inyección caliente. Aunque es la técnica más empleada para el análisis de compuestos similares a los que se estudian en este trabajo, algunos estudios muestran que provoca discriminación entre los ácidos con bajos y altos puntos de ebullición, debido a las altas temperaturas de la cámara de inyección. Estos problemas debidos a las elevadas temperaturas de la cámara de inyección se pueden evitar inyectando las muestras en frío mediante la inyección *on-column* o la inyección con temperatura programada (PTV, *Programmed Temperature Vaporizer*) (Eder y cols., 1991).

La inyección de grandes volúmenes es muy utilizada para la determinación de analitos en cantidades traza en cromatografía de gases, especialmente con la finalidad de mejorar los límites de detección (Vecera y cols., 2005). Las técnicas de inyección de grandes volúmenes hacen posible incrementar en gran medida la sensibilidad del método analítico, permitiendo la inyección de volúmenes de más de 100 μL en lugar de los 2 μL que se pueden inyectar con otras técnicas convencionales como la inyección *splitless* (Yusá y cols., 2006). Este modo de inyección consiste en introducir la muestra en el inyector a una temperatura próxima pero inferior al punto de ebullición del disolvente, manteniendo la válvula de *split* abierta, permitiendo la evaporación del disolvente en el *linner* y pasando a través de la válvula de *split* con el flujo de gas portador. Después de la inyección de la muestra la válvula de *split* se cierra. La evaporación de los analitos retenidos en el *linner* se consigue con un rápido calentamiento. Durante la inyección la temperatura de la columna debe ser lo suficientemente baja para que los analitos queden retenidos en una banda estrecha a la entrada de la columna (Stan y Linkerhagner, 1996).

El detector elegido en la cromatografía de gases debe reunir las siguientes características:

- adecuada sensibilidad;
- buena estabilidad y reproducibilidad;
- respuesta lineal para los solutos que se extienda a varios órdenes de magnitud;
- intervalo de temperaturas de trabajo comprendido desde la temperatura ambiente hasta al menos 400 °C;
- tiempo de respuesta corto que sea independiente del caudal;
- alta fiabilidad y manejo sencillo;
- respuesta semejante para todos los analitos o por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para uno o más tipos de compuestos;
- no destructivo de la muestra.

El detector de ionización de llama es probablemente el más utilizado, y por lo general, uno de los más aplicables en cromatografía de gases, aunque cada vez más se está viendo desplazado por el detector de espectrometría de masas (MS, *Mass spectrometry*) por las ventajas que es capaz de ofrecer.

La ionización en la llama de los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es relativamente proporcional al número de átomos de carbono reducidos en la llama. El detector FID responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, por ello, es más un detector sensible a la masa que un sistema sensible a la concentración.

Grupos funcionales, tales como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, originan en la llama pocos iones o prácticamente ninguno. Además, el detector no es sensible a los gases no combustibles como H₂O, CO₂, SO₂ y NO_x. Estas propiedades hacen del detector de ionización de llama uno de los detectores generales más utilizado para el análisis de la mayoría de compuestos orgánicos, incluyendo aquellos que están contaminados con agua y con óxidos de nitrógeno y de azufre.

La falta de sensibilidad del detector de ionización de llama hacia el agua le hace particularmente útil para la detección de contaminantes en muestras acuosas. Este detector posee una elevada sensibilidad, un gran intervalo de respuesta lineal y un bajo ruido. Por lo

general, es resistente y fácil de utilizar, y como desventaja cabe indicar que se trata de un detector destructivo de la muestra.

La técnica de determinación por excelencia para los n-alcános, los n-alcánolos y ácidos n-alcánolicos es la cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (Alves y cols., 2001; Anttila y cols., 2005; Azevedo y cols., 1999; Beiner y cols., 2009; Bin Abas y cols., 2004; Gogou y cols., 1998; Jaoui y cols., 2004; Pietrogrande y cols., 2011; Pio y cols., 2001; Rogge y cols., 1997; Simoneit y cols., 1991; Viana y cols., 2003; Yassaa y cols., 2001; Yu y cols., 1998; Zheng y cols., 2000), aunque también es frecuente encontrar trabajos en los que se sigue empleando el detector de ionización de llama para la determinación de estos compuestos (Anttila y cols., 2005; Correa y Arbilla, 2006; Eder y cols., 1991; Gogou y cols., 1998; Mazquiaran y de Pinedo, 2007; Rogge y cols., 1997; Schreiner y Hulan, 2004; Sin y cols., 2002; Stephanou y Stratigakis, 1993; Wang y cols., 2006; Yassaa y cols., 2001; Yamamoto y cols., 2011; Zheng y cols., 1997; Zheng y cols., 2000).

Aunque la técnica de determinación de los HAP más ampliamente utilizada es la HPLC-FI-UV (Freeman y Cattell, 1990; Denis y cols., 2012; Kumar y cols., 2012; Ohura y cols., 2004; Piñeiro-Iglesias y cols., 2000; Ravindra y cols., 2006), debido a la buena sensibilidad y selectividad que proporciona este método, al igual que ocurre con las familias de compuestos anteriormente mencionados cada vez es más recurrida la GC-MS para su determinación (Alves y cols., 2001; Azevedo y cols., 1999; Bin Abas y cols., 2004; Bozlaker y cols., 2008; Brown y cols., 2002; Crimmins y Baker, 2006; Cheng y cols., 2006; Engling y cols., 2006; Falkovich y Rudich, 2001; Feng y cols., 2006; Grandesso y cols., 2012; Guo y cols., 2003; Harrad y cols., 2003; Hou y cols., 2006; Li y cols., 2006; Park y cols., 2006; Pio y cols., 2001; Schauer y cols., 2001).

Los modos de inyección incluidos en los trabajos citados anteriormente son muy variados. El más comúnmente utilizado es la inyección en modo *splitless* (Anttila y cols., 2005; Jaoui y cols., 2004; Yu y cols., 1998) con volúmenes de inyección entre 1 y 2 μL y alcanzando el inyector temperaturas hasta 260°C; otras alternativas minoritarias son el uso de inyectores como el *on-column* (Anttila y cols., 2005), o la inyección con temperatura programada empleando un PTV que permita la inyección de mayor cantidad de muestra (Blanch y cols., 1994; Bruno y cols., 2007; Eder y cols., 1991; Gomez-Ruiz y cols., 2009; Herraiz y cols., 1989; Stan y Linkerhager, 1996; Teske y cols., 1998).

En GC es común el uso de columnas capilares de naturaleza apolar, como las de fase 5% fenil metil polisiloxano (HP-5, DB-5, etc. según la casa comercial) (Anttila y cols., 2005; Azevedo y cols., 1999; Bin Abas y cols., 2004; Gogou y cols., 1998; Guo y cols., 2003; Simoneit y cols., 1991; Yassaa y cols., 2001; Yu y cols., 1998). Sin embargo, otros

estudios toman la determinación de emplear para el análisis de compuestos con cierta polaridad, como pueden ser los n-alcanos o los ácidos n-alcanoicos columnas específicas, con fases estacionarias de elevada polaridad, del tipo DB-FFAP (J&W SCIENTIFIC) (Beihoffer y Ferguson, 1994; Cheng y Li, 2005; Cheng y cols., 2006; Schreiner y Hulan, 2004).

A lo largo de este capítulo se proponen como técnicas de determinación la GC-FID, para el análisis de n-alcanos, n-alcanos y ácidos n-alcanoicos, mientras que los HAP se determinan por HPLC-FI-UV, con un proceso previo de fraccionamiento. Para la determinación de n-alcanos y de ácidos n-alcanoicos se estudiarán tanto la posibilidad de una etapa de derivatización y posterior análisis con una columna cromatográfica de baja polaridad, como la posibilidad de evitar la etapa de derivatización y realizar la separación cromatográfica con una columna polar. Además, a lo largo del capítulo VI, se plantea también la posibilidad de evitar la etapa de fraccionamiento de la muestra y emprender una determinación conjunta de todas las familias de compuestos propuestos por medio de una GC-MS.

7.1. Determinación por GC-FID y HPLC-FI-UV

Poniendo como base la experiencia del grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña en la determinación de compuestos orgánicos semivolátiles (Miñones-Vázquez, 2000; Piñeiro-Iglesias, 2002), se desarrolla un método cromatográfico para la determinación de n-alcanos, así como de los trimetilsilil derivados de los n-alcanos y de los derivados de los ácidos n-alcanoicos (ésteres metílicos y trimetilsilil derivados).

Las condiciones cromatográficas de este método que emplea la inyección PTV y una columna HP-5 de naturaleza apolar, cuya fase estacionaria es de composición 5% fenil metil polisiloxano (HEWLETT PACKARD, EEUU) y de dimensiones 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm se muestran en la tabla III.5.

Tabla III.5. Condiciones cromatográficas para la inyección en PTV para la determinación de los n-alcenos y de los derivados de los n-alcenoles y ácidos n-alcenoicos

Variable	Valor seleccionado
Longitud de la aguja de la microjeringa	7 cm
Velocidad de inyección	Normal
Relleno en el <i>linner</i>	0,030 g de lana de vidrio
Diámetro interno del <i>linner</i>	2 mm
Distribución del relleno	Homogéneo
Volumen de inyección	25 μ L
Velocidad de la rampa del inyector	200°C min ⁻¹
Flujo de <i>split</i>	50 mL min ⁻¹
Tiempo inicial de <i>split</i>	0,2 min
Tiempo que permanece la columna a T ₀	2,45 min
Tiempo que permanece el inyector a T _f	11 min

Los programas de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo son los que se presentan en la figura III.13.

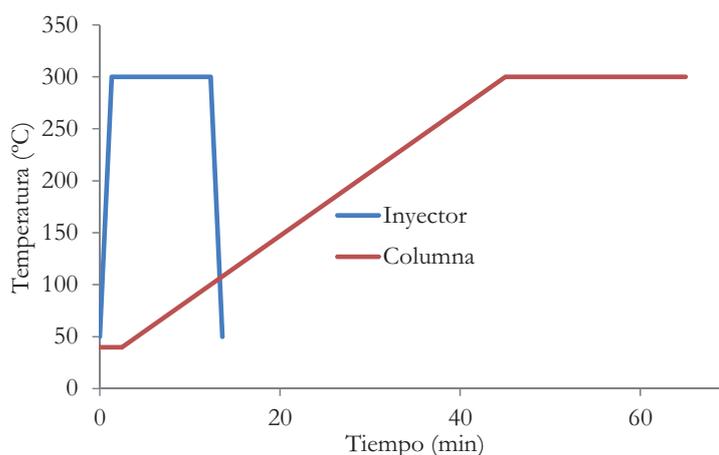


Figura III.13. Programa de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo de gases

A continuación se muestran en las figuras III.14, III.15, III.16, y III.17 los cromatogramas correspondientes a disoluciones patrón de n-alcenos, de los trimetilsilil derivados de los n-alcenoles y de los ácidos n-alcenoicos, así como de los ésteres metílicos de los ácidos n-alcenoicos de concentraciones en torno a 1 μ g mL⁻¹.

Como se puede observar, se obtiene una buena resolución para todas las familias de compuestos. La respuesta es homogénea e independientemente de la longitud de la cadena (C_{6:0} a C_{24:0}), excepto para los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcenoicos en los que

resulta evidente la discriminación de los compuestos en función de la longitud de la cadena. La respuesta que se obtiene para los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos no es homogénea, se observa una disminución importante de la respuesta del detector a medida que aumenta el número de átomos de carbono de los ácidos (ya comentado en el capítulo anterior como consecuencia de la derivatización no completa de los mismos).

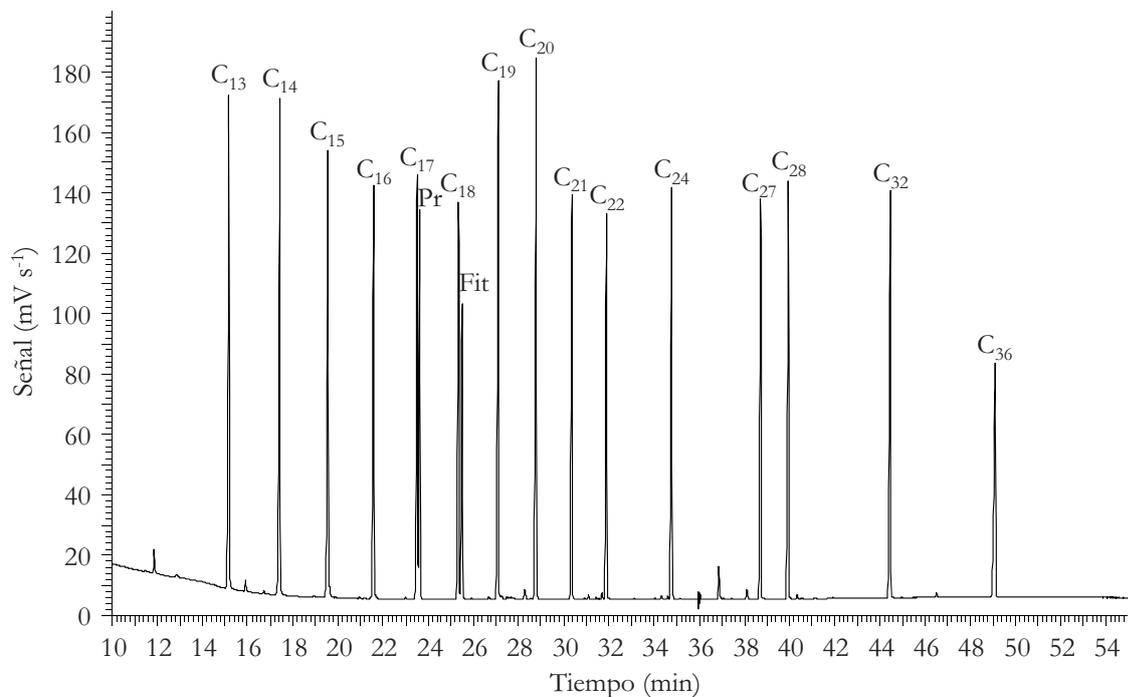


Figura III.14. Cromatograma de una disolución patrón de los n-alcanos (C₁₃–C₃₆)

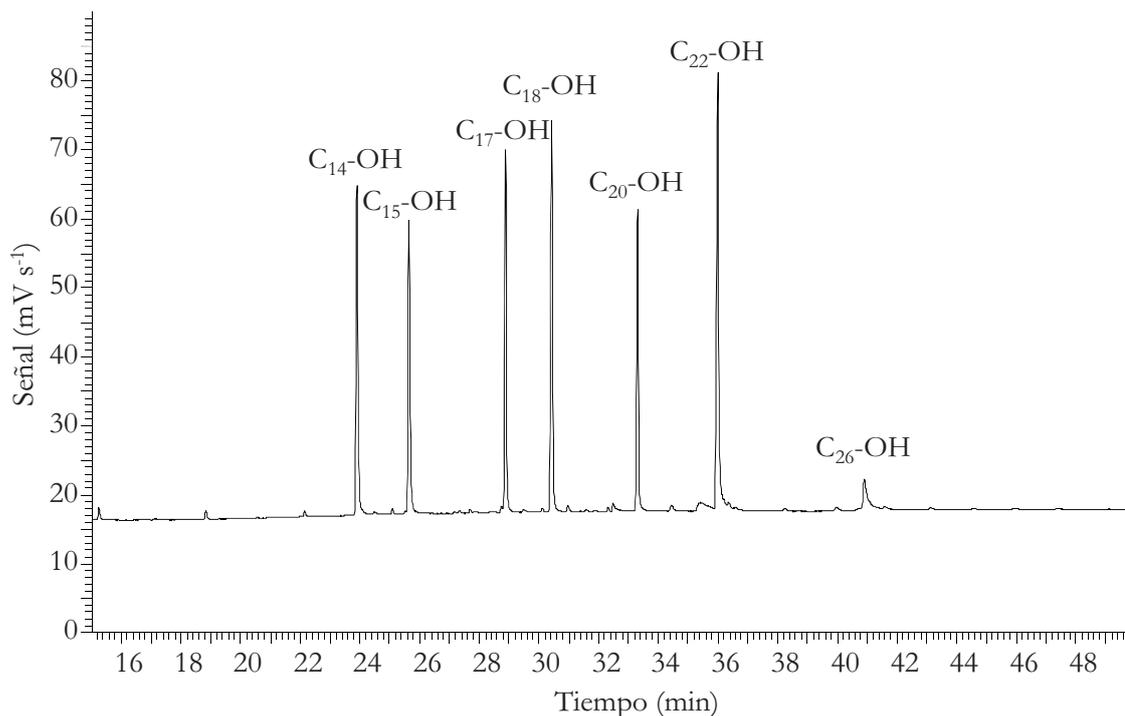


Figura III.15. Cromatograma de una disolución patrón de los trimetilsilil derivados de los *n*-alcanoles (C₁₄-OH al C₂₆-OH)

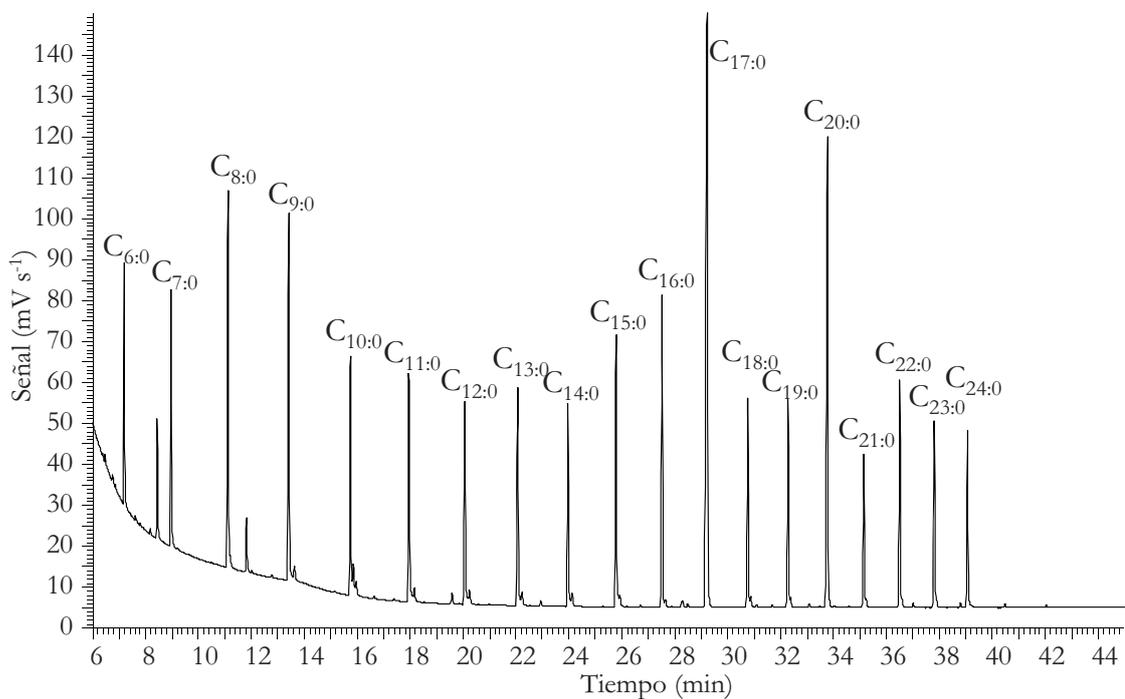


Figura III.16. Cromatograma de una disolución patrón de los ésteres metílicos de los ácidos *n*-alcanoicos (C_{6:0}-C_{24:0})

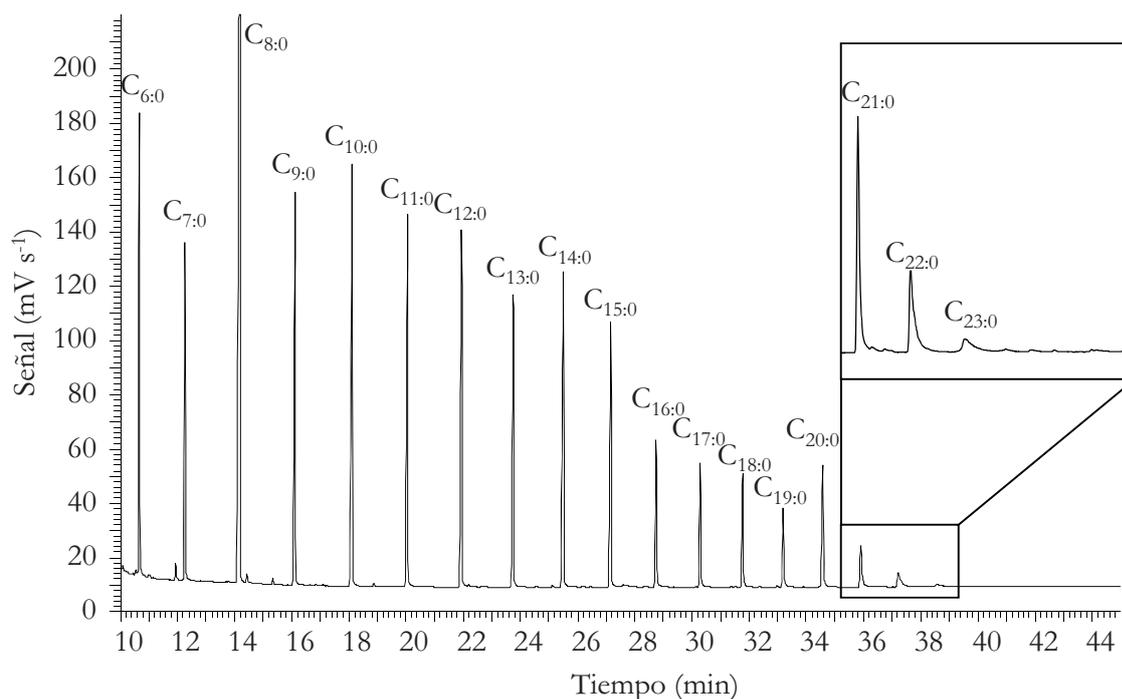


Figura III.17. Cromatograma de una disolución patrón de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos ($C_{6:0}$ – $C_{24:0}$)

Además de la inyección de los ácidos n-alcanoicos y de los n-alcoholes derivatizados también se estudió un programa cromatográfico para la inyección directa de este tipo de compuestos, sin derivatización previa, empleando columnas cromatográficas específicas y de uso menos generalizado que las mencionadas anteriormente, como la DB-FFAP de dimensiones 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m.

Las condiciones de inyección de los n-alcoholes y de los ácidos n-alcanoicos cuando se analizan sin derivatizar, así como los programas de temperaturas del bloque de inyección y del horno cromatográfico deben diferir de las anteriormente mencionados, debido a procesos de absorción de los compuestos polares en el *linner*. Así como a que las columnas cromatográficas con fases estacionarias polares no soportan temperaturas tan elevadas como aquellas que tienen fases estacionarias apolares. En la tabla III.6 se muestran las condiciones de inyección y las figuras III.18 y III.19 se pueden ver las temperaturas del inyector y de la columna empleados para la determinación de los n-alcoholes y los ácidos n-alcanoicos sin derivatizar, respectivamente.

Tabla III.6. Condiciones cromatográficas para la inyección en PTV para la determinación de los *n*-alcanoles y los ácidos *n*-alcanoicos sin derivatizar

Variable	Valor seleccionado
Longitud de la aguja de la microjeringa	7 cm
Velocidad de inyección	Normal
Relleno en el <i>linner</i>	Sin relleno
Diámetro interno del <i>linner</i>	2 mm
Volumen de inyección	25 μ l
Velocidad de la rampa del inyector	200°C min ⁻¹
Flujo de <i>split</i>	50 mL min ⁻¹
Tiempo inicial de <i>split</i>	0,2 min
Tiempo que permanece la columna a T ₀	2,45 min
Tiempo que permanece el inyector a T _f	11 min

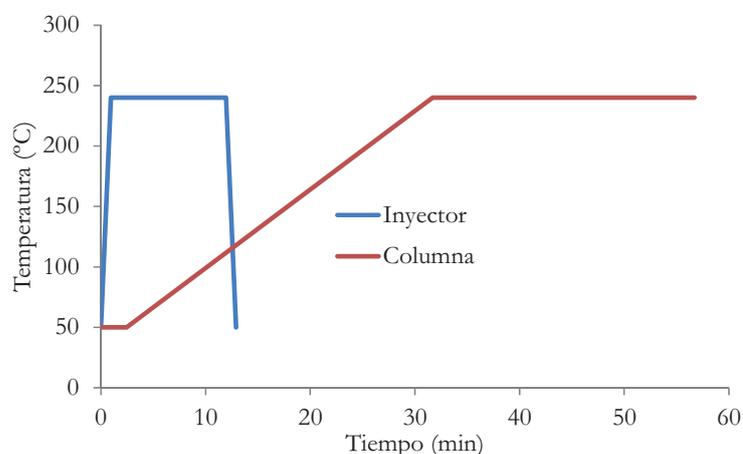


Figura III.18. Programa de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo de gases para el análisis de *n*-alcanoles sin derivatizar

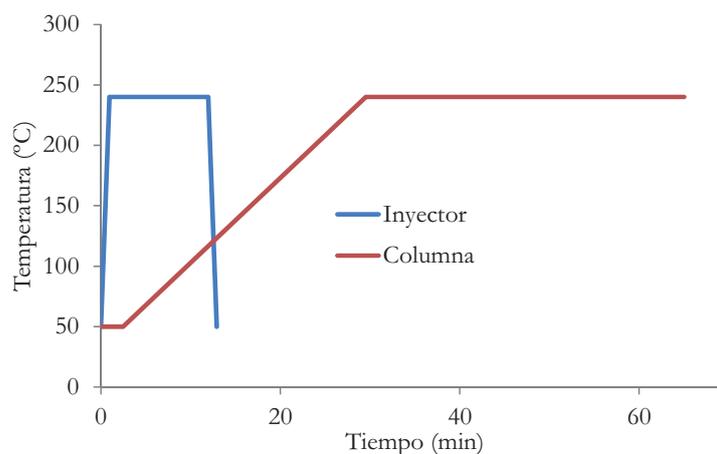


Figura III.19. Programa de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo de gases para el análisis de ácidos *n*-alcanoicos sin derivatizar

A continuación se muestran en las figuras III.20 y III.21 los cromatogramas correspondientes a disoluciones patrón de los n-alcoholes y de los ácidos n-alcanoicos de concentración aproximada de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ obtenidos sin emplear la derivatización y en las condiciones cromatográficas indicadas anteriormente.

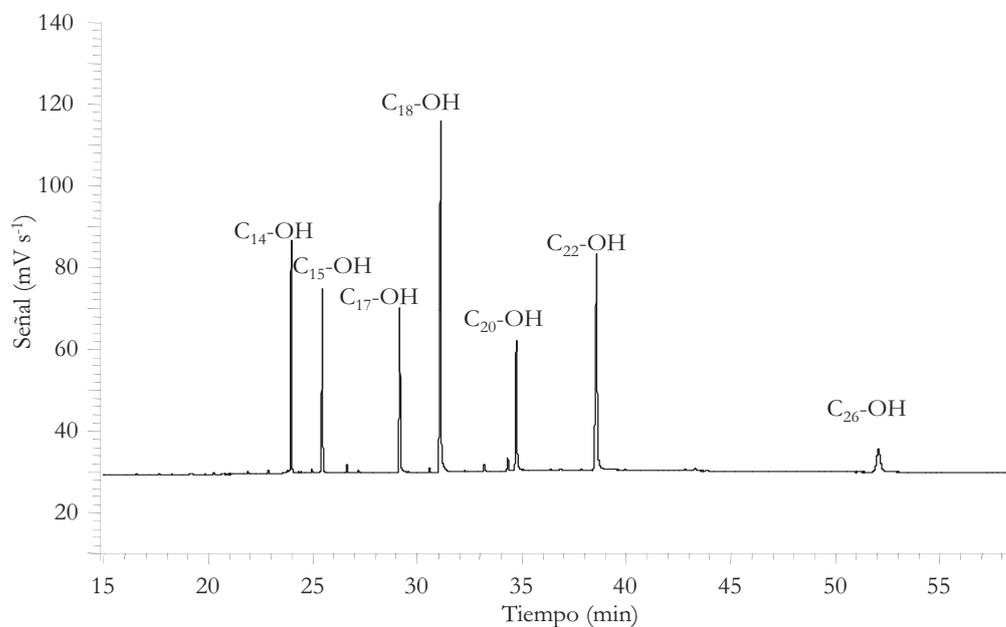


Figura III.20. Cromatograma de una disolución patrón de n-alcoholes sin derivatizar

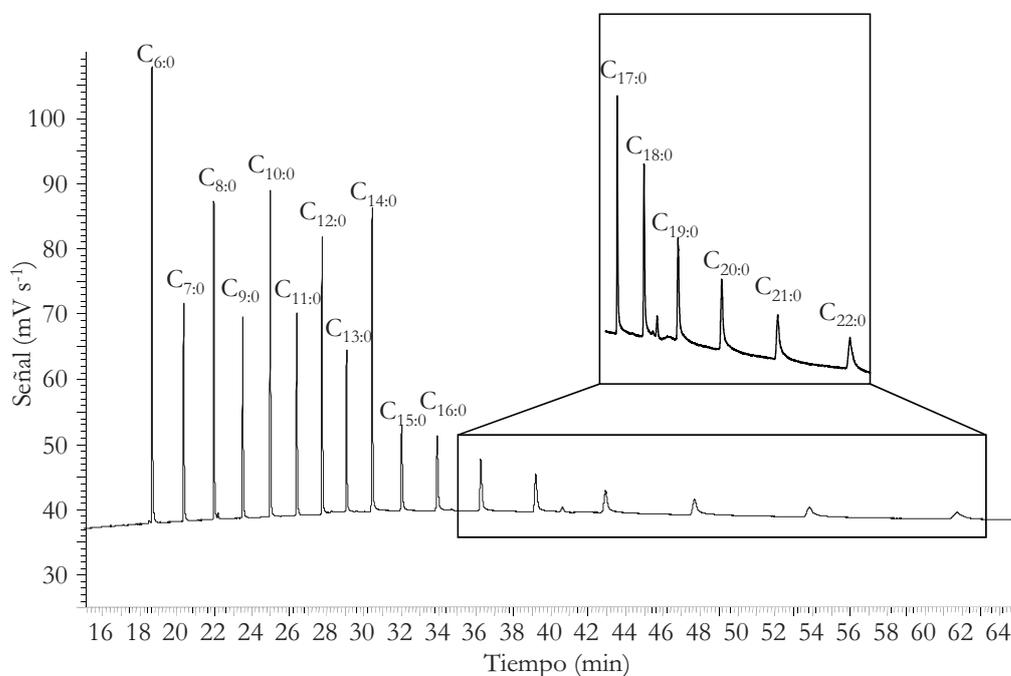


Figura III.21. Cromatograma de una disolución patrón de ácidos n-alcanoicos del C_{6:0} al C_{24:0} sin derivatizar

La determinación de los HAP se realiza por HPLC-Fl-UV en la tabla III.7 se recoge un resumen de las condiciones de inyección y de determinación de los 16 HAP considerados por la US-EPA contaminantes prioritarios. El método de la EPA para el análisis de HAP en aire ambiente recomienda como técnicas de análisis tanto la GC con FID y MS, como la HPLC-Fl (Winberry y cols., 1990).

Tabla III.7. Condiciones cromatográficas para la determinación de HAP por HPLC-Fl-UV

Variable	Valor seleccionado
Tipo de columna	WATERS® HAP
Fase móvil	Acetonitrilo-Agua
Temperatura columna	30°C
Detectores	UV y Fl

Todos los HAP estudiados presentan fluorescencia, excepto el acenaftileno, por ello se utilizará el detector de Fl para la determinación de los HAP. Para todos los compuestos también podría utilizarse el detector de UV cuantificando a 254 o 300 nm. A esta última longitud de onda se cuantifica el acenaftileno. Se realiza una detección programada en el detector de fluorescencia variando las longitudes de onda de excitación y de emisión tiempo de elución de los compuestos (tabla III.8).

Tabla III.8. Condiciones del programa de fluorescencia para la determinación de HAP por HPLC-Fl-UV

Tiempo (min)	λ Excitación (nm)	λ Emisión (nm)
0	216	330
7,6	250	390
9,6	284	466
10,4	272	390
13,2	276	406
15,7	286	410
21,7	300	500
24,0	340	450
40,0	216	330

La cromatografía de líquidos en fase inversa con fases estacionarias químicamente enlazadas es el modo de operación mas común de la cromatografía de líquidos para la separación de HAP. Permiten el análisis de compuestos de polaridades muy diferentes, con buena reproducibilidad y generalmente con tiempos cortos. El mecanismo de retención de los solutos sobre este tipo de fases puede compararse a un reparto líquido-líquido.

El detector de UV es prácticamente universal para todos los HAP, sin embargo, para su cuantificación en matrices complejas, el detector de fluorescencia proporciona una mayor sensibilidad y selectividad. Seleccionando las longitudes de onda de excitación y de emisión adecuadas se puede alcanzar un elevado grado de selectividad para cada uno de los HAP individuales, o bien llegar a un compromiso entre varios HAP que eluyen a tiempos muy próximos. No siempre se seleccionan las longitudes de onda de excitación y de emisión como los máximos en los espectros de cada compuesto, sino que dependen también de los compuestos interferentes presentes en las muestras.

La temperatura de la columna cromatográfica se mantiene constante a 30°C, puesto que en este tipo de técnicas la temperatura es un parámetro muy importante, sobre todo para la reproducibilidad de los tiempos de retención, además es siempre recomendable que la temperatura de la columna sea al menos 5°C superior a la temperatura ambiente.

Como fase móvil se utilizan acetonitrilo y agua en gradiente, con un flujo de 1 mL min⁻¹, en la tabla III.9 se resumen las condiciones del gradiente de estos eluyentes.

Tabla III.9. Condiciones de gradiente de la fase móvil en HPLC-FI-UV

Tiempo (min)	%Acetonitrilo	%Agua	Tipo de curva
0	50	50	*
34	100	0	6
40	50	50	6

En las figuras III.22, III.23 y III.24 se muestran cromatogramas de HPLC-FI-UV obtenidos con una disolución patrón de HAP.

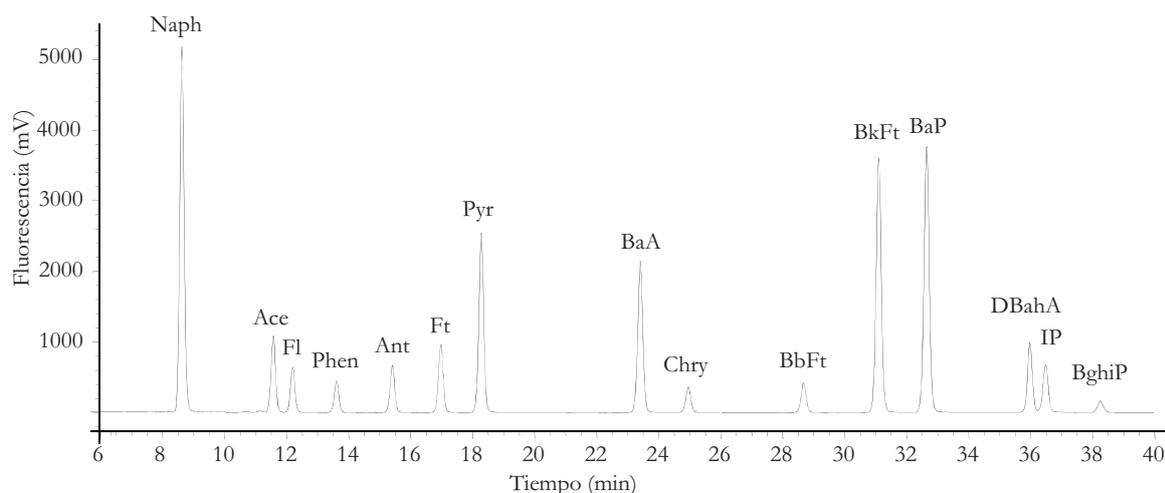


Figura III.22. Cromatograma de una disolución patrón de HAP en HPLC-FI

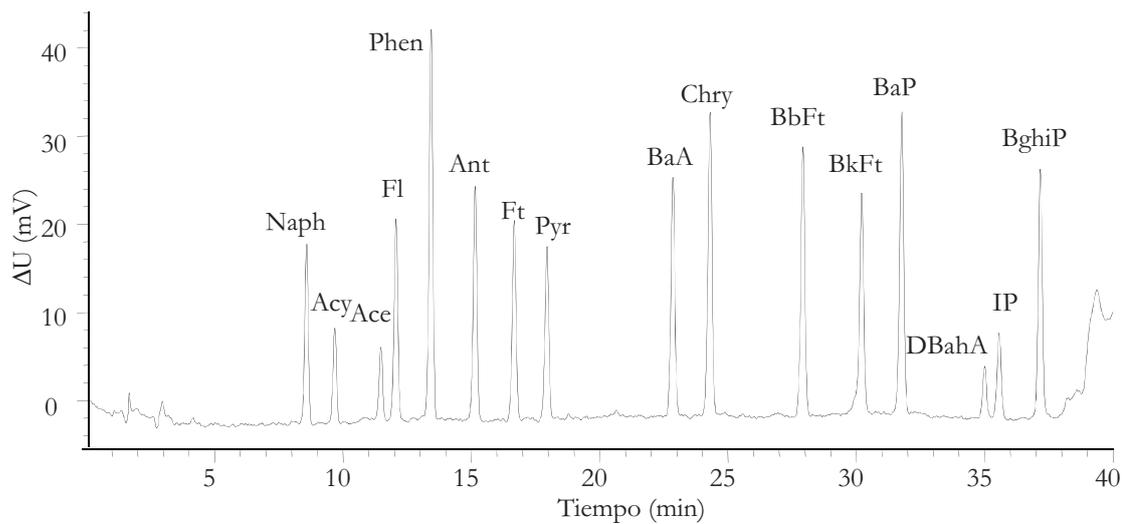


Figura III.23. Cromatograma de una disolución patrón de HAP en HPLC con detector PDA a $\lambda = 254 \text{ nm}$

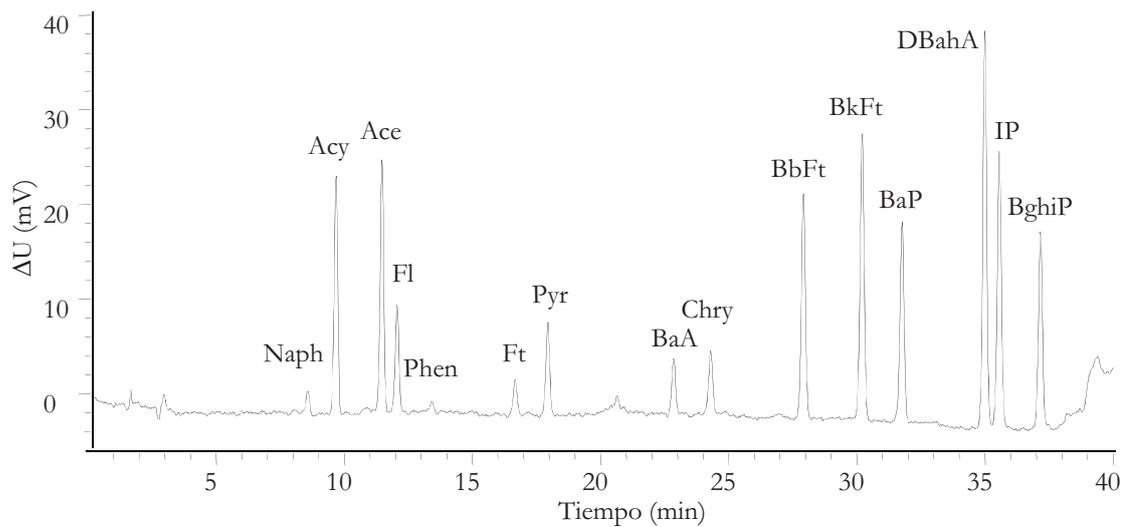


Figura III.24. Cromatograma de una disolución patrón de HAP en HPLC con detector PDA a $\lambda = 300 \text{ nm}$

8. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

Una vez establecidas las condiciones del método desarrollado se determinan a continuación los parámetros de calidad analítica.

8.1. Precisión de la medida y del método. Precisión intermedia

El estudio de la precisión en términos de precisión intermedia se realiza por la comparación de diferentes réplicas de disoluciones patrón de los compuestos a lo largo del tiempo. El objetivo es comprobar la estabilidad de la respuesta del detector para una misma concentración de analitos.

Para la precisión intermedia se analizan 6 réplicas de un patrón de concentración $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ en diferentes días a lo largo de un mes por el mismo analista. En la tabla III.10 puede observarse un resumen de los coeficientes de variación obtenidos para todas las familias de compuestos incluidas en este estudio. Como puede verse la reproducibilidad obtenida para todas las familias de compuestos es buena.

Tabla III.10. Precisión intermedia (%CV) de la medida instrumental

Compuestos	%CV		
	Mínimo	Máximo	Promedio
n-alcanos	0,54	1,95	0,97
n-alcanoles	1,09	3,56	1,96
n-alcanoles-TMS	1,18	7,34	2,42
Ácidos n-alcanoicos	0,52	5,74	2,90
Ácidos n-alcanoicos -OMe	0,23	1,92	0,93
Ácidos n-alcanoicos-TMS	0,56	6,51	1,76
HAP	0,12	3,43	1,69

La formación de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos de elevado peso molecular no es completa, por ello la reproducibilidad de estos analitos es peor que la obtenida para el resto de familias. Se puede observar que al trabajar con los trimetilsilil derivados los coeficientes de variación aumentan de forma significativa a medida que aumenta en número de átomos de carbono del ácido n-alcanoico. Por otra parte también se puede observar que los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos de menor peso molecular son los que presentan mayores coeficientes de variación, esto puede deberse a que previo a la reacción de derivatización es necesaria una etapa de eliminación del disolvente de la disolución patrón de los ácidos n-alcanoicos, con lo que pueden producirse también pérdidas de los compuestos más volátiles.

La precisión intermedia se evalúa construyendo cartas de control en las que se representa la respuesta de los analitos en el detector a lo largo del tiempo.

Las cartas de control permiten comprobar la estabilidad de la respuesta del detector con los analitos. Las cartas de control muestran mejor reproducibilidad entorno a un valor medio para los compuestos de menor peso molecular; por ello se prestará atención principalmente a las cartas de control de los compuestos de mayor peso molecular, puesto que serán estos compuestos los que indiquen la presencia de variaciones en la señal cromatográfica.

Las respuestas obtenidas para los compuestos que no necesitan de un proceso de derivatización para su análisis no varían con el tiempo para una misma concentración, excepto para los compuestos menos volátiles que aparecen al final de los cromatogramas, en los que se aprecia una disminución de la señal con el transcurso del tiempo. Este hecho se atribuye a la pérdida de eficacia del relleno del *liner*. Para solventar este problema es necesario un cambio de la lana de vidrio del *liner* cuando se observe que las señales de compuestos de cadena larga disminuyen paulatinamente mientras que compuestos de cadena media y corta se mantienen constantes en sucesivas inyecciones.

Una problemática añadida para la reproducibilidad de los resultados aparece cuando se realizan inyecciones en las que se emplea como agente derivatizante el BSTFA o alguno de sus derivados, que debido a su escasa volatilidad no se elimina totalmente por la válvula de *split* durante la inyección, por lo que atraviesa la columna y llega al detector, donde forma un depósito blanco. Debido a la formación de este precipitado se ensucia el detector FID, reduciendo la respuesta del detector y produciendo una pérdida importante de sensibilidad.

Para comprobar cómo afectan las sucesivas inyecciones de muestras con BSTFA como agente derivatizante se intercalan inyecciones de disoluciones patrón de n-alcános de una concentración de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ entre cada 5 inyecciones de muestras con agente derivatizante. Se demuestra que es necesaria una limpieza del detector FID aproximadamente después de 45-50 inyecciones de una disolución que contenga BSTFA.

8.2. Rango lineal del detector

Normalmente se recomienda realizar un calibrado de al menos cinco niveles de concentración. Asimismo, es recomendable hacer al menos 3 réplicas de cada uno de los niveles de concentración.

Para la cuantificación de los compuestos se construyen las curvas de calibrado correspondientes y se comprueba que la señal de cada compuesto varía de forma lineal con la concentración en el rango de trabajo. Se construyen con disoluciones patrón de los

productos comerciales a seis niveles de concentración entre 0,05 y 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para los n-alcenos, los n-alcenoles y los ácidos n-alcenoicos, tanto en su forma natural, como con sus derivados. A cada nivel de concentración se realizan tres réplicas y de cada una de las réplicas se realizan dos inyecciones para la construcción de las rectas de calibrado.

La linealidad se evaluó determinando los coeficientes de determinación, además se comprueba que los residuales del calibrado se distribuyen alrededor del cero y no se observa una tendencia clara de los puntos con la concentración.

Los coeficientes de correlación de los compuestos analizados son satisfactorios, en todos los casos permite la cuantificación de las muestras, además el rango de concentraciones en los que la relación entre la concentración y la señal cromatográfica de los compuestos es lineal es elevada, en todos los casos de más de dos órdenes de magnitud.

Tabla III.11. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los n-alcenos

n-alcenos				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango $\mu\text{g mL}^{-1}$
C ₁₀	187017±326	-1295±1619	0,9999	0,06-12,29
C ₁₁	193152±417	-2275±2358	0,9999	0,07-14,04
C ₁₂	194919±467	-2622±2324	0,9999	0,06-12,34
C ₁₃	194943±398	-2584±1858	0,9999	0,06-11,57
C ₁₄	195007±436	-2502±2016	0,9999	0,06-11,46
C ₁₅	193185±552	-1071±2489	0,9999	0,06-11,17
C ₁₆	195260±458	-4094±1798	0,9999	0,05-9,73
C ₁₇	203059±2337	-18822±9166	0,9993	0,04-9,09
Pr	177555±2601	36817±6728	0,9991	0,03-5,55
C ₁₈	195127±535	-3445±1816	0,9999	0,04-8,41
Fit	184202±553	4659±181	0,9999	0,01-0,64
C ₁₉	192042±462	-1234±1354	0,9999	0,04-7,26
C ₂₀	186654±884	14189±2530	0,9999	0,03-7,09
C ₂₂	181464±857	-24±1952	0,9999	0,03-5,64
C ₂₄	167084±701	341±1196	0,9999	0,02-4,23
C ₂₆	151813±454	-159±567	0,9999	0,02-3,09
C ₂₈	135944±592	-840±507	0,9999	0,02-2,12
C ₃₀	124134±1200	-1334±730	0,9994	0,01-1,51
C ₃₂	111666±1761	-1177±862	0,9985	0,01-1,21
C ₃₄	80816±2137	824±1042	0,9972	0,01-1,05

Tabla III.12. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los *n*-alcoholes sin derivatizar

n-alcoholes				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C ₁₄ -OH	138225±1035	-133±1197	0,9982	0,05-2,08
C ₁₅ -OH	120401±841	-252±953	0,9984	0,05-2,04
C ₁₇ -OH	132107±1314	-2987±1548	0,9967	0,05-2,12
C ₁₈ -OH	243491±2376	-5486±3592	0,9969	0,07-2,72
C ₂₀ -OH	100309±1240	-3823±1728	0,9959	0,06-2,32
C ₂₂ -OH	122915±1331	-11346±3374	0,9961	0,11-4,56
C ₂₆ -OH	65276±978	-4595±1151	0,9937	0,20-3,92

Tabla III.13. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los *n*-alcoholes como trimetilsilil derivados

n-alcoholes-TMS				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C ₁₄ -OH	246121±3113	-9131±3049	0,9994	0,05-2,08
C ₁₅ -OH	233242±3840	-4454±3690	0,9989	0,05-2,04
C ₁₇ -OH	237399±2813	-9939±2809	0,9994	0,05-2,12
C ₁₈ -OH	229170±3096	-12159±3967	0,9993	0,07-2,72
C ₂₀ -OH	210507±3343	-12179±3654	0,9990	0,06-2,32
C ₂₂ -OH	198261±5092	-38212±10938	0,9974	0,11-4,56
C ₂₆ -OH	98944±14512	-37240±16390	0,9587	0,05-3,92

Tabla III. 14. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los ácidos n-alcanoicos sin derivatizar

Ácidos n-alcanoicos				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C _{6:0}	81075±1118	-9727±1954	0,9970	0,08-4,44
C _{7:0}	71983±1330	-7292±1403	0,9946	0,09-2,68
C _{8:0}	84323±2092	-12905±2701	0,9902	0,09-3,28
C _{9:0}	86175±2503	-9826±2246	0,9967	0,04-2,28
C _{10:0}	93516±2843	-16574±3742	0,9854	0,06-3,34
C _{11:0}	89049±2957	-11504±2751	0,9827	0,04-2,36
C _{12:0}	88534±3084	-16089±3947	0,9810	0,06-3,25
C _{13:0}	82712±2878	-9519±2324	0,9810	0,04-2,05
C _{14:0}	78579±2676	-18976±5043	0,9981	0,05-4,79
C _{15:0}	71899±2399	-7712±2025	0,9825	0,04-2,02
C _{16:0}	69926±2025	-6043±1549	0,9868	0,04-1,94
C _{17:0}	60623±2073	-8015±1863	0,9839	0,04-2,15
C _{18:0}	57099±1782	-6518±1535	0,9865	0,04-2,06
C _{19:0}	50816±1763	-8423±1659	0,9869	0,08-2,03
C _{20:0}	48620±1638	-8858±1585	0,9888	0,12-2,01
C _{21:0}	45293±1608	-7896±1466	0,9875	0,16-3,78
C _{22:0}	43036±1732	-10416±1808	0,9872	0,24-3,96

Tabla III. 15. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos

Ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C _{6:0}	124093±1101	2170±1046	0,9974	0,04-1,92
C _{7:0}	146657±1230	-3649±1341	0,9977	0,04-2,20
C _{8:0}	1720351329±	-7302±2002	0,9981	0,06-3,04
C _{9:0}	176893±1311	-16162±2286	0,9982	0,07-3,52
C _{10:0}	183494±1411	-7534±1649	0,9985	0,05-2,36
C _{11:0}	191303±1383	-12143±1507	0,9984	0,04-2,20
C _{12:0}	197158±1479	-8507±1436	0,9982	0,04-1,96
C _{13:0}	197354±1615	-8017±1632	0,9978	0,04-2,04
C _{14:0}	203057±1604	-7427±1429	0,9980	0,04-1,80
C _{15:0}	206681±1656	-6833±1968	0,9980	0,05-2,40
C _{16:0}	204807±1611	-8649±2361	0,9980	0,06-2,96
C _{17:0}	195365±1530	-22342±7425	0,9980	0,10-9,80
C _{18:0}	198070±1532	-4703±1609	0,9981	0,04-2,12
C _{19:0}	207646±1706	-6052±1689	0,9979	0,04-2,00
C _{20:0}	201463±1594	-11894±3789	0,9980	0,08-4,80
C _{21:0}	195333±1575	-4484±1248	0,9982	0,03-1,60
C _{22:0}	200037±1676	-7117±1826	0,9979	0,04-2,20
C _{23:0}	174774±1432	-6377±1701	0,9981	0,04-2,40
C _{24:0}	185186±1572	-6821±1557	0,9980	0,04-2,00

Tabla III.16. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos

Ácidos n-alcanoicos-TMS				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C _{6:0}	314759±729	-8320±3153	0,9999	0,11-8,88
C _{7:0}	218295±367	-2739±957	0,9999	0,07-5,36
C _{8:0}	21959±606	-5321±1936	0,9999	0,08-6,56
C _{9:0}	207854±449	-5347±997	0,9998	0,06-4,56
C _{10:0}	219207±1259	-7793±4099	0,9992	0,08-6,69
C _{11:0}	205477±2336	-6187±5375	0,9995	0,06-4,73
C _{12:0}	199674±3936	-5532±12463	0,9991	0,08-6,50
C _{13:0}	183567±4929	-1587±9847	0,9985	0,05-4,10
C _{14:0}	166566±5624	1926±26212	0,9977	0,12-9,58
C _{15:0}	148934±5638	-1282±11066	0,9989	0,05-4,03
C _{16:0}	136179±6098	3956±11540	0,9962	0,05-3,89
C _{17:0}	118492±6431	-7128±15553	0,9972	0,05-4,30
C _{18:0}	109686±6343	-8080±14713	0,9999	0,10-4,13
C _{19:0}	95696±4406	-19740±10064	0,9961	0,10-4,06
C _{20:0}	91229±5301	-31887±13091	0,9960	0,05-4,02
C _{21:0}	85834±7325	-45434±18977	0,9856	0,05-3,78
C _{22:0}	72634±4560	-34901±14037	0,9961	0,06-3,96
C _{23:0}	80872±19392	-11291±15836	0,9456	0,10-3,87
C _{24:0}	23763±9981	-48266±36370	0,9485	0,12-4,69

Se comprueba que con el aumento del número de átomos de carbono aumenta la dispersión de los datos de la señal frente a la concentración, sobre todo al trabajar con ácidos y alcoholes sin derivatizar o con los ácidos derivatizados con BSTFA-TMCS.

Tabla III.17. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los HAP

HAP				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
Naph	81356900±1073911	434514±648514	0,9988	0,005-0,517
Acy	4774700±68756	10428±14348	0,9994	0,040-3,978
Ace	17218600±247947	18795,2±24042,4	0,9995	0,005-0,533
Fl	43068500±887211	-3554,81±5873,15	0,9993	0,001-0,122
Phen	4126600±99451	9013,95±10427,1	0,9996	0,001-0,088
Ant	265634000±7331498	-38293,7±57598,1	0,9995	0,001-0,020
Ft	40164000±686804	-24800,1±40185	0,9996	0,002-0,196
Pyr	99981400±2139602	198096±268135	0,9996	0,002-0,218
BaA	182835000±219402	154058±204476	0,9996	0,001-0,105
Chry	33787500±50681	-23422,3±40861,1	0,9996	0,001-0,094
BbFt	34455200±234295	-16537,7±31004,7	0,9996	0,001-0,107
BkFt	267103000±2029982	227800±294117	0,9996	0,001-0,121
BaP	271246000±8734121	-193972±224731	0,9996	0,001-0,126
DBahA	92777100±807160	-47648,2±67154,3	0,9995	0,001-0,091
IP	14252800±488871	-61269,9±108236	0,9994	0,001-0,110
BghiP	60697600±1389975	82377,6±101761	0,9989	0,001-0,087

8.3. Límites de detección y cuantificación

Una definición habitual del límite de detección (LD) es la concentración del analito que proporciona una señal igual a la del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco, es decir:

$$Y = Y_B + 3 \times S_B \quad (1)$$

siendo, Y = señal del límite de detección, Y_B = señal media del blanco y S_B = desviación estándar de la señal del blanco.

Basada en esta definición, Miller y Miller (2002) proponen un procedimiento en el cual el límite de detección es calculado a partir de una sección de la recta de regresión cercana al origen. Cada punto de la recta, y aquí se incluye el blanco, presenta una variación normalmente distribuida en la dirección de y (medidas experimentales) con una desviación estándar, $S_{y/x}$ definida como:

$$S_{y/x} = \left(\frac{\sum_i (y_i - y_i^*)^2}{n - 2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

siendo $(n-2)$ los grados de libertad, y_i son las señales y-experimentales, y_i^* las señales y - obtenidas en la regresión.

Al retomar la expresión (1) y asumiendo la desviación del blanco como la desviación estándar de la recta $S_{y/x}=S_B$ y la señal del blanco como la ordenada en el origen, se puede calcular la señal del límite de detección Y . Con este valor calculado y llevado a la recta de regresión se obtiene la concentración del límite de detección.

Para el límite de cuantificación (LC), el procedimiento es análogo al seguido para el límite de detección, a excepción de la expresión general tomada como punto de partida, que está definida como la concentración del analito que da una señal igual a la del blanco más 10 veces la desviación estándar de este blanco:

$$Y = Y_B + 10 \times S_B \quad (3)$$

A continuación en la tabla III.18 se presentan los LD y LC instrumentales obtenidos para los n-alcenos (tabla III.18).

Tabla III.18. LD y LC en ng mL⁻¹ de los n-alcenos

Compuesto	n-alcenos	
	LD	LC
C ₁₀	0,54	1,42
C ₁₁	0,61	1,70
C ₁₂	0,51	1,36
C ₁₃	0,60	1,61
C ₁₄	0,64	1,71
C ₁₅	0,87	2,38
C ₁₆	0,20	0,41
C ₁₇	0,62	1,59
Pr	0,54	1,40
C ₁₈	0,28	0,69
Fit	0,32	0,78
C ₁₉	0,13	0,27
C ₂₀	0,33	0,79
C ₂₁	0,19	0,46
C ₂₂	0,23	0,54
C ₂₄	0,21	0,50
C ₂₇	0,11	0,21
C ₂₈	0,28	0,64
C ₃₂	0,51	1,22
C ₃₆	0,44	1,04

En el caso de los HAP que suelen encontrarse en el particulado atmosférico en muy baja concentración será necesaria la utilización de HPLC para la cuantificación de muestras que como muestra la tabla III.19 ofrece unos LD y LC muy bajos.

Tabla III.19. LD y LC en $ng\ mL^{-1}$ de los HAP

HPLC-FI-UV		
Compuesto	LD	LC
Naph	0,634	1,119
Acy	8,75*	18,3*
Ace	0,187	0,459
Fl	0,086	0,224
Phen	0,049	0,098
Ant	0,011	0,027
Ft	0,087	0,207
Pyr	0,036	0,087
BaA	0,020	0,047
Chry	0,072	0,169
BbFt	0,113	0,266
BkFt	0,012	0,026
BaP	0,008	0,016
DBahA	0,019	0,030
IP	0,033	0,058
BghiP	0,153	0,335

*Acenaftileno se determina con un detector PDA a una longitud de onda de 300nm

La determinación de los n-alcanoles (tabla III.20) sin derivatizar proporciona unos límites de detección y de cuantificación superiores a los obtenidos con la determinación de los trimetilsilil derivados de los n-alcanoles, sin embargo las dos técnicas podrían ser útiles para la aplicación a muestras reales.

Tabla III.20. LD y LC en $ng\ mL^{-1}$ de los n-alcanoles

Compuesto	Trimetilsilil derivados		Sin derivatizar	
	LD	LC	LD	LC
C ₁₄ -OH	1,43	3,14	10,0	33,3
C ₁₅ -OH	1,03	2,22	9,5	31,6
C ₁₇ -OH	0,98	2,21	8,9	29,6
C ₁₈ -OH	1,84	4,19	22,5	74,9
C ₂₀ -OH	2,04	5,05	8,9	34,4
C ₂₂ -OH	5,49	14,3	10,5	46,7
C ₂₆ -OH	22,5	51,5	16,2	72,5

Como puede observarse en la tabla III.21, los límites de detección y de cuantificación de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos de mayor peso molecular son mucho mayores que para el resto de compuestos. Esto se debe a que la sensibilidad de este método de derivatización para estos compuestos es muy baja.

Tabla III.21. LD y LC en ng mL⁻¹ de los ácidos n-alcanoicos

Compuesto	Ésteres metílicos		Trimetilsilil derivados		Ácidos sin derivatizar	
	LD	LC	LD	LC	LD	LC
C _{6:0}	0,68	1,77	0,19	0,48	34,0	113
C _{7:0}	0,84	2,18	0,70	1,94	39,1	130
C _{8:0}	0,81	2,10	0,59	1,23	37,9	126
C _{9:0}	2,55	6,61	1,08	2,30	36,9	123
C _{10:0}	1,47	3,79	1,39	3,37	59,0	197
C _{11:0}	1,59	4,11	2,41	5,57	18,4	61,4
C _{12:0}	0,81	2,13	0,79	1,84	42,8	143
C _{13:0}	0,38	0,84	0,46	0,87	37,2	124
C _{14:0}	0,45	1,10	0,43	1,02	44,9	150
C _{15:0}	0,57	1,31	0,67	1,74	22,6	75,2
C _{16:0}	0,26	0,60	0,40	0,93	17,6	58,7
C _{17:0}	0,17	0,41	1,41	3,40	31,2	104
C _{18:0}	0,40	0,95	0,91	1,81	19,0	63,5
C _{19:0}	0,53	1,33	8,55	19,8	39,3	131
C _{20:0}	0,18	0,42	19,1	40,6	39,1	133
C _{21:0}	0,56	1,34	31,9	78,4	47,5	158
C _{22:0}	0,50	1,10	1,09	2,22	89,4	231
C _{23:0}	0,34	0,82	11,7	29,5	-	-
C _{24:0}	0,31	0,73	25,6	57,7	-	-

Los menores límites de detección y cuantificación se obtienen cuando se trabaja con los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos. Se obtienen resultados ligeramente peores tanto con los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos (sobre todo con los de elevado peso molecular) y cuando se trabaja con los ácidos n-alcanoicos sin derivatizar. Sin embargo los ácidos n-alcanoicos son una fracción mayoritaria en el particulados atmosférico y cualquiera de las técnicas utilizadas podría ser útil para la determinación de estos compuestos en particulado atmosférico.

A pesar de que la determinación analítica tanto de n-alcanoles como de ácidos n-alcanoicos sin derivatizar presenta peores LD y LC que la opción de la determinación de cualquiera de los derivados, es un proceso que requiere un tratamiento de muestra inferior, por lo tanto es más rápido y menos costoso. Sin embargo, tanto n-alcanoles como ácidos

n-alcanoicos son compuestos ubicuos en la atmósfera y las concentraciones normales a las que se presentan en el particulado atmosférico están por encima de los LC que proporciona el método analítico. Por esta razón, para el tratamiento de un gran número de muestras, como el conjunto que se comentará a lo largo del capítulo IV se opta por la determinación cromatográfica directa de los compuestos polares sin derivatizar.

En la figura III.25 se esquematiza el tratamiento de muestras seleccionado.

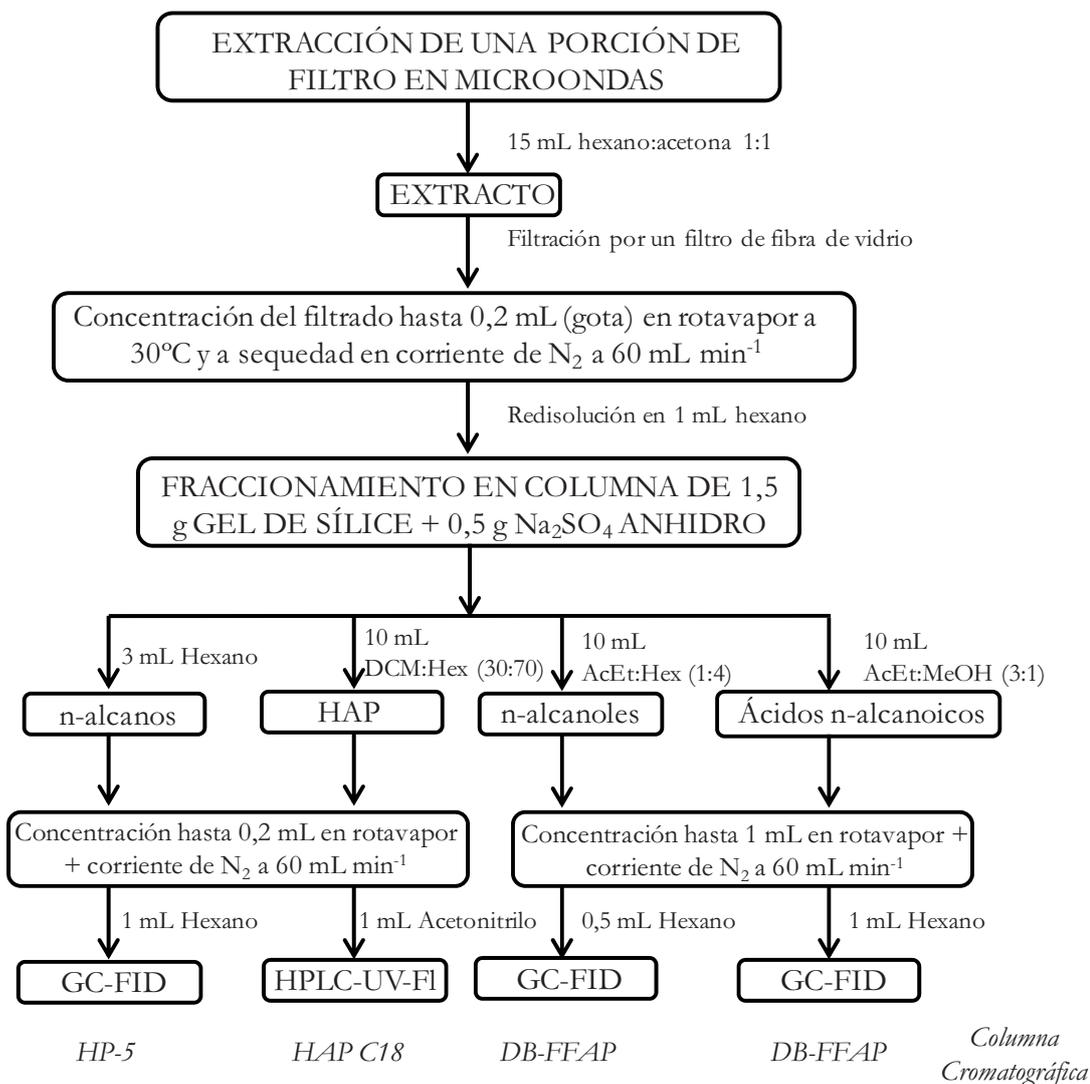


Figura III.25. Esquema del método de análisis seleccionado para la determinación de la fracción orgánica del particulado atmosférico

9. VALIDACIÓN DE MÉTODO

Para abordar la validación del método analítico existen tres posibles estrategias, la primera de ellas y la más adecuada es emplear un material de referencia certificado, cuya matriz sea similar a la de las muestras estudiadas; las otras dos consisten en la sobrecarga de un filtro en blanco y la sobrecarga de una muestra. El principal inconveniente de estas dos últimas posibilidades es que no existe garantía de que los compuestos sobrecargados se adhieran a la matriz de igual forma que los compuestos presentes en una muestra real.

Debido a que no existe un material de referencia certificado para todos los compuestos cuyo análisis se ha venido comentando a lo largo del presente capítulo en una matriz similar al particulado atmosférico, solamente se puede emplear SRM 1649a (Standard Reference Material 1649a) suministrado por el NIST (National Institute of Standards and Technology). El SRM 1649a es una muestra de material particulado atmosférico recogido en un entorno urbano y su uso sirve para evaluar métodos analíticos para la determinación de algunos HAP, entre otros compuestos, en particulado atmosférico y matrices similares. Los ensayos con SRM 1649a solamente proporcionan valores para la recuperación analítica de los HAP analizados. En la tabla III.22 se muestra la comparación de los valores certificados por el NIST con los valores obtenidos experimentalmente. Como puede observarse los resultados son satisfactorios para todos los HAP certificados.

Tabla III.22. Exactitud del método para los HAP usando SRM 1649a

Compuestos	[Obtenida] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	[Referencia] ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Phen	4,122 \pm 0,103	4,14 \pm 0,37
Ant	0,377 \pm 0,008	0,432 \pm 0,082
Ft	6,588 \pm 0,145	6,45 \pm 0,18
Pyr	5,014 \pm 0,062	5,29 \pm 0,25
BaA	2,177 \pm 0,014	2,208 \pm 0,073
Chry	3,829 \pm 0,001	3,049 \pm 0,06
BbFt	5,617 \pm 0,239	6,45 \pm 0,64
BkFt	1,778 \pm 0,044	1,913 \pm 0,031
BaP	2,547 \pm 0,056	2,509 \pm 0,087
DBahA	0,280 \pm 0,048	0,288 \pm 0,023
IP	3,876 \pm 0,182	4,01 \pm 0,91
BghiP	4,044 \pm 0,213	3,18 \pm 0,72

En la tabla III.23 se muestran los resultados obtenidos para las recuperaciones analíticas promedio de cada familia de compuesto, así como los coeficientes de variación promedio de los resultados, sobrecargando un blanco de filtro al igual que en la tabla III.24 se muestran los resultados obtenidos para la sobrecarga de una muestra de particulado atmosférico.

Tabla III.23. Recuperación analítica del método de análisis sobrecargando un filtro en blanco (n=3)

Compuestos	% Recuperación	% CV
n-alcanos	80,6	3,0
HAP	85,1	2,5
n-alcanoles	84,9	2,6
Ácidos n-alcanoicos	89,7	9,3

Tabla III.24. Recuperación analítica del método de análisis sobrecargando una muestra (n=3)

Compuestos	% Recuperación	%CV
n-alcanos	106	8,0
HAP	83,9	8,8
n-alcanoles	106	6,9
Ácidos n-alcanoicos	89,6	8,2

Finalmente para la caracterización un número elevado de muestras se elige como método de análisis la determinación directa de los compuestos polares sin derivatizar, puesto que el tratamiento de muestra es menor y los límites de cuantificación permiten la cuantificación de forma satisfactoria.

RESUMEN DE TABLAS

Tabla III.1. Recuperación analítica (%) de la etapa de extracción (n=3).....	50
Tabla III.2. Recuperación de la etapa de extracción MAE con 15 mL de una mezcla hexano:acetona (1:1) (n=3).....	52
Tabla III.3.- Recuperación de la etapa de fraccionamiento (n= 3).....	55
Tabla III.4. Eficacia de la reacción (% recuperación) de derivatización de los ácidos n-alcanoicos con BF ₃ /MeOH (n = 6).....	67
Tabla III.5. Condiciones cromatográficas para la inyección en PTV para la determinación de los n-alcanos y de los derivados de los n-alcanos y ácidos n-alcanoicos	79
Tabla III.6. Condiciones cromatográficas para la inyección en PTV para la determinación de los n-alcanos y los ácidos n-alcanoicos sin derivatizar.....	83
Tabla III.7. Condiciones cromatográficas para la determinación de HAP por HPLC-FI-UV.....	85
Tabla III.8. Condiciones del programa de fluorescencia para la determinación de HAP por HPLC-FI-UV.....	85
Tabla III.9. Condiciones de gradiente de la fase móvil en HPLC-FI-UV.....	86
Tabla III.10. Precisión intermedia (%CV) de la medida instrumental	88
Tabla III.11. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los n-alcanos.....	90
Tabla III.12. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los n-alcanos sin derivatizar.....	91
Tabla III.13. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los n-alcanos como trimetilsilil derivados.....	91
Tabla III.14. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los ácidos n-alcanoicos sin derivatizar	92
Tabla III.15. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos	93
Tabla III.16. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos.....	94
Tabla III.17. Parámetros de linealidad de las rectas de regresión de los HAP	95
Tabla III.18. LD y LC en ng mL ⁻¹ de los n-alcanos.....	96
Tabla III.19. LD y LC en ng mL ⁻¹ de los HAP	97
Tabla III.20. LD y LC en ng mL ⁻¹ de los n-alcanos.....	97
Tabla III.21. LD y LC en ng mL ⁻¹ de los ácidos n-alcanoicos	98
Tabla III.22. Exactitud del método para los HAP usando SRM 1649a	100
Tabla III.23. Recuperación analítica del método de análisis sobrecargando un filtro en blanco (n=3)	101
Tabla III.24. Recuperación analítica del método de análisis sobrecargando una muestra (n=3)	101

RESUMEN DE FIGURAS

Figura III.1. Microondas ETHOS SEL de Millestone y baño de ultrasonidos BRANSON.....	47
Figura III.2. Programa de temperatura de extracción en el Microondas.....	48
Figura III.3. Cromatograma CG-FID correspondiente a las pruebas iniciales de blanco de derivatización con BF ₃ /MeOH (10%).....	59
Figura III.4. (A) Cromatograma CG-MS (m/z=143) de un blanco de derivatización con BF ₃ /MeOH (10%); (B) Espectros de masas de las interferencias encontradas.....	60
Figura III.5. Cromatograma GC-FID correspondiente a un blanco de derivatización con BF ₃ /MeOH (10%) con la utilización de jeringas de vidrio y el lavado exhaustivo del material.....	62
Figura III.6. Cromatograma GC-FID correspondiente a un blanco de derivatización con BSTFA empleando condiciones iniciales.....	63
Figura III.7. Cromatograma GC-FID correspondiente a un blanco de derivatización con BSTFA empleando microjeringas de vidrio y después de someter el material empleado al protocolo de limpieza descrito.....	63
Figura III.8. Esquema de la reacción de derivatización de un ácido n-alcanoico con metanol en presencia de BF ₃	64
Figura III.9. Esquema de la reacción de sililación.....	68
Figura III.10. Fórmula química de BSTFA (C ₈ H ₁₈ F ₃ NOSi ₂).....	69
Figura III.11. Esquema de la reacción de derivatización de un ácido n-alcanoico con BSTFA.....	69
Figura III.12. Fórmula química de trimetilclorosilano (C ₃ H ₉ ClSi).....	72
Figura III.13. Programa de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo de gases.....	79
Figura III.14. Cromatograma de una disolución patrón de los n-alcacos (C ₁₃ -C ₃₆).....	80
Figura III.15. Cromatograma de una disolución patrón de los trimetilsilil derivados de los n-alcacos (C ₁₄ -OH al C ₂₆ -OH).....	81
Figura III.16. Cromatograma de una disolución patrón de los ésteres metílicos de los ácidos n-alcanoicos (C _{6:0} -C _{24:0}).....	81
Figura III.17. Cromatograma de una disolución patrón de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos (C _{6:0} -C _{24:0}).....	82
Figura III.18. Programa de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo de gases para el análisis de n-alcacos sin derivatizar.....	83
Figura III.19. Programa de temperaturas del horno y del inyector del cromatógrafo de gases para el análisis de ácidos n-alcanoicos sin derivatizar.....	83
Figura III.20. Cromatograma de una disolución patrón de n-alcacos sin derivatizar.....	84

<i>Figura III.21. Cromatograma de una disolución patrón de ácidos n-alcánicos del C_{6:0} al C_{24:0} sin derivatizar</i>	<i>84</i>
<i>Figura III.22. Cromatograma de una disolución patrón de HAP en HPLC-Fl.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura III.23. Cromatograma de una disolución patrón de HAP en HPLC con detector PDA a $\lambda = 254$ nm.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura III.24. Cromatograma de una disolución patrón de HAP en HPLC con detector PDA a $\lambda = 300$ nm.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura III.25. Esquema del método de análisis seleccionado para la determinación de la fracción orgánica del particulado atmosférico</i>	<i>99</i>

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez-Aviles, O.; Cuadra-Rodriguez, L.; Gonzalez-Illan, F.; Quinones-Gonzalez, J.; Rosario, O. (2007). Optimization of a novel method for the organic chemical characterization of atmospheric aerosols based on microwave-assisted extraction combined with stir bar sorptive extraction. *Analytica Chimica Acta*, 597, 273-281.
- Alves, C.; Pio, C.; Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35, 5485-5496.
- Anttila, P.; Hyotylainen, T.; Heikkila, A.; Jussila, M.; Finell, J.; Kulmala, M.; Riekkola, M. L. (2005). Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal Of Separation Science*, 28, 337-346.
- Azevedo, D. A.; Moreira, L. S.; de Siqueira, D. S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 33, 4987-5001.
- Beihoffer, J.; Ferguson, C. (1994). Determination Of Selected Carboxylic-Acids And Alcohols In Groundwater By Gc-Ms. *Journal Of Chromatographic Science*, 32, 102-106.
- Beiner, K.; Plewka, A.; Haferkorn, S.; Engewald, W.; Herrmann, H. (2009). Quantification of organic acids in particulate matter by coupling of thermally assisted hydrolysis and methylation with thermodesorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 38, 6642-6650.
- Bin Abas, M. R.; Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T. (2004). Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes. *Chemosphere*, 55, 1089-1095.
- Bin Abas, M. R.; Rahman, N. A.; Omar, N.; Maah, M. J.; Abu Samah, A.; Oros, D. R.; Otto, A.; Simoneit, B. R. T. (2004). Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, 38, 4223-4241.
- Blanch, G. P.; Ibanez, E.; Herraiz, M.; Reglero, G. (1994). Use Of A Programmed-Temperature Vaporizer For Off-Line Sfe/Gc Analysis In Food Composition Studies. *Analytical Chemistry*, 66, 888-892.
- Blanco, E.V.; Mahía, P.L.; Lorenzo, S.M.; Rodríguez, D.P.; Fernández, E.F. (2000). Optimization of microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments : comparison with the soxhlet extraction method. *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 283
- Blau, K.; Halket, J. M. (1993). *Handbook of Derivatives for Chromatography*.
- Bozlaker, A.; Muezzinoglu, A.; Odabasi, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1093-1102.
- Brown, S. G.; Herckes, P.; Ashbaugh, L.; Hannigan, M. P.; Kreidenweis, S. M.; Collett, J. L. (2002). Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment*, 36, 5807-5818.
- Bruno, P.; Caselli, M.; de Gennaro, G.; Tutino, M. (2007). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers. *Talanta*, 72, 1357-1361.
- Camel, V. (2001). Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*, 126, 1182-1193.

- Campo, P.; Sorial, G. A.; Suidan, M. T.; Venosa, A. D. (2006). Statistical evaluation of an analytical GC/MS method for the determination of long chain fatty acids. *Talanta*, 68, 888-894.
- Concha-Graña, E.; Piñeiro-Iglesias, M.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D. (2009). A comparison of microwave assisted extraction and pressurized fluid extraction with the classical methods in the analysis of persistent organic pollutants from environmental samples. *Methods & New Trends in Environmental, Biological and Food Analysis of Persistent Organic Pollutants (POPs). A Review*, 139-160.
- Correa, S. M.; Arbilla, G. (2006). Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 40, 6821-6826.
- Crimmins, B. S.; Baker, J. E. (2006). Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*, 40, 6764-6779.
- Cheng, Y.; Li, S. M. (2005). Nonderivatization analytical method of fatty acids and cis-pinonic acid and its application in ambient PM_{2.5} aerosols in the greater Vancouver area in Canada. *Environmental Science & Technology*, 39, 2239-2246.
- Cheng, Y.; Li, S. M.; Leithead, A. (2006). Chemical characteristics and origins of nitrogen-containing organic compounds in PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser Valley. *Environmental Science & Technology*, 40, 5846-5852.
- Christie, W. W. (1993). Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. *Advances in Lipid Methodology*, 2, 69-111.
- Denis, E.H.; Toney, J.L.; Tarozo, R.; Anderson, R.S.; Roach, L.D.; Huang, Y. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. *Organic Geochemistry*, 45, 7-17.
- Eder, K.; Reichlmayrlais, A. M.; Kirchgessner, M. (1991). Gas-Chromatographic Analysis Of Fatty-Acid Methyl-Esters - Avoiding Discrimination By Programmed Temperature Vaporizing Injection. *Journal Of Chromatography*, 588, 265-272.
- Engling, G.; Herckes, P.; Kreidenweis, S. M.; Malm, W. C.; Collett, J. L. (2006). Composition of the fine organic aerosol in Yosemite National Park during the 2002 Yosemite Aerosol Characterization Study. *Atmospheric Environment*, 40, 2959-2972.
- Falkovich, A. H.; Rudich, Y. (2001). Analysis of semivolatile organic compounds in atmospheric aerosols by direct sample introduction thermal desorption GC/MS. *Environmental Science & Technology*, 35, 2326-2333.
- Feng, J. L.; Hu, M.; Chan, C. K.; Lau, P. S.; Fang, M.; He, L. Y.; Tang, X. Y. (2006). A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones. *Atmospheric Environment*, 40, 3983-3994.
- Fernández-González, V. DEA: Métodos de análisis de hidrocarburos. Universidad de A Coruña, 2003.
- Freeman, D. J.; Cattell, F. C. R. (1990). Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 24, 1581-1585.
- Gogou, A. I.; Apostolaki, M.; Stephanou, E. G. (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal Of Chromatography A*, 799, 215-231.

- Gomez-Ruiz, J.A.; Cordeiro, F.; López, P.; Wenzl, T. (2009). Optimisation and validation of programmed temperature vaporization (PTV) injection in solvent vent mode for the analysis of the 15+1 EU-priority PAHs by GC-MS. *Talanta*, 15, 643-650.
- González, A. G.; Herrador, M. Á. (2007). A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 227-238.
- Grandesso, E.; Ballesta, P.P.; Kowalewski, K. (2012). Thermal desorption GC-MS as a tool to provide PAH certified standard reference material on particulate matter quartz filters. *Talanta*, accepted manuscript.
- Guo, Z. G.; Sheng, L. F.; Feng, J. L.; Fang, M. (2003). Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37, 1825-1834.
- Harrad, S.; Hassoun, S.; Romero, M. S. C.; Harrison, R. M. (2003). Characterisation and source attribution of the semi-volatile organic content of atmospheric particles and associated vapour phase in Birmingham, UK. *Atmospheric Environment*, 37, 4985-4991.
- Herraiz, M.; Reglero, G.; Herraiz, T. (1989). Evaluation Of A Ptv Injector For Quantitative-Analysis Of Volatile Compounds At Low Concentrations. *Hrc-Journal Of High Resolution Chromatography*, 12, 442-446.
- Hou, X. M.; Zhuang, G. S.; Sun, Y. L.; An, Z. S. (2006). Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China. *Atmospheric Environment*, 40, 3251-3262.
- Jaffe, R.; Rushdi, A. I.; Medeiros, P. M.; Simoneit, B. R. T. (2006). Natural product biomarkers as indicators of sources and transport of sedimentary organic matter in a subtropical river. *Chemosphere*, 64, 1870-1884.
- Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Edney, E. O. (2004). Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development. *Analytical Chemistry*, 76, 4765-4778.
- Kavouras, I. G.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stephanou, E.G.; Oyola, P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33, 4977-4986.
- Konieczka, P.; Namiesnik, J. (2010). Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques. *Journal Of Chromatography A*, 1217, 882-891.
- Kumar, B.; Sharma, A.K.; Tyagi, A.; Gaur, R.; Verma, V.K.; Singh, S.K.; Kumar, S.; Sharma, C.S. (2012). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls and their source identification in urban roadside soils. *Scholars Research Library*, 4, 1906-1914.
- Li, M.; McDow, S. R.; Tollerud, D. J.; Mazurek, M. A. (2006). Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment*, 40, 2260-2273.
- Little, J. L. (1999). Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. Review. *Journal Of Chromatography A*, 844, 1-22.
- Lopez-Ávila, V.; Young, R.; Beckert, W.F. (1994). Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments. *Analytical Chemistry*, 66, 1097-1106.

- Luque de Castro, M. D.; Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal Of Chromatography A*, 1217, 2383-2389.
- Mazquiaran, M. A. B.; de Pinedo, L. C. O. (2007). Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research*, 85, 288-299.
- Miñones-Vázquez, M. Tesis de Licenciatura: *Estudio de la inyección con temperatura programada (PSS) para la determinación cromatográfica de hidrocarburos alifáticos en particulado atmosférico*. Universidad de A Coruña, 2000.
- Nollet, L.M.L. (2000). *Handbook of water analysis*.
- Ohura, T.; Amagai, T.; Fusaya, M.; Matsushita, H. (2004). Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan. *Environmental Science & Technology*, 38, 49-55.
- Orata, F. (2012). Derivatization reactions and reagents for Gas Chromatography Analysis, *Adeadvanced Gas Chromatography. Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*.
- Park, S. S.; Bae, M. S.; Schauer, J. J.; Kim, Y. J.; Cho, S. Y.; Kim, S. J. (2006). Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign. *Atmospheric Environment*, 40, 4182-4198.
- Pashynska, V.; Vermeylen, R.; Vas, G.; Maenhaut, W.; Claeys, M. (2002). Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. *Journal Of Mass Spectrometry*, 37, 1249-1257.
- Peres, V. F.; Saffi, J.; Melecchi, M. I. S.; Abad, F. C.; Jacques, R. D.; Martinez, M. M.; Oliveira, E. C.; Caramao, E. B. (2006). Comparison of soxhlet, ultrasound-assisted and pressurized liquid extraction of terpenes, fatty acids and Vitamin E from *Piper gaudichaudianum* Kunth. *Journal Of Chromatography A*, 1105, 115-118.
- Pietrogrande, M.C.; Abbaszade, G.; Schnelle-Kreis, J.; Bacco, D.; Mercuriali, M.; Zimmermann, R. (2011). Seasonal variation and source estimation of organic compounds in urban aerosol of Augsburg, Germany. *Environmental Pollution*, 159, 1861-1868.
- Piñeiro-Iglesias, M.; Lopez-Mahia, P.; Vazquez-Blanco, E.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prado-Rodriguez, D. (2000). Comparison between Soxhlet, ultrasonic and microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter. *Fresenius Environmental Bulletin*, 9, 17-22.
- Piñeiro-Iglesias, M. Tesis doctoral: *Estudio de métodos de análisis y niveles de hidrocarburos en aire. Caracterización del particulado atmosférico*, Universidad de A Coruña, 2002.
- Piñeiro-Iglesias, M.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodriguez, D.; Querol, X.; Alastuey, A. (2003). A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, 37, 4171-4175.
- Pio, C. A.; Alves, C. A.; Duarte, A. C. (2001). Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, 35, 1365-1375.
- Prichard, E.; Mackay, G. M.; Points, J. *Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, Reino Unido, 1996.

- Priego-Capote, F.; Luque-Garcia, U.; de Castro, M. D. L. (2003). Automated fast extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil by focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron-capture detection. *Journal Of Chromatography A*, 994, 159-167.
- Ravindra, K.; Bencs, L.; Wauters, E.; de Hoog, J.; Deutsch, F.; Roekens, E.; Bleux, N.; Berghmans, P.; Van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771-785.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (1997). Sources of fine organic aerosol.8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science & Technology*, 31, 2731-2737.
- Saitta, M.; Lo Curto, S.; Salvo, F.; Di Bella, G.; Dugo, G. (2002). Gas chromatographic-tandem mass spectrometric identification of phenolic compounds in Sicilian olive oils. *Analytica Chimica Acta*, 466, 335-344.
- Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (2001). Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C-1-C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science & Technology*, 35, 1716-1728.
- Schreiner, M.; Hulan, H. W. (2004). Determination of the carbon deficiency in the flame ionization detector response of long-chain fatty acid methyl esters and dicarboxylic acid dimethyl esters. *Journal Of Chromatography A*, 1045, 197-202.
- Shimmo, M.; Hyotylainen, T.; Hartonen, K.; Riekkola, M. L. (2001). On-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of organic acids. *Journal Of Microcolumn Separations*, 13, 202-210.
- Shimmo, M.; Jantti, J.; Aalto, P.; Hartonen, K.; Hyotylainen, T.; Kulmala, M.; Riekkola, M. L. (2004). Characterisation of organic compounds in aerosol particles from a Finnish forest by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 378, 1982-1990.
- Shu, Y.Y.; Lao, R.C.; Chiu, C.H.; Turle, R. (2000). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, 41, 1709-1716.
- Sigma-Aldrich (1996). Use of BSTFA silylating reagent to prepare volatile derivatives for GC. *Application Note*, 111.
- Sigma-Aldrich (1998). BF₃-Methanol, 10% w/w. *Product Specification*.
- Simoneit, B. R. T.; Sheng, G. Y.; Chen, X. J.; Fu, J. M.; Zhang, J.; Xu, Y. P. (1991). Molecular Marker Study Of Extractable Organic-Matter In Aerosols From Urban Areas Of China. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 25, 2111-2129.
- Sin, D. W. M.; Fung, W. H.; Lam, C. H. (2002). Measurement of carbonaceous aerosols: validation and comparison of a solvent extraction-gas chromatographic method and a thermal optical transmittance method. *Analyst*, 127, 614-622.
- Stan, H. J.; Linkerhagner, M. (1996). Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection - State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting. *Journal Of Chromatography A*, 750, 369-390.

- Stan, H. J.; Linkerhagner, M. (1996). Large-volume injection in residue analysis with capillary gas chromatography using a conventional autosampler and injection by programmed-temperature vaporization with solvent venting. *Journal Of Chromatography A*, 727, 275-289.
- Stephanou, E. G.; Stratigakis, N. E. (1993). Determination Of Anthropogenic And Biogenic Organic-Compounds On Airborne Particles - Flash Chromatographic Fractionation And Capillary Gas-Chromatographic Analysis. *Journal Of Chromatography*, 644, 141-151.
- Stöckl, D.; D'Hondt, H.; Thienpont, L. M. (2009). Method validation across the disciplines-Critical investigation of major validation criteria and associated experimental protocols. *Journal of Chromatography B*, 877, 2180-2190.
- Teske, J.; Efer, J.; Engewald, W. (1998). Large-volume PTV injection: Comparison of direct water injection and in-vial extraction for GC analysis of triazines. *Chromatographia*, 47, 35-41.
- Vecera, Z.; Bartosikova, A.; Sklenska, J.; Mikuska, P. (2005). A large volume injection procedure for GC-MS determination of PAHs and PCBs. *Chromatographia*, 61, 197-200.
- Viana, M.; Querol, X.; Alastuey, A.; Gangoiti, G.; Menendez, M. (2003). PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment*, 37, 2879-2891.
- Wang, G. H.; Huang, L. M.; Zhao, X.; Niu, H. Y.; Dai, Z. X. (2006). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research*, 81, 54-66.
- Winberry, W.T.; Murphy, N.T.; Riggan, R.M. (1990) Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Air, *EPA Methods*, Park Ridge, NJ, Noyes Data Corp.
- Wu, J. M.; Lee, H. K. (2006). Ion-pair dynamic liquid-phase microextraction combined with injection-port derivatization for the determination of long-chain fatty acids in water samples. *Journal Of Chromatography A*, 1133, 13-20.
- Yamamoto, S.; Kawamura, K.; Seki, O. (2011). Long-range atmospheric transport of terrestrial biomarkers by the Asian winter monsoon: Evidence from fresh snow from Sapporo, northern Japan. *Atmospheric Environment*, 45, 3553-3560.
- Yassaa, N.; Meklati, B. Y.; Cecinato, A.; Marino, F. (2001). Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources. *Environmental Science & Technology*, 35, 306-311.
- Yusá, V.; Quintas, G. ; Pardo, O.; Pastor, A.; de la Guardia, M. (2006). Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection-gas chromatography- mass spectrometry. *Talanta*, 69, 807-815.
- Yu, J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. (1998). Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 32, 2357-2370.
- Zheng, M.; Wan, T. S. M.; Fang, M.; Wang, F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong - Identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*, 31, 227-237.
- Zheng, M.; Fang, M.; Wang, F.; To, K. L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM2.5 aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 34, 2691-2702.

CAPÍTULO IV: COMPOSICIÓN DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA EN EL ENTORNO DE A CORUÑA

Estudio de la composición orgánica y niveles del PM en tres entornos diferenciados (urbano, industrial y suburbano) de la ciudad de A Coruña. Estudio de evolución e identificación de fuentes del PM.

CAPÍTULO IV: COMPOSICIÓN DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA EN EL ENTORNO DE A CORUÑA	111
1. INTRODUCCIÓN	115
1.1. Muestreo de materia particulada atmosférico.....	115
2. AREA DE ESTUDIO	119
2.1. Situación geográfica y descripción de los puntos de muestreo	119
2.2. Calendario de muestreo y características meteorológicas de la zona	123
3. NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO	133
4. N-ALCANOS.....	136
5. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)	142
6. N-ALCANOLES.....	153
7. ÁCIDOS n-ALCANOICOS	161
8. CARACTERIZACIÓN DE POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN DE PM.....	168
8.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)	179
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189

COMUNICACIONES A CONGRESOS

European Aerosol Conference. Salzburgo (Austria), 9-14 de septiembre de 2007.

Seasonal dependence of polar and non-polar organic compounds in aerosols in the atmosphere of a Coruña city (NW-Spain). D. García-Gacio, M. Piñeiro-Iglesias, E. Concha-Graña, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez.

IX International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field (IX ISAMEF). Pollensa, Mallorca (España), 3-5 de octubre de 2007.

Spatial Variation of the solvent extractable organic compounds (SEOC) in PM10 samples. D. García-Gacio, M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, S. Muniategui, E. Fernández, D. Prada.

X Congreso Español e Iberoamericano de Sanidad Ambiental. A Coruña (España), 28-30 octubre de 2009.

Caracterización química de la materia particulada (PM10 y PM2,5) en el aire de la ciudad de A Coruña y su entorno (2004-2005). G. Blanco Heras, D. García Gacio, M. Piñeiro Iglesias, M.C. Prieto Blanco, P. López Mahía, D. Prada Rodríguez.

libro de actas 9(1) 96,2009. ISSN: 1577-9572.

Foro de investigadores e investigadoras en Medio Ambiente da UDC. CEIDA(Centro de extensión universitaria e divulgación ambiental de Galicia), Oleiros-A Coruña (España) 21 de junio de 2011.

Estudios relacionados con la calidad del aire: caracterización química de la materia particulada, compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y nanopartículas. P. López-Mahía, D. Pérez-Rial, G. Blanco-Heras, M. Piñeiro Iglesias, C. Moscoso-Pérez, D. García-Gacio, V. Juncal-Bello, M.C. Prieto-Blanco, J. Moreda-Piñeiro, I. Turnes Carou, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de este capítulo se indican los resultados obtenidos del análisis de muestras de particulado atmosférico para las dos fracciones granulométricas estudiadas (PM_{10} y $PM_{2,5}$), recogidas en tres entornos claramente diferenciados en las proximidades de la ciudad de A Coruña durante los años 2004 y 2005. Se presentan resultados de concentración de los compuestos orgánicos mayoritarios, estableciendo valores promedio y describiendo variaciones estacionales de los mismos. Además, de los perfiles de emisión se pueden extraer ciertos parámetros capaces de ayudar en la identificación de posibles fuentes de contaminación.

Finalmente se presentan también los resultados obtenidos de la aplicación de ciertas herramientas quimiométricas básicas, para facilitar el tratamiento de un gran número de datos, considerando la cantidad de compuestos y muestras analizadas.

1.1. Muestreo de materia particulada atmosférica

El muestreo es la primera etapa del proceso de caracterización de sustancias contaminantes en la materia particulada. Para tener resultados fidedignos la muestra debe ser representativa del aire del punto de muestreo, y debe facilitar los posteriores procedimientos analíticos de identificación y cuantificación de las sustancias contaminantes.

Como ya se ha mencionado en el capítulo I de introducción existen métodos UNE normalizados, tanto para la determinación de la fracción másica $PM_{2,5}$ de la materia particulada en suspensión (UNE-EN-14907), como para la determinación de la fracción másica PM_{10} (UNE-EN-12341).

La norma UNE-EN 12341 especifica el funcionamiento de los equipos de muestreo para partículas PM_{10} con el fin de armonizar su medición dentro del marco de la Directiva de Consejo de la Unión Europea 2008/50/EC.

De forma similar en la norma UNE-EN 14907 se describe un método normalizado para la determinación de la concentración másica de $PM_{2,5}$ de la materia particulada en suspensión en aire ambiente, mediante muestreo de la materia particulada en filtros y pesada de los mismos por medio de una balanza.

Estas dos normas son aplicables a diseños que operan a caudales significativamente diferentes, los sistemas de “bajo volumen” y los de “alto volumen”, además la norma UNE-EN 12341 hace referencia a un tercer tipo de sistemas de “superalto volumen”.

La caracterización de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC, *Semi Volatile Organic Compounds*) en partículas atmosféricas ha adquirido gran interés, desde que se ha conocido que algunos de estos compuestos son los responsables de los efectos sobre la

climatología y principalmente sobre la salud. El análisis de SVOC requiere muestreos de grandes volúmenes de aire o la combinación de varias muestras para obtener suficiente cantidad de muestra (Álvarez-Avilés y cols., 2007).

El muestreo de PM mediante métodos de filtración presenta como principal desventaja los posibles errores asociados a la pérdida de compuestos semivolátiles del filtro, contaminación de las partículas durante el transporte y almacenamiento y alteración de la composición química provocada por reacciones del PM con gases atmosféricos durante el muestreo. El transporte, deposición y las transformaciones químicas de SVOC están controlados principalmente por el reparto entre fase gas y fase particulada (Bidleman, 1988). El intercambio de SVOC entre ambas fases puede provocar errores en el muestreo, tanto proporcionando desviaciones positivas como negativas (Benneth y Stockburger, 1994; Hart y Pankow, 1994). Las pérdidas de los compuestos de mayor volatilidad son debidas a la caída de presión a través de los filtros de muestreo, dando como resultado una subestimación de la concentración de partículas, especialmente para periodos de muestreo largos. Por otra parte, la adsorción de compuestos orgánicos en fase gas a los filtros puede dar lugar a la sobrestimación de la concentración de compuestos en la fase particulada. Un tercer tipo de error en el muestreo son las posibles reacciones de algunos compuestos orgánicos con algunos gases, como los HAP con óxidos de nitrógeno para formar nitro-HAP o con ozono y otros oxidantes para formar oxi-HAP (Finlayson-Pitts y Pitts, 1997).

Algunos autores ya han evaluado la eficiencia de este tipo de muestreo para compuestos orgánicos semivolátiles; contabilizando pérdidas por volatilización superiores al 80% para n-alcános de menos de 27 átomos de carbono y para HAP de menos de cuatro anillos aromáticos (Kavouras y cols., 1999).

Así la norma UNE-EN 15549 (junio 2008) indica que en ciertas circunstancias, en presencia de oxidantes, tales como ozono, el BaP puede degradarse. En situaciones específicas, esto puede dar como resultado pérdidas de BaP superiores al 50%. Esta nueva norma modifica a la norma UNE-EN 12341 con la introducción de un denuder de ozono en el sistema de muestreo que es capaz de reducir sustancialmente las pérdidas de BaP.

El principio de medida del PM se basa en la filtración de un volumen de aire mediante el empleo de una bomba de aspiración y un sensor para la medida del caudal, de forma que las variaciones producidas en el flujo de aspiración durante el muestreo son compensadas por un aumento o disminución de la intensidad del caudal. El tiempo de muestreo y el caudal de aspiración y según el instrumento se indican en un registrador analógico o digital.

El muestreo de una determinada fracción granulométrica se basa en la utilización de cabezales de corte selectivos (10; 2,5 ó 1 μm) que emplean la impactación inercial para eliminar partículas con diámetros aerodinámicos superiores a un cierto valor (figura IV.1). El aire muestreado es aspirado a través de estos cabezales y acelerado mediante una serie de boquillas o toberas que lo dirigen sobre una superficie de impactación. La inercia de las partículas de mayor tamaño provoca que éstas impacten con la superficie y queden retenidas. Para evitar el rebote de las partículas en la superficie se recubre ésta con una fina película de grasa de silicona. De esta forma únicamente las partículas con diámetros aerodinámicos superiores a cierto valor (que depende de la velocidad del aire a la salida de las toberas y con una eficacia del 50 %) impactan y quedan retenidas en la superficie de la placa de impactación. Las partículas de diámetros aerodinámicos inferiores son retenidas en el filtro de muestreo. Los muestreos se realizan en períodos de aproximadamente 24 horas.

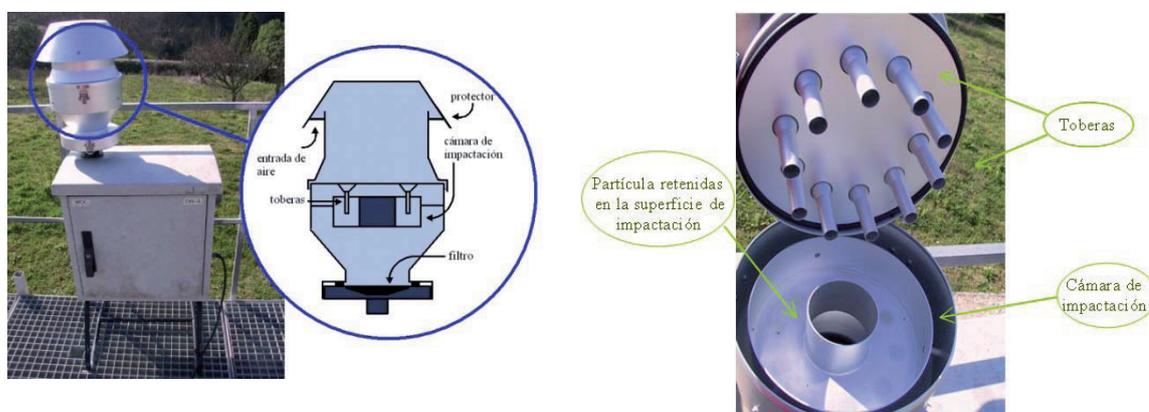


Figura IV.1. Esquema de uno de los captadores gravimétricos utilizados en este trabajo (CAV PM1025 de MCV)

Los sistemas de captación deben estar hechos de un material inerte, estable a la corrosión. Los captadores empleados en este estudio han sido calibrados previamente al comienzo de la campaña de muestreo. En el caso de los equipos de muestreo de PM_{10} se ha realizado empleando un manómetro de agua y un dispositivo que simula distintas cargas del filtro. El cabezal de impactación se ha limpiado antes de cada muestreo y la grasa de silicona se ha reemplazado diariamente.

Los muestreadores utilizados para la recogida de material particulado durante este trabajo son tres captadores de alto volumen, un TISCH (TISCH Environmental Inc. Cleves, Ohio, EEUU), y dos captadores Graseby-Andersen (Gibsonville, EEUU) para PM_{10} . Para la recogida de las muestras de $\text{PM}_{2,5}$ se utilizan dos captadores de alto volumen, un MCV CAV PM1025, un Digital Automatic High Volume Dust Sampler DHA80 y un captador de medio volumen MVS 6 D IND, Derenda.

La norma UNE-EN 12341 especifica el empleo de filtros de fibra de cuarzo, a fin de minimizar los artefactos en el filtro, y con una eficiencia de separación superior al 99,5 %. Los filtros utilizados en este estudio son filtros Schleischer&Schuell QF20 (Dassel, Alemania) de fibra de cuarzo de dimensiones adecuadas a cada uno de los equipos empleados (47 mm, 150 mm y 203 x 254 mm). Previamente al muestreo los filtros de fibra de cuarzo han sido revisados, respecto a la presencia de material de fibra suelto o defectos, y posteriormente acondicionados a 400 °C durante 12 horas para eliminar cualquier contenido de materia orgánica.

La determinación de la masa de partículas se ha realizado por el llamado método gravimétrico consistente en la pesada del filtro antes y después del muestreo. Esencialmente todos los filtros y la materia particulada depositada sobre ellos varían su peso con la humedad relativa como consecuencia del agua absorbida, por ello es necesario equilibrar los filtros a una temperatura y humedad controladas. Esta estabilización puede producir ciertas pérdidas de especies semivolátiles. La norma europea establece un período de 48 horas a humedad relativa del 50 % (± 5 %) y temperatura de 20°C (± 1 °C) previo a la pesada que se realiza en una sala con aire acondicionado y deshumidificador destinada a tal propósito. La resolución de las balanzas en la que se pesan los filtros debe ser, al menos, de 10 μg . Las balanzas empleadas han sido Sartorius Analytic y Sartorius Genius (Goettingen, Alemania).

Durante el transporte al punto de muestreo los filtros se han mantenido envueltos en papel de aluminio en el interior de sobres de tal forma que no se doblen o contaminen. La manipulación se ha realizado con pinzas de teflón con cuidado de no alterar los depósitos de material particulado. Una vez pesados los filtros muestreados se han conservado a -18 °C hasta el momento de su análisis. Para los análisis se han empleado diferentes alícuotas de muestra obtenidas mediante un sacabocados en distintas zonas del mismo, con objeto de obtener una muestra representativa del total (figura IV.2).

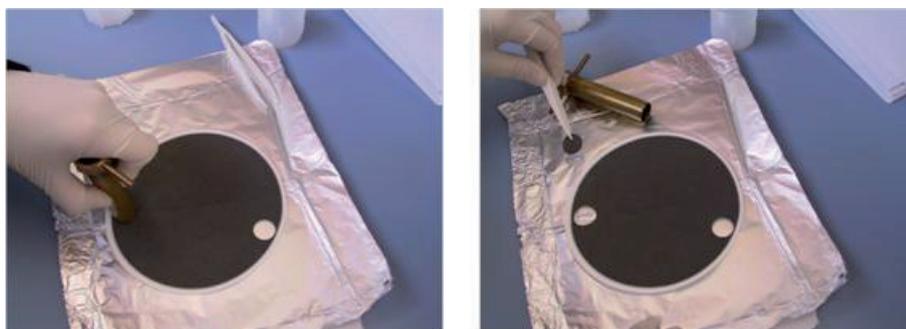


Figura IV.2. Obtención de las porciones de filtro mediante sacabocados

El resto del filtro se ha destinado a otros análisis dentro de una más exhaustiva caracterización. Estos análisis se englobaron dentro del proyecto de “*Caracterización química y origen de la materia particulada atmosférica en entornos urbano, industrial y rural de Galicia*” financiado por el ministerio de Educación y Ciencia (Ref: REN2003-08603-C04-01) e incluyen el análisis elemental de C, H, N y S, aniones orgánicos e inorgánicos y cationes mayoritarios, determinación de aldehídos, cetonas y HAP en la fracción soluble del PM, metales mayoritarios y traza. Todo ello ha formado parte de otros trabajos de investigación.

2. AREA DE ESTUDIO

2.1. Situación geográfica y descripción de los puntos de muestreo

La zona de estudio se encuentra al Noroeste de la Península Ibérica, en el entorno de la ciudad de A Coruña. Su densidad de población es una de las más altas de España (6503,52 Hab/Km²), puesto que la superficie municipal es muy reducida (37,83 Km²) y en ella se concentran 244.388 habitantes, siendo la segunda ciudad gallega en número de habitantes. Junto con los ayuntamientos vecinos de Arteixo, Culleredo, Cambre, Oleiros, Sada, Carral, Bergondo y Abegondo suman una población total de 396.864 habitantes (Intituto Galego de Estadística, 2011. www.ige.eu).

En la figura IV.3 se muestra el emplazamiento de la zona de estudio. Geográficamente limita al norte con el océano Atlántico, al este con la ría del Burgo y el municipio de Oleiros, al sur con el ayuntamiento de Culleredo y al oeste con el de Arteixo. Se escogieron tres puntos de muestreo para diferenciar los aportes urbanos, industriales y la contaminación de fondo en un entorno suburbano.



Figura IV.3. Situación geográfica de los puntos de muestreo

Aunque la ciudad de A Coruña es una ciudad mayoritariamente de servicios, también se dedica a la actividad industrial. En la periferia más inmediata a la ciudad, por el suroeste, se ubican varios polígonos: A Grela-Bens (el más grande de Galicia, en el que se engloban más de 550 industrias), PO.CO.MA.CO. (Polígono Comercial Mayorista de A Coruña) y Sabón. En estos polígonos destaca la función comercial, pero se encuentran también industrias químicas (plástico), metálicas (aluminio), alimenticias y energéticas. Entre las industrias energéticas se encuentra la refinera de petróleo y la central térmica de Sabón (Arteixo) con una potencia de 470 MW que consume fuel-oil. Más alejados de la ciudad, hacia el sureste, se encuentran otras serie de polígonos a lo largo de los municipios metropolitanos (Perillo, O Temple, O Burgo, Alvedro, Bergondo o Piadela). Y ya fuera del área de influencia directa de la ciudad se encuentran otras dos centrales térmicas, la de Meirama (Cerdeada) hacia el sur con una potencia de 550 Mw, en cuyas proximidades se ubica además una incineradora de residuos sólidos urbanos y As Pontes hacia el noreste, con una potencia de 1400 Mw. Además, el puerto es otro importante foco emisor que, con sus actividades de almacenaje, carga y descarga, incide en la acumulación de partículas en suspensión sobre los barrios que lo circundan hacia el suroeste.

Las industrias son una fuente importante de particulado; su contribución, la composición y las dimensiones de las partículas que se emiten dependen tanto de la industria como del tipo de tecnología utilizada. Las centrales térmicas son responsables de

casi la mitad de los elementos traza emitidos por la quema de combustibles fósiles. Todo esto a pesar de que las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible han ido incorporando tecnologías limpias, empleando en las líneas de producción equipos especiales como ciclones y precipitadores electrostáticos, que reducen en torno al 99% de las emisiones de particulado a la atmósfera.

En la figura IV.4 se muestra la localización de las instalaciones industriales situadas en las proximidades de la ciudad de A Coruña y que tienen la obligación de declarar sus emisiones en el Registro Europeo de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR, *European Pollutants Release and Transfer Register*), por lo tanto pueden considerarse como las que producen los mayores aportes de contaminantes. En Galicia existen 277 complejos industriales que declaran sus emisiones al PRTR, de los cuales 104 están localizados en la provincia de A Coruña.

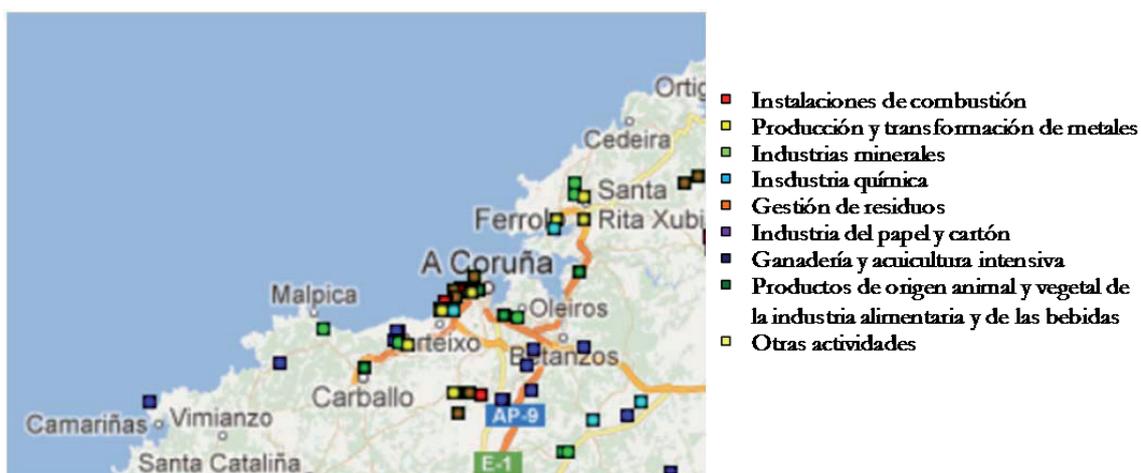


Figura IV.4. Complejos industriales del PRTR próximas al área objeto de estudio

Tanto por su densidad de población, como por su proximidad a gran número de fuentes de contaminación potenciales, resulta interesante el estudio de la calidad del aire del entorno de la ciudad de A Coruña.

Las muestras urbanas se recogen en el interior de las instalaciones de la Delegación de la Consellería de Sanidad (Xunta de Galicia) a pocos metros de la Ronda de Nelle, una de las avenidas con mayor tráfico de vehículos y próxima al centro de la ciudad (latitud 43,2202°N, longitud 8,2510°W). La estación se encuentra a unos 5 m de altura sobre el nivel del mar y en la figura IV.5, se muestra una fotografía en la que se observan los equipos de muestreo utilizados.



Figura IV.5. Detalle del emplazamiento urbano de muestreo de PM

Las muestras industriales se recogen en el polígono industrial de Sabón, en la localidad de Arteixo, situado al Suroeste de A Coruña, a pocos kilómetros de la ciudad, siguiendo la línea de costa (latitud 43,1825°N, longitud 8,2930°W). Las instalaciones pertenecen a Ferroatlántica S.L. está situada a 62 m de altura. El polígono industrial de Sabón cuenta con alrededor de 100 empresas que abarcan un amplio rango de actividades. Una central térmica en el propio polígono industrial y una planta refino de petróleo y una planta de transformación de aluminio, son algunos de los complejos industriales próximos a este núcleo industrial que emiten más contaminantes a la atmósfera (PRTR). En la figura IV.6 se muestra una fotografía en la que se observan los equipos de muestreo utilizados.



Figura IV.6. Detalle del emplazamiento industrial de muestreo de PM

Por último las muestras que representan el ambiente suburbano-rural (figura IV.7) se recogen en la localidad de Oleiros, al Noreste de la ciudad de la Coruña, también a poca

distancia de la línea de la costa, en las instalaciones del IUMA, una zona rodeada de zonas extensas de vegetación y urbanizaciones residenciales (latitud 43,2020°N, longitud 8,2810°W) y a 45 m sobre el nivel del mar.

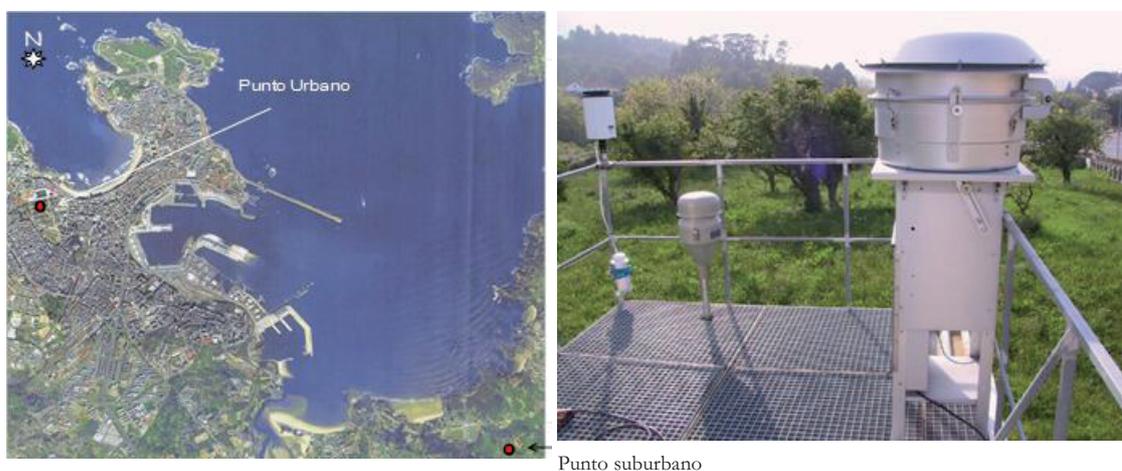


Figura IV.7. Detalle del emplazamiento rural de muestreo de PM

2.2. Calendario de muestreo y características meteorológicas de la zona

Las muestras de particulado se han tomado para periodos de 24 horas durante 89 días desde mayo del 2004 a mayo del 2005 de forma simultánea en las tres localizaciones descritas y para las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$ con un total de 534 muestras. El muestreo comienza a las 10-11 horas a.m. El calendario de muestreo (tabla IV.1) se ha diseñado de forma que se disponga de dos muestras semanales durante un periodo de un año y de forma que los días de la semana correspondientes se alternen de forma cíclica. De esta forma si en una semana los días en los que se ha muestreado corresponden a lunes y martes, la semana siguiente corresponderán a martes y miércoles y así sucesivamente. Con objeto de prever la posible pérdida de muestras debido a fallos instrumentales se ha muestreado un día adicional en cada semana.

Cuando se pretende llevar a cabo un estudio contaminación atmosférica resulta difícil no hacer referencia a las variables meteorológicas que afectan a la zona de muestreo como son la temperatura, la dirección y la velocidad del viento, la humedad relativa, la radiación solar y la pluviometría. La situación geográfica de Galicia le confiere un marcado carácter oceánico, que se traduce en una apreciable suavidad térmica, en ambientes húmedos y en abundantes precipitaciones.

La caracterización meteorológica del territorio gallego es el resultado de la yuxtaposición de caracteres fijos, impuestos por su localización latitudinal y de aquellos fenómenos importados a través de las masas de aire que transportan las condiciones de su

lugar de origen. El efecto importador de las masas de aire es lo que hace que se le preste máxima atención, ya que las características climáticas de Galicia dependen en gran medida de la naturaleza de distintas masas que llegan a ella. En este sentido, cabe destacar la especial importancia del océano Atlántico como área de partida de las masas más trascendentes de nuestra dinámica atmosférica.

Existen tres centros de acción que afectan a la dinámica atmosférica en superficie de Galicia, se trata de individuos isobáricos (centros de altas y bajas presiones permanentes) cuyo radio de acción afecta directamente a Galicia. El anticiclón de las Azores, que en el verano proporciona a Galicia una situación de abrigo aerológico, al impedir el desplazamiento de las borrascas noratlánticas sobre estas latitudes, siendo responsable de la ausencia de inestabilidad y precipitaciones estivales. Por otro lado, en invierno deja vía libre a la entrada de perturbaciones atlánticas a las que además alimenta de aire templado y húmedo.

Tabla IV.1. Calendario de muestreo

2004-2005	Mayo							Junio							Julio						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
						1	2		1	2	3	4	5	6				1	2	3	4
	3	4	5	6	7	8	9	7	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10	11
	10	11	12	13	14	15	16	14	15	16	17	18	19	20	12	13	14	15	16	17	18
	17	18	19	20	21	22	23	21	22	23	24	25	26	27	19	20	21	22	23	24	25
	24	25	26	27	28	29	30	28	29	30					26	27	28	29	30	31	
	31																				
	Agosto							Septiembre							Octubre						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
							1			1	2	3	4	5					1	2	3
	2	3	4	5	6	7	8	6	7	8	9	10	11	12	4	5	6	7	8	9	10
9	10	11	12	13	14	15	13	14	15	16	17	18	19	11	12	13	14	15	16	17	
16	17	18	19	20	21	22	20	21	22	23	24	25	26	18	19	20	21	22	23	24	
23	24	25	26	27	28	29	27	28	29	30				25	26	27	28	29	30	31	
30	31																				
Noviembre							Diciembre							Enero							
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	
1	2	3	4	5	6	7			1	2	3	4	5						1	2	
8	9	10	11	12	13	14	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	
15	16	17	18	19	20	21	13	14	15	16	17	18	19	10	11	12	13	14	15	16	
22	23	24	25	26	27	28	20	21	22	23	24	25	26	17	18	19	20	21	22	23	
29	30						27	28	29	30	31			24	25	26	27	28	29	30	
														31							
Febrero							Marzo							Abril							
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6					1	2	3	
7	8	9	10	11	12	13	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10	
14	15	16	17	18	19	20	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17	
21	22	23	24	25	26	27	21	22	23	24	25	26	27	18	19	20	21	22	23	24	
28							28	29	30	31				25	26	27	28	29	30		
Mayo							Junio							Julio							
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	
						1															
2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7		
9	10	11	12	13	14	15	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
16	17	18	19	20	21	22	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
23	24	25	26	27	28	29	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31				
30	31						28	29	30												

La depresión de Islandia, en el Atlántico norte, canaliza la masa de aire polar marítimo que circula por su margen izquierdo, además actúa como canalizadora de las borrascas atlánticas, su efecto se intensifica sobre todo en invierno. Los anticiclones térmicos centroeuropeos, que son los responsables, bajo condiciones dinámicas favorables, de los episodios de frío sobre Galicia, al canalizar sobre dicha región aire polar continental (figura IV.8).

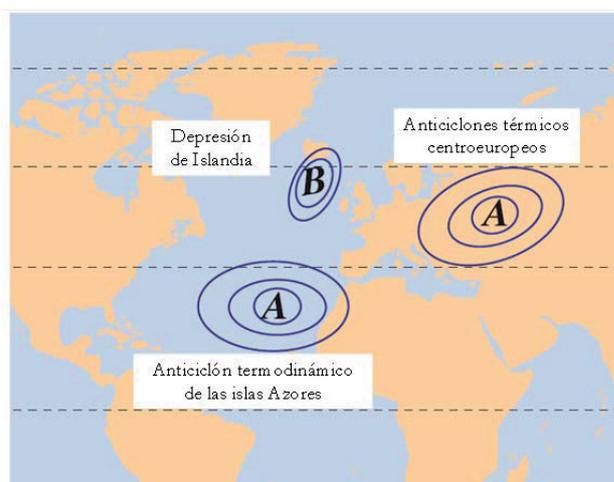


Figura IV.8. Localización de los principales individuos isobáricos que controlan la circulación atmosférica de Galicia (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006)

Al hablar de condiciones climáticas de Galicia, es necesario tener en cuenta, aparte de la dinámica atmosférica otros factores como el relieve. Las interacciones entre atmósfera y relieve son muy importantes, tanto la forma recortada como la presencia de barreras orográficas próximas a la línea de la costa provocan ascenso forzado de las masas de aire de recorrido oceánico que influyen en su inestabilización, haciendo mucho más eficaces las precipitaciones. Estos primeros ascensos convierten a la zona costera la de mayor captación de lluvia de toda Galicia. Un litoral curvado puede inducir procesos ciclogénicos o intensificar la inestabilidad de las perturbaciones oceánicas. Este es el caso del arco Ártabro, en el que se incluye la ría de A Coruña (Cortizas y cols., 1999).

En la tabla IV.2 se resumen los datos promedio anual de temperatura media, humedad, precipitación, y velocidad de viento para los meses de muestreo procedentes de la estación meteorológica de la Xunta de Galicia de Mabegondo, situada a pocos kilómetros de A Coruña y que se considera como representativa del área de estudio (Juncal, 2012)

Tabla IV.2. Variables meteorológicas promedio mensual durante el muestreo

	May	Jun	Jul	Ag	Sept	Oct	Nov	Dec	En	Feb	Mar	Abr	May
Temperatura/°C	14,2	18,7	18,5	18,7	17,4	14,2	9,9	8,4	9,2	6,1	10,7	12,1	14,2
Humedad/%	86	83	86	88	89	92	91	94	88	89	84	87	86
Precipitación/mm	65	31	19	94	33	284	37	104	48	47	78	112	79
Viento/m s ⁻¹	1,7	2,0	1,7	2,1	1,3	2,6	1,0	0,8	1,9	1,4	2,1	2,3	2,0

Durante los meses de noviembre a diciembre la temperatura media estuvo por debajo de los 11 °C mientras que el resto del período las temperaturas medias rondaron los 16 °C de media. Los meses más calurosos fueron los del verano, con máximos de 22 °C. El porcentaje de humedad relativa media mensual fue bastante elevado, oscilando entre el 83 y el 94%, siendo el valor medio anual del 86%. En cuanto a la precipitación, destacan como más lluviosos los meses de agosto, octubre y diciembre de 2004, junto con abril de 2005.

A continuación en la figura IV.9 se presentan los valores de las variables meteorológicas solamente como promedio de los días de muestreo, observando que no hay prácticamente diferencia en relación al promedio mensual.

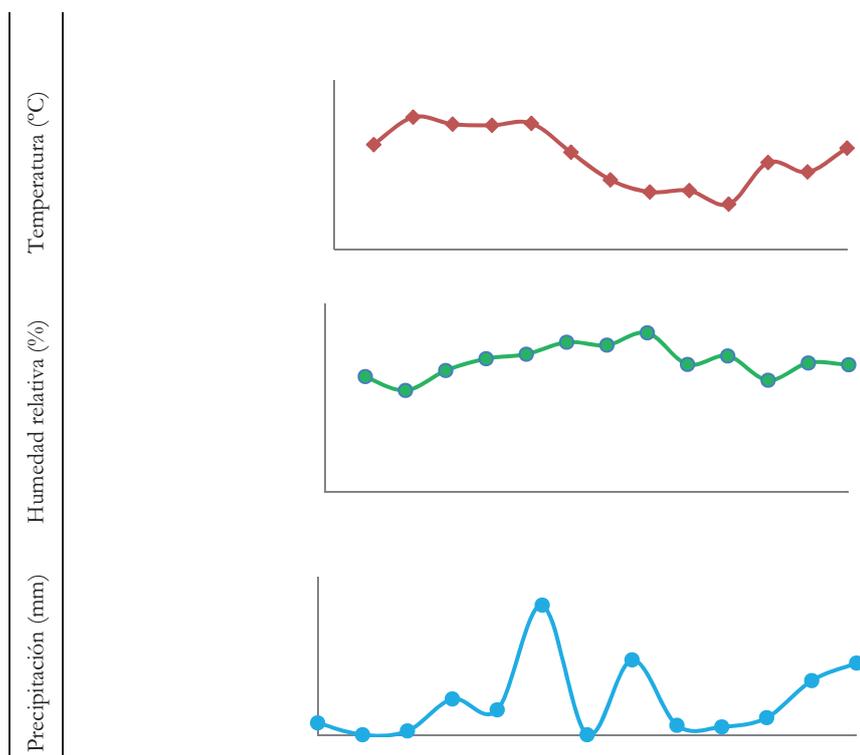


Figura IV.9. Promedios de la temperatura, humedad relativa y precipitación total para los días de muestreo

El viento es un fenómeno meteorológico complejo, puesto que es el resultado de un variado conjunto de factores, entre los que destacan la circulación general atmosférica, el relieve y los contrastes térmicos entre mar y tierra. Su estudio exige el análisis de las frecuencias de dirección, traducido gráficamente en la conocida rosa de los vientos, y de la intensidad de las rachas. Galicia, a nivel hemisférico, se encuentra en la zona de circulación de los ponientes, lo que implica que los vientos del tercer y cuarto cuadrante sean los predominantes, en especial durante el período otoño-invierno, mientras que en verano las altas presiones subtropicales invierten la rosa de los vientos haciendo que los flujos del primer y segundo cuadrante sean los de mayor frecuencia.

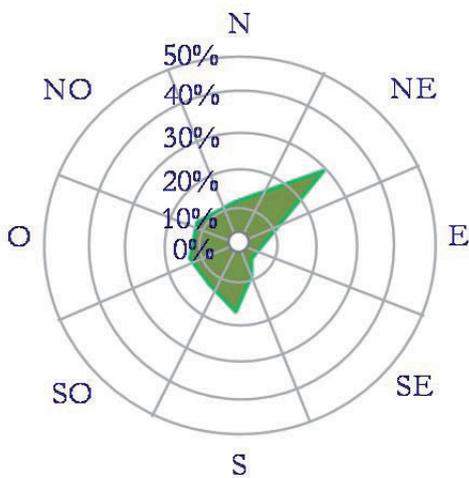
La dirección y velocidad de viento predominantes de la zona fueron representadas por medio de rosas de los vientos, que indican el porcentaje de tiempo en el que el viento sopla de las diferentes direcciones (figura IV.10) y la intensidad de viento más frecuente según la dirección (figura IV.11).

Las direcciones predominantes han sido NE y S para todo el periodo de muestreo, pero con variabilidad según las diferentes estaciones del año, siendo los vientos del NO, S y NE predominantes en primavera y verano mientras que en otoño e invierno los flujos del NE y N son los de mayor frecuencia.

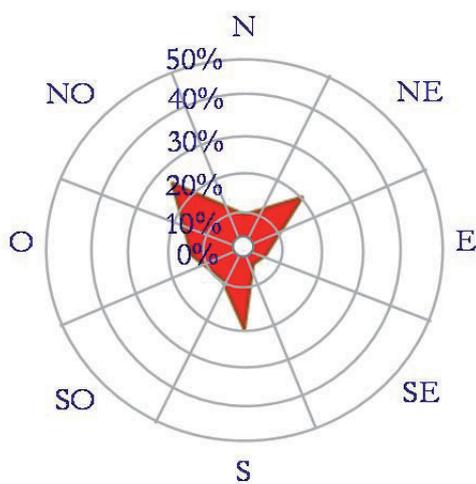
La dirección de viento predominante durante el período de muestreo que más veces se repite es la de NE, un 28,0% de los días del año la dirección viento predominante proviene de esa dirección. Un 13,9% de los días la dirección de viento predominante corresponde a N. Por otra parte un 12,5% de los días de muestreo la dirección de viento predominante es S. También se puede observar las diferencias entre los dos períodos estacionales.

Dirección (°) de viento predominante durante el período de muestreo

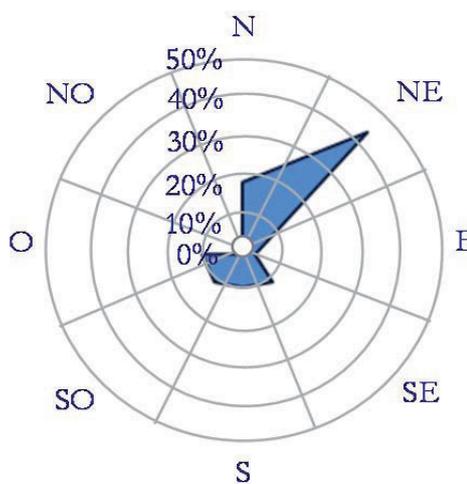
N=337,5°-22,5°; NE=22,5°-67,5°; E=67,5°-112,5°; SE=112,5°-157,5°;
 S=157,5°-202,5°; SO=202,5°-247,5°; O=247,5°-292,5°; NO=292,5°-337,5°



Todo el año



Primavera/verano



Otoño/invierno

Figura IV.10. Direcciones de viento predominantes

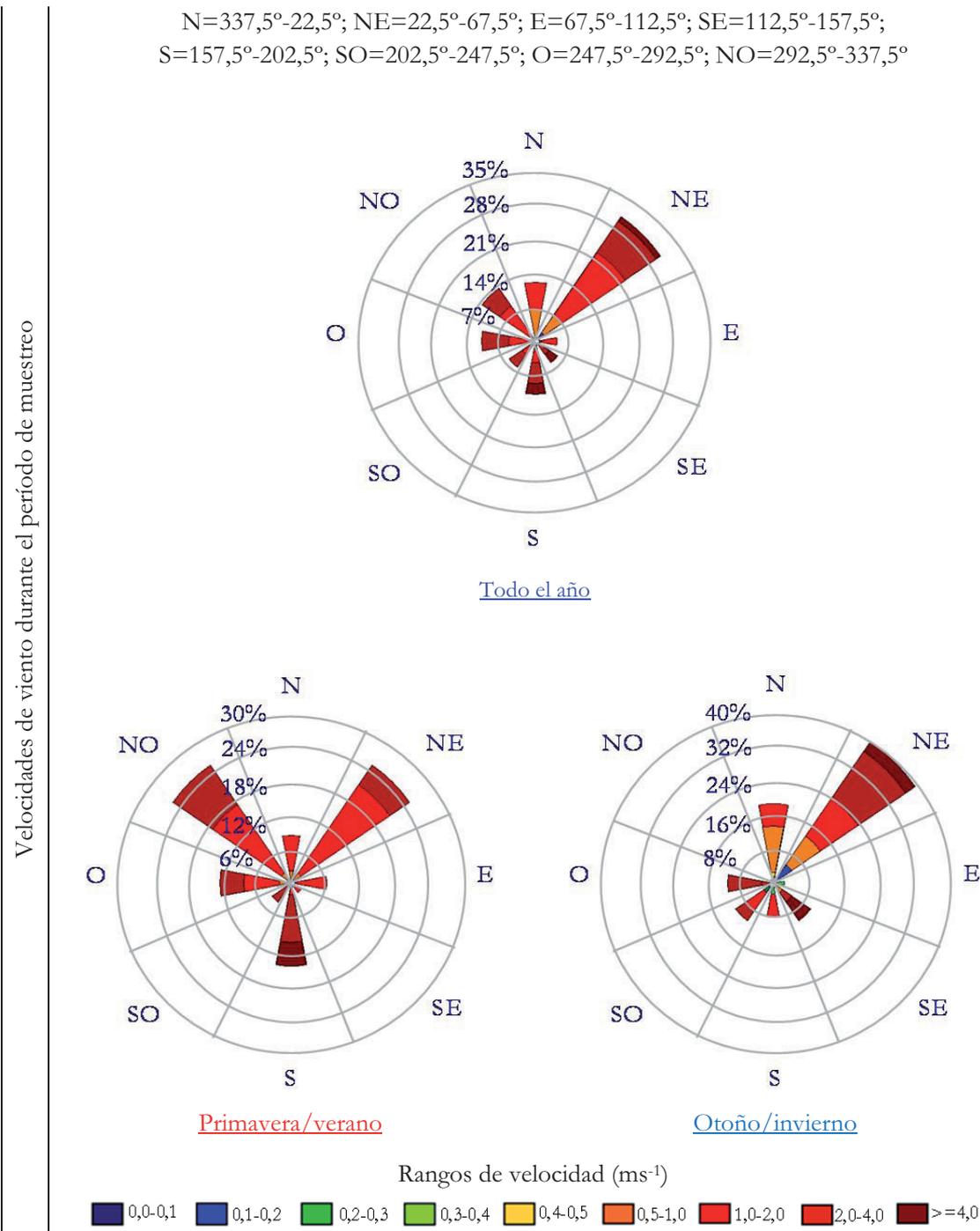


Figura IV.11. Frecuencias de las velocidades de viento según la dirección

Además del uso de los datos meteorológicos, con el propósito de determinar la procedencia de las masas de aire que afectaron a la zona de estudio, se utilizaron retrotrayectorias obtenidas del modelo HYSPLIT (Draxler, 2003). Con este cálculo se puede determinar de forma aproximada el origen de la masa de aire que alcanza un punto

determinado. Se realiza el cálculo a tres alturas diferentes: 0, 500 y 1500 metros sobre el nivel del mar durante 120 horas anteriores a la llegada de dichas masas de aire al punto de muestreo.

Para determinar la presencia de intrusiones de masas de aire con altos niveles de partículas se utilizó la información suministrada por mapas de índices de aerosoles. Los mapas NAAPS (*Navy Aerosol Analysis and Prediction System*), obtenidos por un modelo de la *Meteorology Division* del *Naval Research Laboratory*, USA (NRL) (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>). Proporcionan información, en una sola imagen de la concentración en superficie de polvo mineral, sulfato y materia carbonosa procedente de la quema de biomasa. El principal inconveniente que presentan estos mapas es que no presentan validaciones diarias con datos experimentales y tienen una baja resolución espacial.

Se diferencian 8 orígenes de las masas de aire, tal y como se muestra en la figura IV.12: europeo (EU), mediterráneo (MED), norte de África (NAF), atlántico suroeste (ASW), atlántico oeste (AW), atlántico noroeste (ANW), atlántico norte (AN) y regionales (REG).



Figura IV.12 Clasificación de los orígenes de las masas de aire

El cálculo de las retro trayectorias permite obtener una estimación de los orígenes de las masas de aire a gran escala. Debido a la resolución del modelo empleado (190 km) los resultados son comunes para las tres localizaciones y no permiten obtener información de las posibles contribuciones locales o regionales. Con frecuencia las retro trayectorias no muestran un origen único a las tres alturas consideradas y según los sectores definidos en la figura anterior. Para la cuantificación aproximada de la frecuencia de los orígenes durante

los días del muestreo se ha tomado el criterio de asignar un valor de 1 en el caso de que la retrotrayectoria correspondiente a ese día proporcione un único origen claramente diferenciado según los sectores definidos, y un medio o un tercio para cada sector si la retrotrayectoria puede asignarse a dos o tres orígenes respectivamente.

Según este criterio, en la figura IV.13 se presenta la frecuencia relativa de los orígenes de masas de aire durante los días de muestreo. Se observa un claro predominio de masas de aire provenientes del Océano Atlántico Norte y Oeste. Las retrotrayectorias asignadas a estos tres sectores (AN, ANW, AW y ASW) comprenden el 75 % del total. Los aportes regionales, continentales, mediterráneos o norteafricanos son mucho menos frecuentes y aparecen usualmente asociados a un componente atlántico.

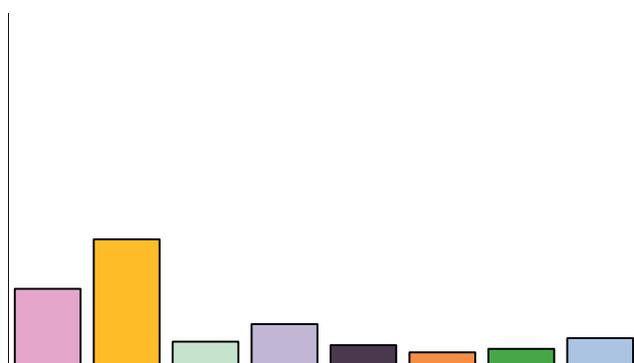


Figura IV.13. Frecuencia de origen de las retrotrayectorias durante los días de muestreo. AN, ANW, AW, ASW, NAF, MED, EU, RE

Respecto a la dependencia estacional recogida en la figura IV.14 el transporte desde el Atlántico se produce durante todo el año con elevada frecuencia, mientras que los aportes regionales, europeos y del norte de África se producen con mayor frecuencia en otoño e invierno.

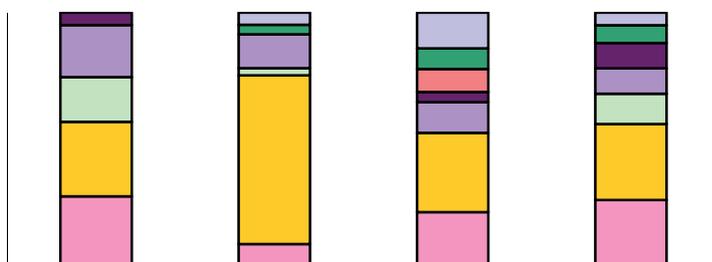


Figura IV.14. Dependencia estacional de la frecuencia de retrotrayectorias

3. NIVELES DE MATERIAL PARTICULADO

En la legislación vigente, los niveles normativos de calidad del aire referentes al PM están recogidos en la legislación Europea en la Directiva 2008/50/CE. La transposición de la misma queda recogida en el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Actualmente, los niveles normativos de PM son los que figuran en la tabla IV.3:

Tabla IV.3. Regulación de PM₁₀ y PM_{2,5} según el RD 102/2011

	Parámetro	Límite	Superaciones	Vigencia
PM₁₀	Valor límite diario	50 µg m ⁻³	35 al año	1 Enero 2005
	Valor límite anual	40 µg m ⁻³	-	1 Enero 2005
PM_{2,5}	Valor objetivo anual	25 µg m ⁻³	-	1 Enero 2010
	Valor límite anual	25 µg m ⁻³	-	1 Enero 2015
	Valor límite anual	20 µg m ⁻³	-	1 Enero 2020

Los niveles de PM₁₀ no deben superar el valor medio anual de 40 µg m⁻³ con un valor límite diario de 50 µg m⁻³, que no debe ser superado en más de 35 ocasiones al año. En lo relativo a los niveles de PM_{2,5} solamente se establece un límite para valores medios anuales, siendo de 25 µg m⁻³ desde el 1 de enero de 2015 y que se reducirá a 20 µg m⁻³ en enero de 2020. Se ha realizado el análisis gravimétrico de todas las muestras recogidas entre el mes de mayo del 2004 y el mes de abril de 2005. Los resultados obtenidos en las zonas urbana e industrial y para los días seleccionados son superiores a los valores que indica la normativa desde el 1 de Enero de 2005 para PM₁₀, tanto en número de superaciones al año como en promedio anual. Además en el entorno industrial se supera el valor objetivo de PM_{2,5}, acordado para el 1 de enero de 2010 (tabla IV.4). Todas las fechas en las que se supera el valor límite diario de PM₁₀ en el entorno suburbano, también se dan superaciones de este nivel en los entornos urbano e industrial. De igual forma todos los días de superaciones en la estación urbana también se detectan en el entorno industrial (28 de 31).

Tabla IV.4. Niveles de PM en los tres entornos

	Entorno	Muestras	Intervalo µg m ⁻³	Promedio µg m ⁻³	Superaciones
PM₁₀	Urbano	88	20,2-128	48,1	31
	Industrial	89	14,3-334	55,9	42
	Suburbano	89	12,5-82,8	30,5	8
PM_{2,5}	Urbano	80	6,78-78,3	20,4	
	Industrial	89	10,3-82,7	26,6	
	Suburbano	89	2,27-53,6	16,3	

Este fenómeno indica que no solo las fuentes locales de emisión, sino también la dinámica atmosférica regional y los factores geográficos locales juegan un papel importante en los niveles de contaminantes. A continuación (figura IV.15) se muestran los de PM para todos los días de muestreo en las tres estaciones. No se observa una tendencia clara de la evolución temporal del PM, exceptuando los episodios durante los meses de noviembre y diciembre de 2004, que se pueden observar claramente en las tres estaciones de muestreo.

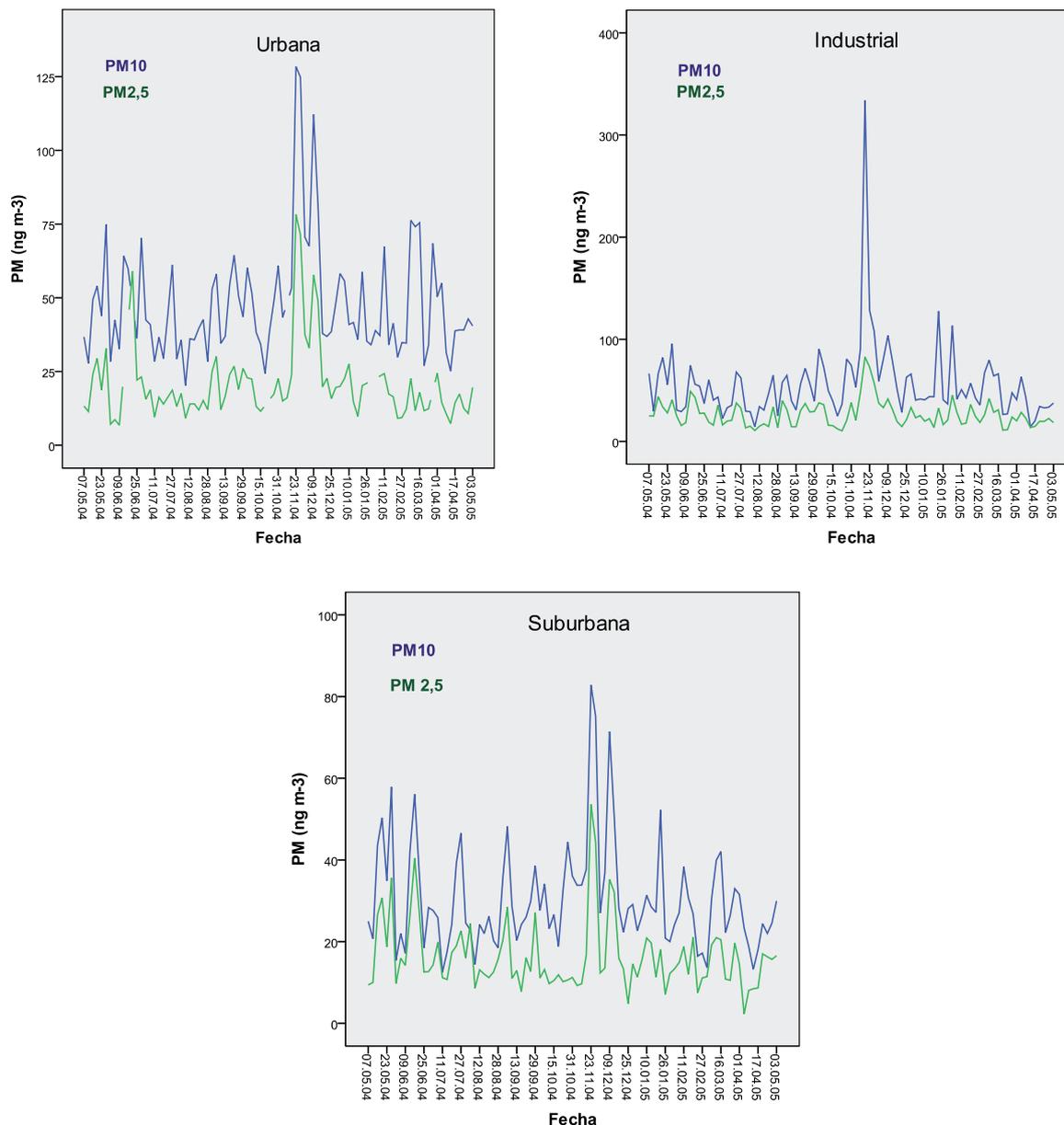


Figura IV.15. Evolución del PM en las tres estaciones de muestreo

A continuación se muestran en la tabla IV.5 se indican los valores promedio mensual de PM, agrupados por meses, así como clasificando las muestras recogidas durante las estaciones de primavera y verano como de periodo templado y la muestras de otoño e invierno clasificándolas como pertenecientes a un periodo frío.

Tabla IV.5. Promedios mensuales ($\mu\text{g m}^{-3}$) de la concentración de PM

Periodo de muestreo	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	Urbana	Industrial	Suburbana	Urbana	Industrial	Suburbana
Mayo 04 (n=6)	48	66	39	22	33	22
Junio 04 (n=7)	44	45	30	21	29	21
Julio 04 (n=8)	44	46	28	16	25	16
Agosto 04 (n=8)	34	34	22	13	17	14
Septiembre 04 (n=8)	50	52	31	22	28	17
Octubre 04 (n=8)	45	59	30	18	23	11
Noviembre 04 (n=8)	102	165	57	47	65	31
Diciembre 04 (n=8)	62	66	37	32	29	18
Enero 05 (n=8)	45	52	29	19	22	14
Febrero 05 (n=8)	40	56	24	15	27	14
Marzo 05 (n=6)	59	52	32	15	25	17
Abril 05 (n=7)	40	36	22	14	20	11
Mayo 05 (n=2)	42	36	27	15	20	16
Primavera/Verano	43	44	28	17	24	16
Otoño/Invierno	54	69	34	24	30	16
Valor medio	48	56	30	20	27	16

Para prácticamente la totalidad de los meses las mayores concentraciones de PM se encuentran en la zona industrial, seguida de la zona urbana y con concentraciones mucho menores en la zona suburbana.

Se observan concentraciones ligeramente mayores tanto de PM₁₀ como de PM_{2,5} durante los meses más fríos que durante el periodo más cálido. Las menores diferencias estacionales se producen en el entorno suburbano, lo que sugiere que en la zona suburbana, cuya contribución biogénica al PM es mayoritaria, permanece más estable a lo largo de todo el período de muestreo. Mientras que, tanto en la zona urbana como en la zona industrial, cuyo PM está más afectado por contribuciones antropogénicas, sí se observan mayores variaciones estacionales; este hecho es indicativo de que las fuentes que contribuyen a la formación del PM en estos dos entornos también son en parte de carácter estacional (tráfico rodado, combustibles, quema de biomasa, etc.).

4. N-ALCANOS

La legislación actual no establece ningún valor límite para la concentración de n-alcános, sin embargo su análisis es interesante para obtener información sobre las características del particulado atmosférico, como para poder hacer una estimación de posibles fuentes de emisión del mismo. Durante la discusión de resultados de la especiación orgánica no se presentarán los resultados obtenidos para la fracción de $PM_{2,5}$ del entorno urbano, puesto que no son coherentes con el resto de análisis realizados ni con los resultados obtenidos debido a un problema en el equipo de muestreo.

Los n-alcános son el segundo grupo de compuestos más abundante de los estudiados después de los ácidos n-alcanoicos. Representan un 16,6% de los compuestos orgánicos analizados para el entorno urbano (fracción PM_{10}). La distribución relativa de los n-alcános con respecto al resto de compuestos de la serie homóloga proporciona información acerca del origen de este tipo de compuestos.

En la siguiente figura IV.16 se muestran las distribuciones promedio de cada uno de cada uno de los compuestos en el entorno urbano.

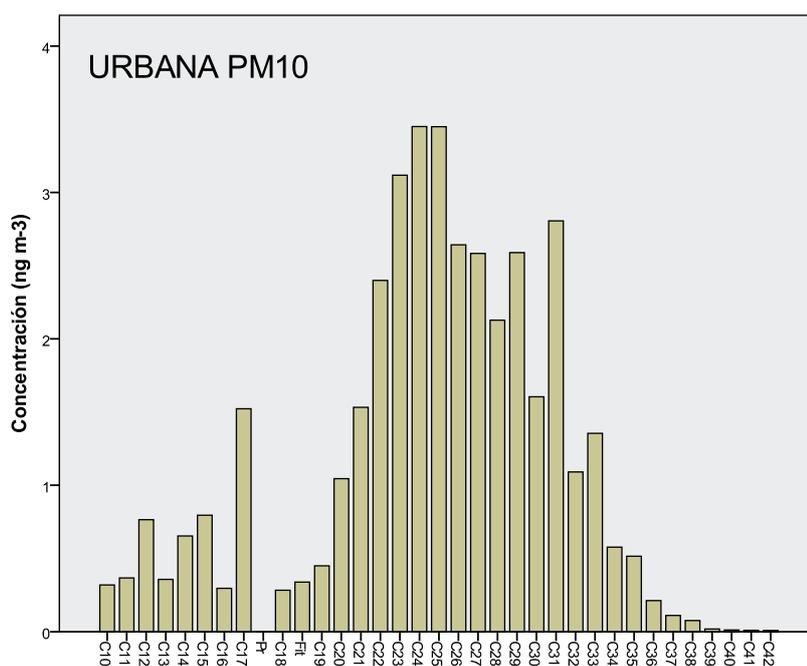


Figura IV.16. Concentración promedio ($ng\ m^{-3}$) de los n-alcános en PM_{10} en el entorno urbano

En los entornos industrial y suburbano la contribución de los n-alcenos es mayor en las muestras de $PM_{2,5}$, lo que indica que estos compuestos tienen mayor afinidad por asociarse a las partículas de menor tamaño. En las siguientes figuras IV.17 y IV.18 se muestran las distribuciones promedio de cada uno de los compuestos. En el entorno industrial la contribución es del 11,1% y del 18,7% respectivamente para PM_{10} y para $PM_{2,5}$.

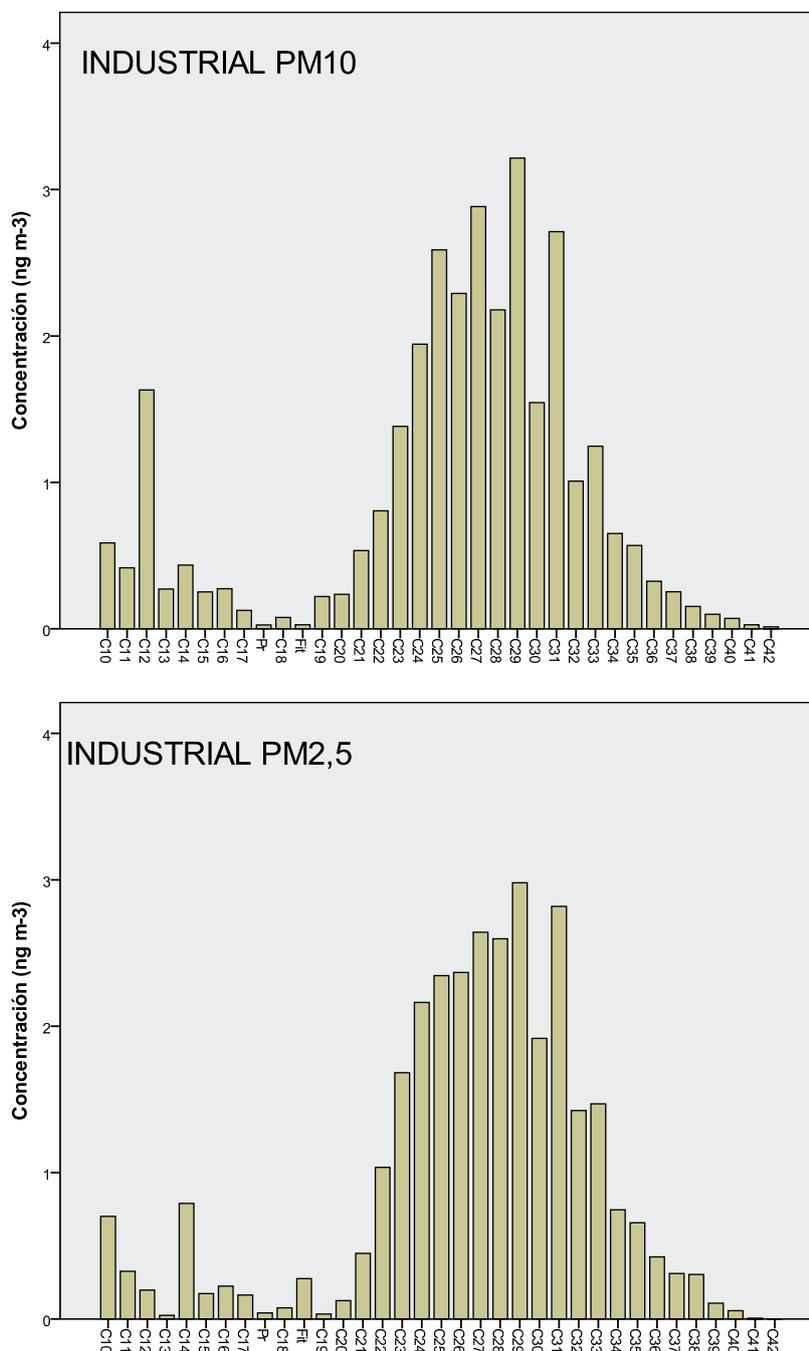


Figura IV.17. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcenos en PM en el entorno industrial

En el entorno suburbano su contribución es del 25,0% para PM_{10} y del 29,0% para $PM_{2,5}$.

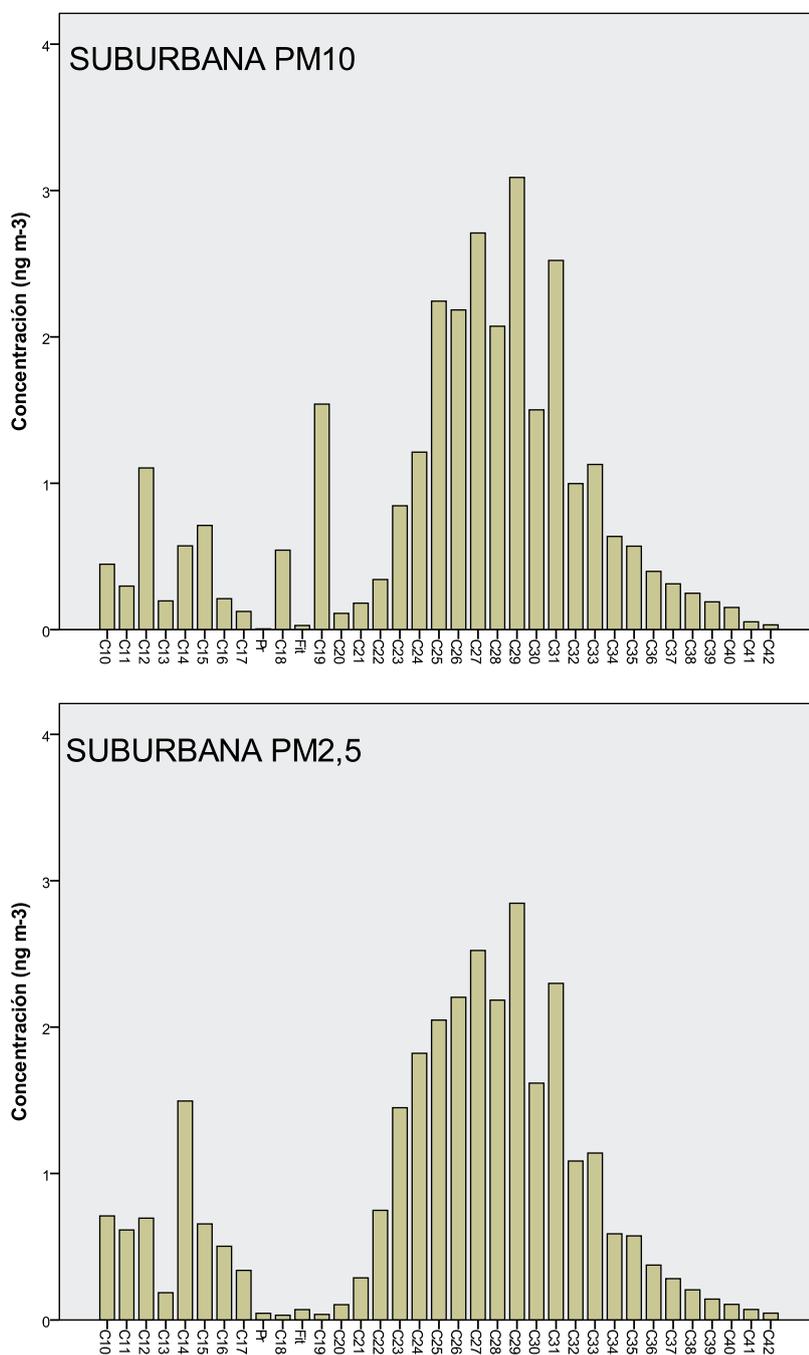


Figura IV.18. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcenos en PM en el entorno suburbano

Se observa la presencia de n-alcenos desde el C₁₀ hasta el C₄₂ y la distribución de los hidrocarburos es similar para las tres zonas de muestreo y para las dos fracciones granulométricas analizadas. En todas la figuras se observa una distribución bimodal, en

primer lugar, a partir del hidrocarburo C_{20} comienza un aumento progresivo de la concentración hasta aproximadamente el hidrocarburo alifático C_{25} (para PM_{10}) o C_{27} (para $PM_{2,5}$) y luego comienzan a disminuir las concentraciones de los hidrocarburos a medida que aumenta el número de carbonos. Por otra parte los n-alcenos con número de carbono impar desde C_{25} hasta C_{33} presentan concentraciones significativamente mayores que los compuestos con un número de carbonos par que le preceden y que lo siguen en la serie homóloga, siendo este hecho indicativo de contribuciones biogénicas.

Como se ha comentado en el capítulo de introducción, existen parámetros para cuantificar en cierta medida la predominancia, o contribución de estas fuentes, algunos de estos parámetros se indican en la tabla IV.6 para esclarecer este hecho.

Tabla IV.6. Resumen de datos de los n-alcenos

	PM ₁₀				PM _{2,5}			
	[ng m ⁻³]total	CPI	%Ceras	C _{máx}	[ng m ⁻³]total	CPI	%Ceras	C _{máx}
Urbana	39,5	1,23	15,9	C ₂₄	-	-	-	-
Industrial	31,9	1,18	19,8	C ₂₉	33,5	1,07	10,7	C ₂₉
Suburbana	29,6	1,31	24,5	C ₂₉	30,1	1,07	13,5	C ₂₉

Como era de esperar las mayores concentraciones de n-alcenos se encuentran en la zona urbana, y las más bajas en la zona suburbana, estos resultados apoyan la afirmación de que la mayoría de los hidrocarburos son de origen antropogénico.

Otro dato destacable de esta tabla es que las concentraciones de n-alcenos en las dos fracciones granulométricas son prácticamente iguales, lo que indica que prácticamente la totalidad de este tipo de hidrocarburos está asociada a las partículas de menor tamaño.

En este mismo sentido, el CPI para el promedio de todas las estaciones de muestreo es muy próximo a 1, lo que indica que el origen de los n-alcenos es de naturaleza antropogénica. Otro dato a tener en cuenta es que tanto para la estación de muestreo industrial, como para la suburbana, el CPI es menor en la fracción partículas menores de 2,5 μm , lo que indica que la pequeña porción de n-alcenos cuyo origen es biogénico se encuentra principalmente asociado a las partículas de mayor tamaño. Finalmente en relación al CPI cabe indicar también que es mayor en la zona suburbana que en la industrial y en la urbana; lo contrario a lo que ocurre con la contribución de las ceras naturales. La presencia de pristano y de fitano en los análisis de las muestras corrobora la predominancia de fuentes antropogénicas de n-alcenos como la quema de combustibles fósiles.

Estos hechos relacionan las mayores concentraciones de n-alcenos con las zonas más afectadas por fuentes de emisión antropogénicas. Por otra parte en la comparación de

los parámetros CPI y %Ceras entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ se pueden asociar las contribuciones biogénicas de los hidrocarburos sobre todo a las partículas de mayor tamaño, puesto que el CPI en $PM_{2,5}$ es menor que en PM_{10} , al contrario de lo que sucede con el %Ceras. De igual forma que se ha hecho con la concentración de PM, a continuación se discutirán los resultados obtenidos para el análisis de los hidrocarburos en el PM, para obtener una idea más clara de su evolución temporal (figura IV.19).

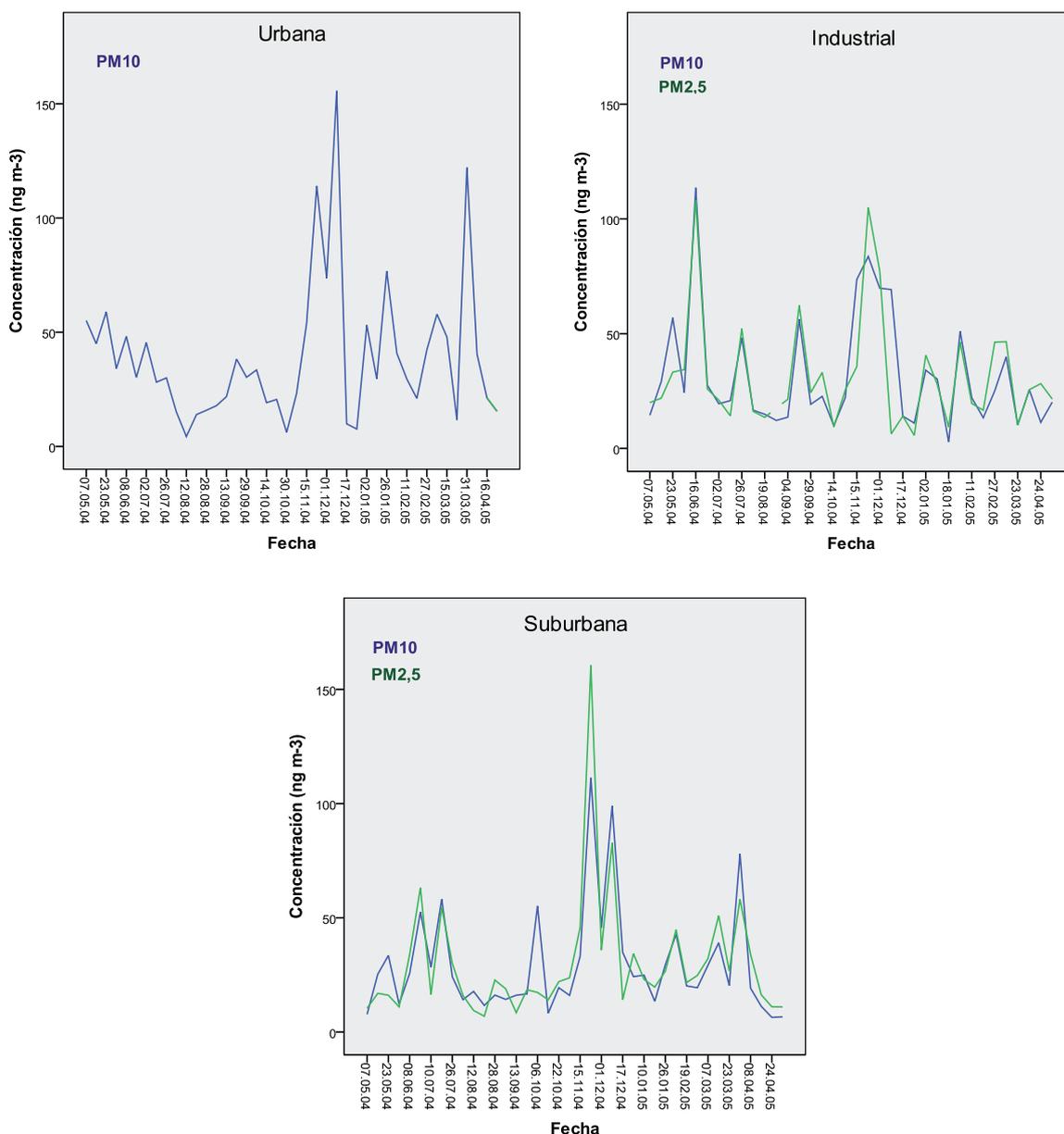


Figura IV.19. Evolución temporal de la suma de n-alcanos

Al igual que ocurre con los niveles de PM el fenómeno más característico para la suma de n-alcenos es un aumento significativo en las concentraciones durante los meses de noviembre y diciembre de 2004 para las tres estaciones de muestreo.

En la tabla IV.7 se muestran resumidos las concentraciones medias de la suma de los n-alcenos agrupados por meses de muestreo, así como separando las muestras de primavera/verano de las de otoño/invierno.

Tabla IV.7. Promedios mensuales de la concentración ($ng\ m^{-3}$) de n-alcenos en el PM

Periodo de muestreo	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	Urbana	Industrial	Suburbana	Urbana	Industrial	Suburbana
Mayo 04 (n=3)	53,0	33,5	22,2	-	25,0	14,5
Junio 04 (n=4)	37,5	55,2	30,2	-	53,0	36,1
Julio 04 (n=4)	34,5	29,5	36,9	-	29,1	33,7
Agosto 04 (n=4)	12,3	14,6	15,0	-	14,8	13,8
Septiembre 04 (n=4)	27,0	29,7	15,7	-	36,0	15,3
Octubre 04 (n=4)	19,8	16,3	27,6	-	21,2	17,8
Noviembre 04 (n=3)	84,0	78,6	72,2	-	70,3	103
Diciembre 04 (n=4)	61,7	41,0	59,8	-	29,8	44,3
Enero 05 (n=4)	53,1	22,4	23,0	-	25,9	25,9
Febrero 05 (n=4)	33,4	27,9	27,5	-	32,2	30,4
Marzo 05 (n=4)	59,9	25,1	41,7	-	46,5	42,0
Abril 05 (n=3)	30,8	18,5	12,3	-	27,5	20,5
Mayo 05 (n=1)	15,4	20,2	6,70	-	21,5	11,0
Primavera/Verano	33,9	29,8	23,5	-	33,2	23,2
Otoño/Invierno	45,1	34,1	37,0	-	33,9	28,6
Valor medio	39,5	31,9	29,6	-	33,5	30,1

En todos los casos se observan mayores concentraciones de n-alcenos en el periodo más frío; la zona industrial es la que presenta las menores variaciones estacionales. Además, estas diferencias estacionales son menores para la fracción granulométrica de PM_{2,5}. Estas diferencias pueden ser debidas tanto a diferencias de las fuentes emisoras como a las condiciones atmosféricas propias de cada periodo. Los mayores niveles en invierno se pueden justificar por las diferentes presiones de vapor de los n-alcenos a la temperatura ambiente de cada muestra recogida, la altura de la capa de mezcla que en invierno suele ser menor que en verano provocando una dispersión más lenta de los contaminantes.

5. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

El grupo de los HAP es junto a los n-alcanos el grupo de compuestos que presentan menores concentraciones, pero no por ello menos importante, debido al carácter carcinogénico que presentan alguno de los compuestos de este grupo. Los HAP solamente representan un 9,1% de los compuestos orgánicos analizados en el entorno urbano (fracción PM_{10}). Para el entorno industrial su contribución es todavía menor, siendo del 6,2% para la fracción de PM_{10} y de 7,3 % para la fracción del $PM_{2,5}$. Por último en el entorno suburbano es donde menores contribuciones de los HAP se encuentran, suponiendo solamente un 4,8% y un 4,4% para PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente. Como se ha comentado en el Capítulo I de la introducción la legislación (RD 102/2011) establece unos límites para la concentración de alguno de los HAP en el particulado atmosférico, que como se puede observar en la tabla IV.8 estos valores son sobrepasados tanto en la zona urbana como en la industrial de los puntos de muestreo seleccionados en el presente estudio. Más preocupante todavía resultan los datos de BaPE, puesto que los valores promedio de las muestras superan con mucho los valores límite establecidos para BaP en particulado atmosférico para PM_{10} en las estaciones urbana e industrial y se encuentran en el límite para la estación suburbana.

Tabla IV.8. Resumen de datos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (valor promedio e intervalo entre paréntesis)

	PM_{10}			$PM_{2,5}$		
	Σ HAP	BaP	BaPE	Σ HAP	BaP	BaPE
	ng m ⁻³			ng m ⁻³		
Urbana	21,8 (1,34-158)	1,44	3,02	-	-	-
Industrial	17,8 (0,28-113)	1,18	2,42	13,0 (0,20-81,5)	0,81	1,90
Suburbana	5,66 (0,40-31,2)	0,49	1,00	4,57(0,40-27,8)	0,46	0,86

Al igual que ocurre con los n-alcanos las mayores concentraciones de HAP se encuentran en las zonas en las que a priori se deben encontrar los mayores aportes antropogénicos, esto es el entorno urbano y el industrial; mientras que el entorno suburbano, que está mucho menos afectado por la influencia de fuentes antropogénicas. Como se puede ver en las figuras IV.20 a IV.22 la distribución de los HAP es similar para las dos fracciones granulométricas analizadas en la zona industrial y suburbana. En la zona industrial la concentración de HAP en la fracción de $PM_{2,5}$ representa un 73% de la concentración total encontrada en la fracción de PM_{10} ; mientras que este porcentaje aumenta hasta el 80% en la zona suburbana. Los que indica que gran parte de los HAP están asociados a las partículas de menor tamaño.

En las tres zonas estudiadas los HAP mayoritarios son de cuatro y cinco anillos aromáticos, son en todos los casos el benzo(b)fluoranteno, seguido del criseno.

También se encuentran en concentraciones significativas HAP de seis anillos aromáticos, mientras que los HAP de dos y tres anillos aromáticos son minoritarios, debido a que gran parte de estos compuestos permanecerán en fase gas, y no en el particulado, a las temperaturas templadas que se experimentan en la zona de estudio.

A medida que aumenta el número de anillos aromáticos de los HAP mayor es el porcentaje de compuesto que está asociado a la fracción más fina del particulado.

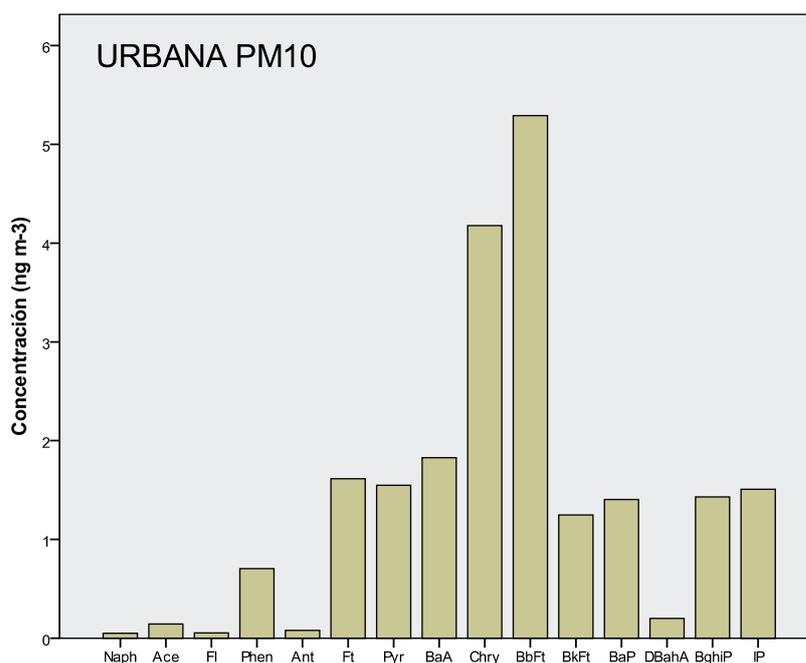


Figura IV.20. Concentración promedio (ng m^{-3}) de los HAP en PM en el entorno urbano

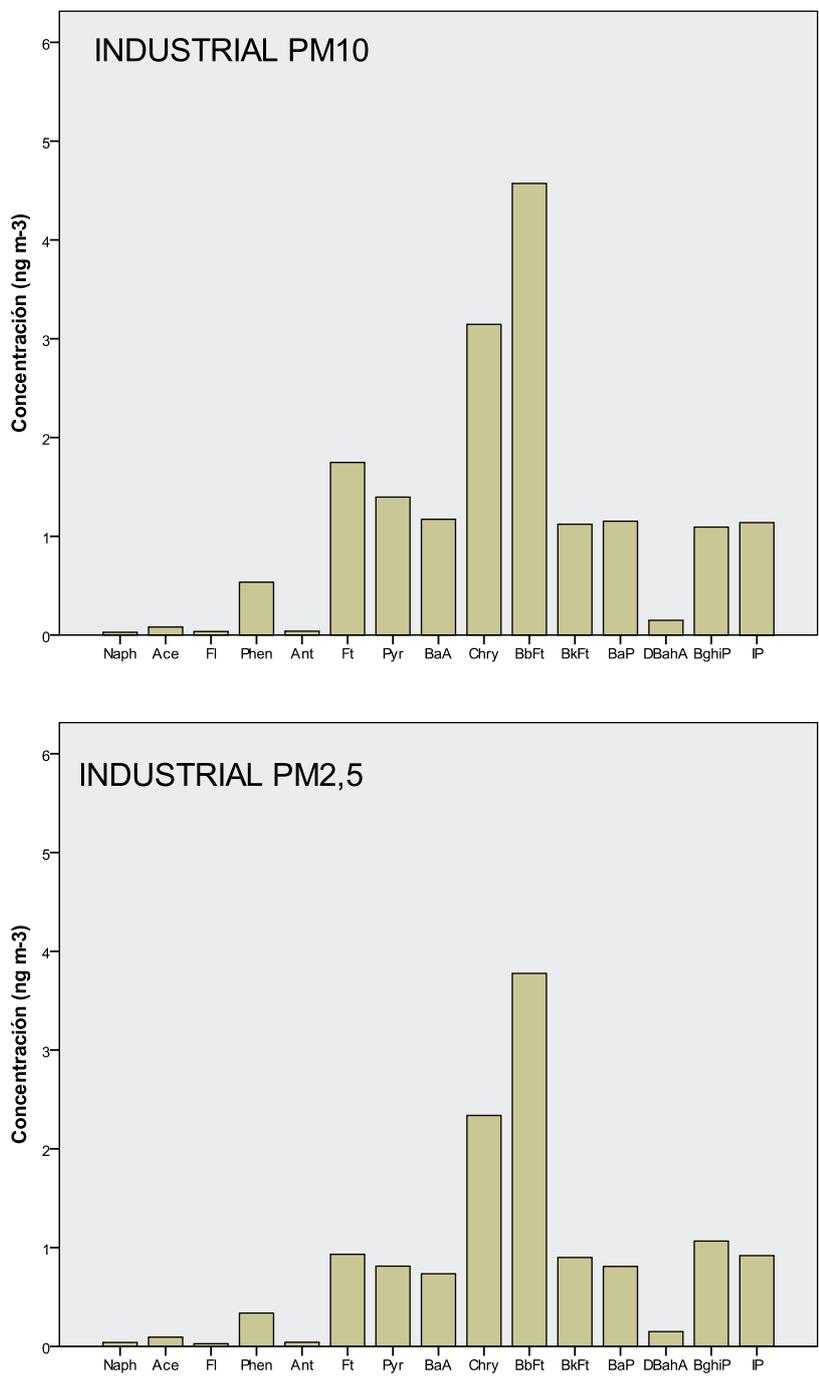


Figura IV.21. Concentración promedio (ng m⁻³) de los HAP en PM en el entorno industrial

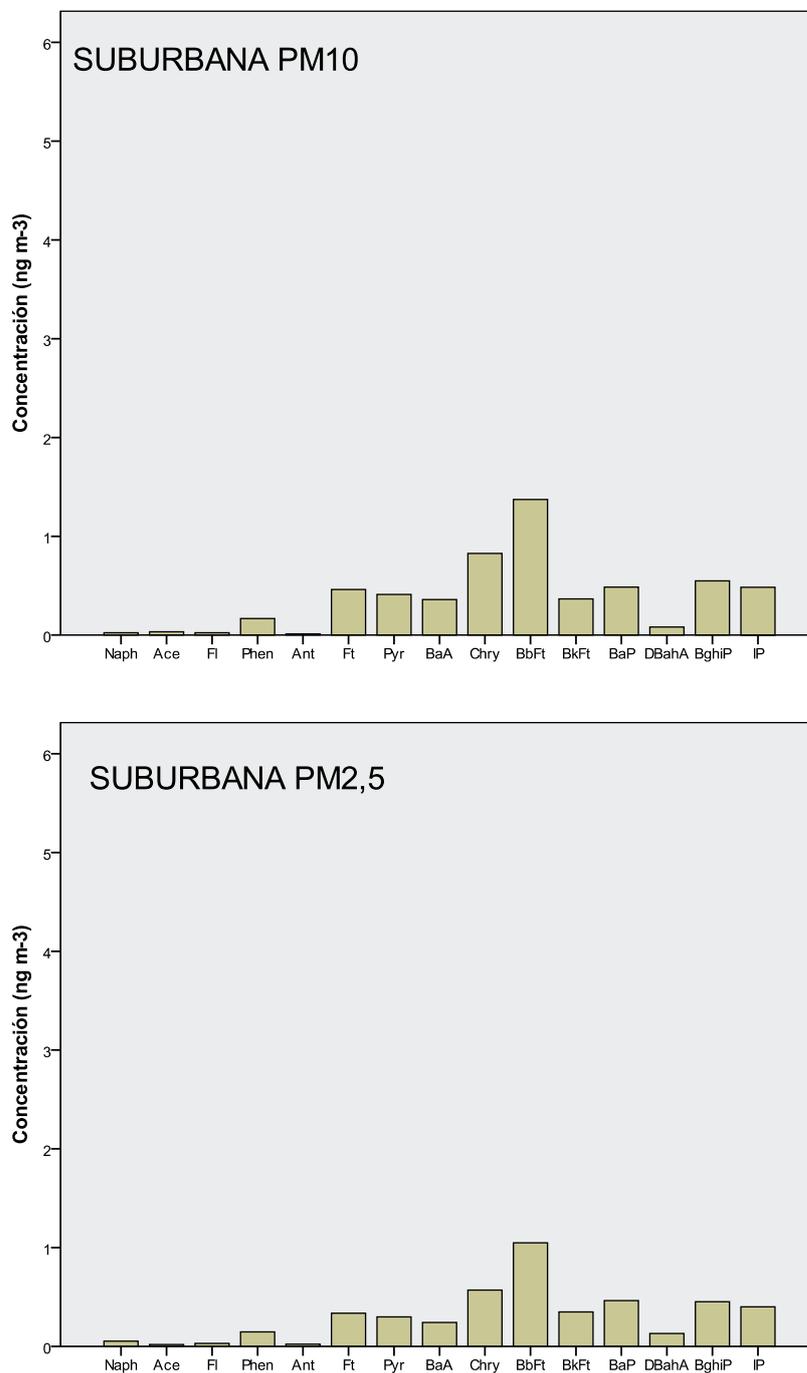


Figura IV.22. Concentración promedio (ng m⁻³) de los HAP en PM en el entorno suburbano

Como ya se ha mencionado también en el capítulo de la introducción al hablar de HAP, resulta de gran utilidad hacer referencia a alguna de las relaciones diagnóstico de estos compuestos a la hora de querer asignar posibles fuentes de emisión de HAP (Sierra y cols., 2005). En la tabla IV.9 se recogen las medias obtenidas para algunas relaciones entre HAP, comúnmente empleadas en la asignación de posibles orígenes de HAP en el particulado atmosférico para el año de muestreo.

Tabla IV.9. Relaciones diagnóstico de HAP en particulado atmosférico

Relaciones	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	Urbana	Industrial	Suburbana	Urbana	Industrial	Suburbana
CHAP/SHAP	0,91	0,91	0,91	-	0,87	0,89
Ft/(Ft+Pyr)	0,49	0,53	0,53	-	0,52	0,53
IP/(IP+BghiP)	0,42	0,48	0,45	-	0,45	0,47
BaP/(BaP+Chry)	0,26	0,32	0,36	-	0,33	0,36
BaA/(BaA+Chry)	0,32	0,26	0,28	-	0,22	0,24
Phen/(Phen+Ant)	0,92	0,91	0,92	-	0,92	0,90

Las diferencias entre las relaciones diagnóstico obtenidas para los HAP no difieren significativamente entre las tres zonas estudiadas, ni tampoco se aprecian diferencias dependientes de la fracción granulométrica del particulado atmosférico.

En la tabla IV.10 se presentan algunos valores para estas relaciones diagnóstico con sus respectivos orígenes.

Tabla IV.10. Relaciones típicas de PAH en particulado atmosférico

Referencia		Ft/Ft+Pyr	IP/IP+BghiP	Phen/Phen+Ant	BaA/BaA+Chry	BaP/BaP+Chry
Hays y cols., 2009	Rastrojos de cereal	0,50-0,53	0,52-1,00			
Oros y Simoneit, 2001	Coníferas	0,16-0,88		0,67-0,99		
Cheng y cols., 2004	Carbón	0,48	0,43			
Rogge y cols., 1993b	Vehículos sin catalizador	0,61		0,77		
	Vehículos con catalizador	0,44		0,89		
	Vehículos pesados diesel	0,37		0,88		
Oliveira y cols., 2001	Tráfico en túnel (Lisboa)	0,54	0,31	0,83		
Wang y cols., 2005	Árboles de hoja ancha	0,50-0,55		0,70-0,83		
	Arbustos	0,54-0,60		0,71-0,76		
Ding y cols., 2007	Combustión incompleta petróleo	0,40				
	Combustión petróleo	0,40-0,50				
	Combustión madera, carbón o arbustos	>0,50				
Gogou y cols., 1996	Vehículos con catalizador				0,50	0,49
	Vehículos pesado				0,38-0,65	0,73
Pio y cols, 2001	Gasolina		0,18			
	Diesel		0,37-0,70			
	Carbón		0,56			
Kavouras y cols., 2001	Gasolina				0,43	
Alves y cols., 2001	Combustión biomasa			<0,70		
	Combustión petróleo			>0,70		

La relación $CHAP/\Sigma HAP$ representa el cociente entre los nueve HAP principalmente relacionados con fuentes de combustión (Ft, Pyr, BaA, Chry, BbFt, BkFt, BaP, BghiP y IP) y la suma total de los HAP analizados. Cuanto más próximo a 1 sea este cociente mayores contribuciones de fuentes de combustión pueden atribuirse a la presencia de HAP. Tanto por los resultados de la tabla IV.8 como por las contribuciones individuales de cada compuesto que se muestran en las figuras IV.20 a IV.22, puede verse que los HAP más representativos corresponden a este grupo asociado principalmente a fuentes de combustión. Estos valores son similares a los encontrados en otros estudios para emisiones de automóviles y tráfico de vehículos pesados; e indica que la combustión en mayor medida que los combustibles fósiles inquemados, son la principal fuente de HAP (Rogge y cols., 1993a).

Valores para la relación $IP/(IP+BghiP)$ en emisiones de motores de gasolina es de 0,18, mientras que si este valor se encuentra entre 0,37 y 0,47 puede relacionarse con emisiones de motores diesel (Kavouras y cols., 1999). Por otra parte un valor de 0,56 es característico de combustión de carbón (Pio y cols., 2001), mientras que valores próximos a 0,62 pueden relacionarse con la combustión de madera (Gogou y cols., 1996).

La relación $BaP/(BaP+Chry)$ también se utiliza para evaluar la contribución de las emisiones procedentes de los vehículos. El valor característico para entornos urbanos en los que la circulación de vehículos equipados con catalizador era predominante un valor de 0,33 (Gogou y cols., 1996). Otros trabajos asignan un valor de 0,49 para relaciones de vehículos de gasolina y de 0,73 para vehículos equipados con motores diesel (Khalili y cols., 1995).

La relación $BaA/(BaA+Chry)$ también es útil para evaluar la contribución de emisiones de tráfico rodado. 0,16 es un valor característico de entornos rurales, 0,33 característico de muestras urbanas con tráfico intenso de vehículos equipados con catalizador, 0,50 para emisiones de vehículos pesados de uso industrial, entre 0,38 y 0,65 para motores diesel y de 0,43 para motores de combustión de gasolina ((Gogou y cols., 1996) (Kavouras y cols., 2001)).

Para un mayor entendimiento de la contribución de las fuentes de los HAP se utiliza también la relación $Phen/(Phen+Ant)$, que representa la contribución de los hidrocarburos de origen petrogénico frente a emisiones procedentes de quema de biomasa. Valores superiores de 0,70 es un valor típico relacionado con aceites de lubricación y combustibles derivados del petróleo (Sicre y cols., 1987), un valor de 0,65 es típico de emisiones diesel, 0,50 para emisiones de gasolina y de 0,76 para emisiones de combustión de carbón (Khalili y cols., 1995).

Como se puede ver en la tabla la mayoría de las relaciones diagnóstico utilizadas no difieren mucho comparando los resultados de las diferentes zonas de muestreo ni tampoco comparando las diferentes fracciones granulométricas. El análisis de estas relaciones diagnóstico muestran las fuentes de combustión como el principal origen de los HAP, y dentro de estas fuentes de combustión se presenta el tráfico rodado, principalmente los vehículos con motores diesel, como la fuente responsable de los mayores aportes de HAP al particulado atmosférico.

En la figura IV.23 se representa la distribución de la muestras en función de algunas relaciones diagnóstico características de los HAP, junto con las fuentes de emisión características para cada intervalo.

Las fuentes asociadas a la combustión de derivados de petróleo que afectan al área de estudio son principalmente actividades industriales próximas a los puntos de muestreo: refinería, centrales térmicas, etc.

Es importante destacar la presencia cercana de la refinería de petróleo al área de estudio, puesto que ha sido documentado que mientras en entornos urbanos la contribución de los HAP al PM es inferior al 1%, en entorno próximos a una refinería de petróleo esta contribución puede llegar a ser en algún caso del 45% (Rao y cols., 2008).

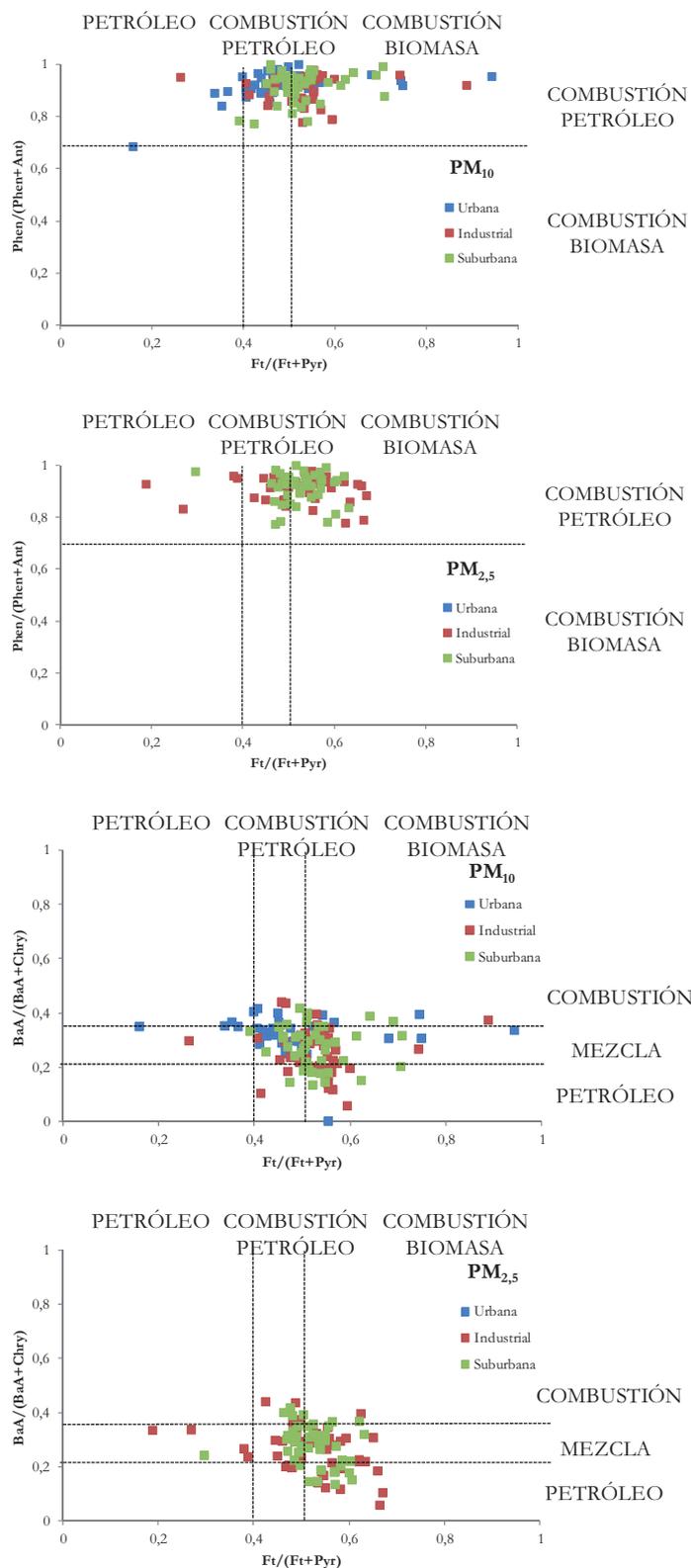


Figura IV.23. Relaciones diagnóstico características de algunos HAP

De igual forma que se ha hecho con el estudio de los n-alcenos, a continuación, en la figura IV.24 se muestra una evolución temporal de la suma de las concentraciones totales de los HAP.

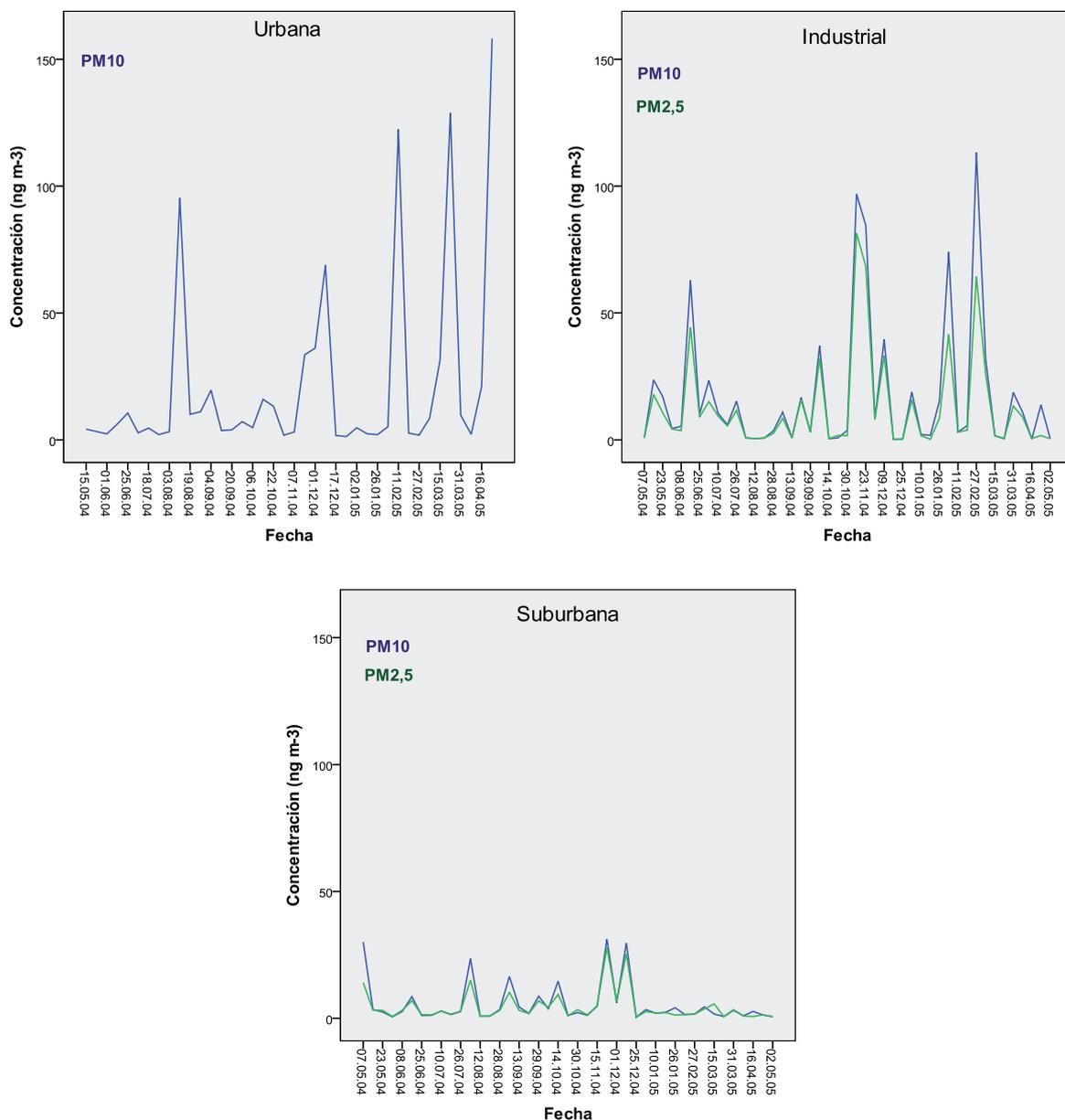


Figura IV.24. Evolución temporal de la suma de HAP

Como se observa en las gráficas de la evolución de los niveles de HAP existen ciertos episodios puntuales en los que los niveles de HAP son significativamente mayores que el nivel que existe de fondo en cualquiera de las tres zonas de muestreo. Cuando se aprecia un aumento en la concentración de HAP en alguna de las estaciones, seguramente se trate de un aporte local, próximo a la zona de muestreo o que coincide con la dirección

de donde provienen los vientos. Sin embargo, otros fenómenos que afectan de forma similar a los tres puntos de muestreo suelen estar ocasionados por fuentes de emisión a más larga distancia, y es más probable encontrar una posible causa de su origen con el estudio de la procedencia de las masas de aire a gran distancia, y con los efectos globales de la climatología en el área de estudio.

Mirando las gráficas de evolución cabe destacar principalmente un episodio durante el mes de noviembre de 2004, que provoca elevadas concentraciones de HAP en las tres estaciones de muestreo. Sin embargo, el resto de días en los que se aprecian máximos en las concentraciones de HAP son independientes para cada una de las estaciones de muestreo, lo que indica que las emisiones de HAP se deberán principalmente a emisiones locales, y no a transporte desde fuentes de contaminación lejanas.

En la tabla IV.11 se muestran los resultados para la suma de HAP agrupándolos por meses y por períodos estacionales con la finalidad de tener una visión más general de la evolución de este tipo de contaminantes en la material particulada atmosférica.

Tabla IV.11. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de HAP en el PM

Periodo de muestreo	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	Urbana	Industrial	Suburbana	Urbana	Industrial	Suburbana
Mayo 04 (n=3)	3,80	13,8	12,0	-	9,81	6,79
Junio 04 (n=4)	6,41	20,7	3,23	-	15,3	3,06
Julio 04 (n=4)	3,19	13,8	2,05	-	10,4	2,15
Agosto 04 (n=4)	30,0	1,40	7,18	-	1,13	4,95
Septiembre 04 (n=4)	8,62	7,90	7,88	-	7,00	5,52
Octubre 04 (n=4)	8,99	10,5	5,44	-	8,99	4,53
Noviembre 04 (n=3)	33,5	84,6	18,0	-	68,3	16,4
Diciembre 04 (n=4)	27,0	12,1	12,1	-	10,5	10,8
Enero 05 (n=4)	3,09	9,52	2,99	-	6,53	2,08
Febrero 05 (n=4)	33,1	49,0	1,56	-	28,2	1,59
Marzo 05 (n=4)	44,6	13,2	2,52	-	10,4	3,36
Abril 05 (n=3)	11,6	8,35	1,69	-	3,76	1,00
Mayo 05 (n=1)	158	0,50	0,62	-	0,39	0,70
Primavera/Verano	25,2	10,8	4,92	-	7,81	3,50
Otoño/Invierno	18,5	25,8	6,60	-	18,9	5,95
Valor medio	21,8	17,8	5,72	-	13,0	4,67

Las diferencias de concentración de HAP entre el período frío y el templado pueden ser debidas tanto a diferencias de las fuentes emisoras de HAP como a las condiciones atmosféricas propias de cada periodo. Los mayores niveles de HAP en

invierno al igual que ocurre con los n-alcanos y el PM se relacionan principalmente con las diferentes presiones de vapor de HAP a la temperatura ambiente de cada muestra recogida y por la altura de la capa de mezcla que en invierno suele ser menor que en verano lo que provoca una dispersión más lenta de los contaminantes. Además la fotodegradación de algunos de los HAP se hace más notoria en el periodo templado en el que las horas de luz es mucho mayor que en la época fría.

Los mayores niveles de HAP en la estación urbana durante el periodo de primavera/verano son debidos a que durante este periodo se producen un mayor número de episodios puntuales con altos niveles de HAP, aunque los niveles de fondo no sean superiores a los que se pueden encontrar durante otoño/invierno.

6. N-ALCANOLES

Las concentraciones que se encuentran para los n-alcanoles son similares a las encontradas para los HAP. Representan una familia de compuestos minoritaria, solamente un 7,6% de la fracción orgánica caracterizada en el entorno urbano. En el entorno industrial los n-alcanoles representan un 7,5% y un 6,0% respectivamente para PM_{10} y para $PM_{2,5}$. Y es en el entorno suburbano donde su contribución a la fracción orgánica analizada es superior, siendo un 10,7% y un 9,6% para PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente. La contribución relativa de los n-alcanoles es ligeramente superior en el PM_{10} que en el $PM_{2,5}$.

Siguiendo el esquema de presentación de resultados a continuación se muestra en las figuras desde IV.25 hasta IV.27 las contribuciones promedio individuales de cada uno de los n-alcanoles para los diferentes entornos estudiados.

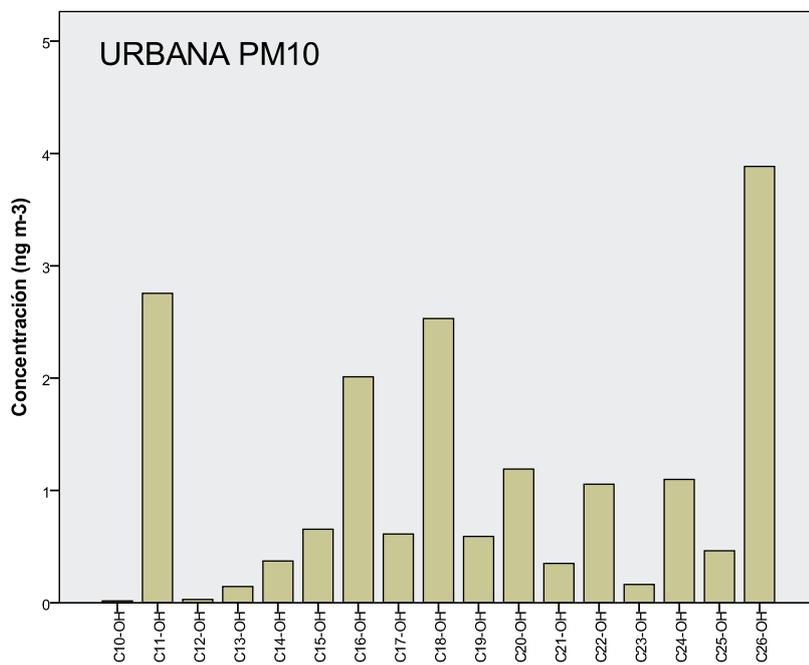


Figura IV.25. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alkanols en PM₁₀ en el entorno urbano

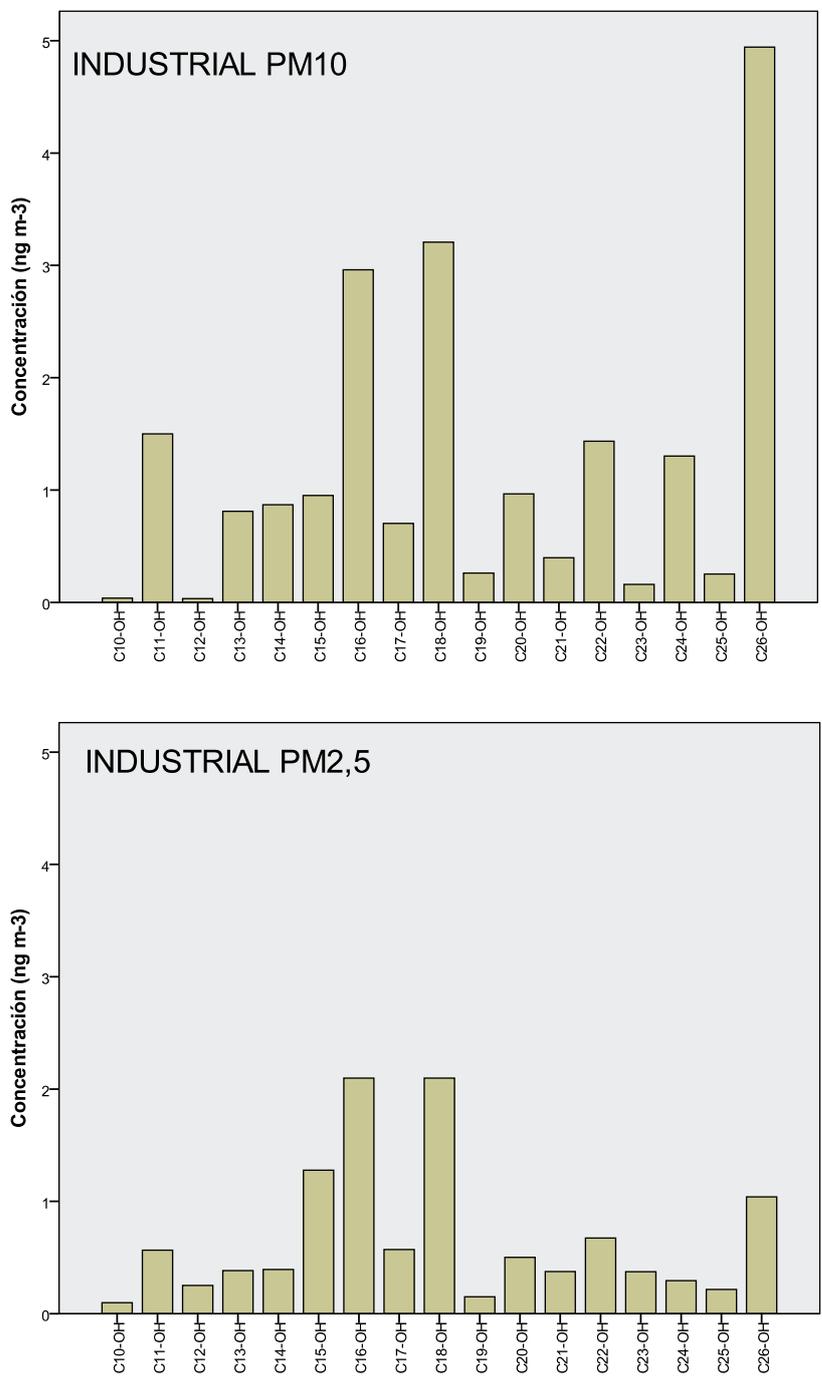


Figura IV.26. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcanoles en PM en el entorno industrial

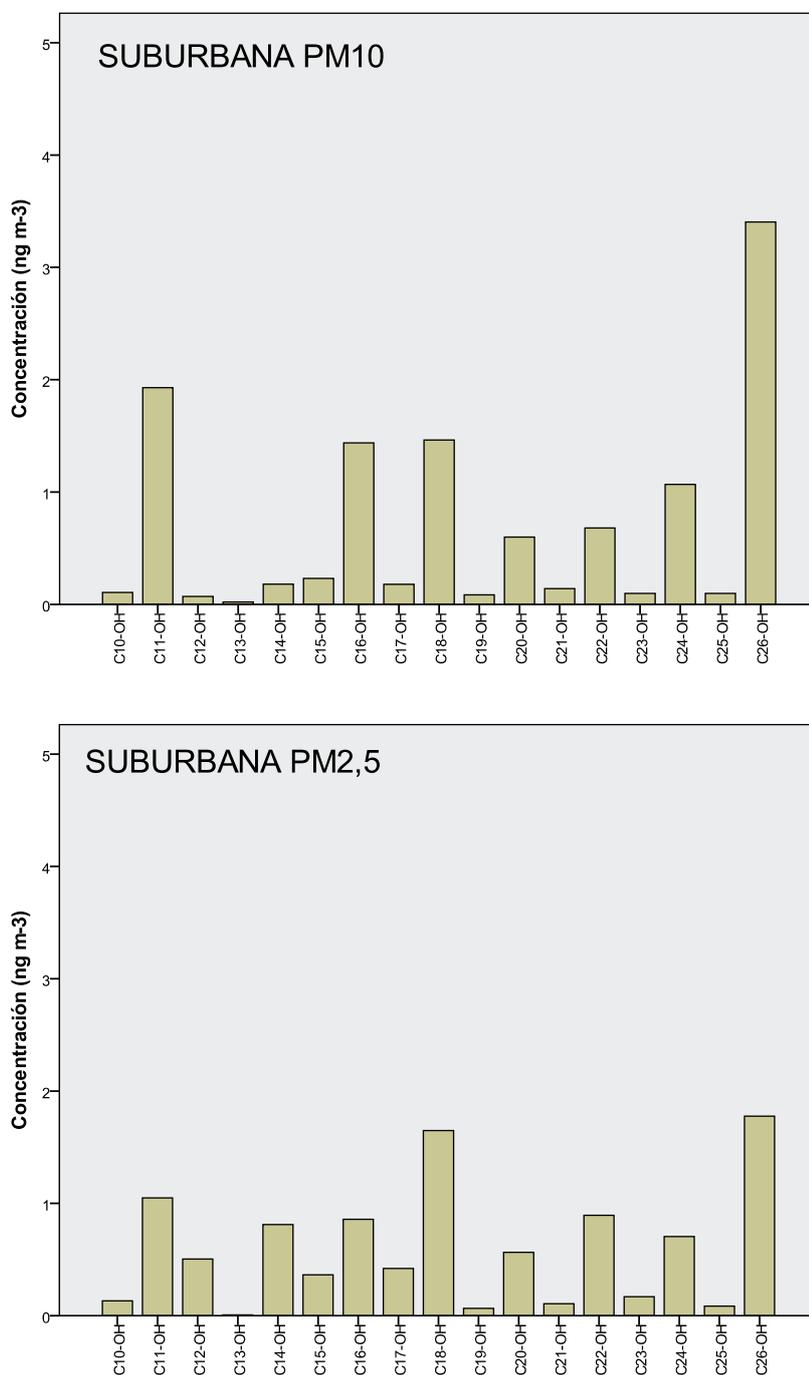


Figura IV.27. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alkanoles en PM en el entorno industrial

Puede verse una clara predominancia de los n-alcanoles con un número de átomos de carbono par, sobre todo en los compuestos con mayor número de átomos de carbono; esta abundancia de los homólogos con número de carbono par es más evidente en las muestras de PM₁₀ que en las de PM_{2,5}. Los n-alcanoles con número de carbono par de más de 20 átomos de carbono suelen atribuirse a ceras vegetales, emitidas principalmente por plantas superiores. En todas las estaciones el compuesto mayoritario es el C₂₆-OH, excepto en la fracción de PM_{2,5} en la zona industrial donde se presenta como compuesto mayoritario el C₁₆-OH. Los n-alcanoles con menos de 20 átomos de carbono suelen relacionarse con fuentes microbiales, aunque homólogos con un número impar de átomos de carbono también se han detectado en emisiones de procesos de cocinado de alimentos (Rogge y cols., 1991) y en humos de cigarrillos (Rogge y cols., 1994).

Las mayores concentraciones totales de n-alcanoles se encuentran en el entorno industrial, seguido de cerca por el entorno urbano, mientras que en la zona suburbana se reduce a la mitad (tabla IV.12). Como bien indican los CPI promedios calculados para los n-alcanoles, el origen de los mismo parece tener un marcado carácter biogénico, que era fácilmente observable en las figuras anteriores con predominancia de los n-alcanoles con número de carbono par a lo largo de toda la serie homóloga, pero sobre todo en los compuestos de mayor peso molecular (> C₂₀-OH), que son los que se atribuyen a ceras vegetales.

Tabla IV.12. Resumen de datos de los n-alcanoles

	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	[ng m ⁻³]total	CPI	C _{máx}	[ng m ⁻³]total	CPI	C _{máx}
Urbana	18,1	2,58	C ₂₆ -OH	-	-	-
Industrial	21,6	4,85	C ₂₆ -OH	10,7	3,21	C ₁₆ -OH
Suburbana	12,7	4,04	C ₂₆ -OH	10,0	3,90	C ₂₆ -OH

La predominancia de los n-alcanoles con número de carbono par es indicativo de grandes aportes biogénicos. Tanto el C₁₆-OH como el C₁₈-OH han sido caracterizados en partículas procedentes de vegetación (Rogge y cols., 1993b, aunque también se han encontrado en particulado proveniente de la abrasión de carreteras (Rogge y cols., 1993c).

Una particularidad de este tipo de compuestos es que al contrario de lo que sucede con los n-alcanos y los HAP, se aprecian grandes diferencias en las concentraciones entre PM₁₀ y PM_{2,5} en el entorno industrial, lo que es indicativo de que un mayor porcentaje de los n-alcanoles están asociados con las partículas de mayor tamaño (PM₁₀). La distribución de los n-alcanoles en función del diámetro aerodinámico de las partículas para aerosoles de un entorno rural con influencia de aportes antropogénicos en Alemania muestra un pico en

el rango de 1,3-4,2 μm (Pio y cols., 2006). Emisiones primarias de n-alcanoles como los procesos de quema de biomasa y abrasión de hojas dan lugar a partículas finas, la presencia de estos compuestos en partículas más gruesas está relacionada con procesos de adsorción en partículas de mayor tamaño (Oliveira y cols., 2007).

En la figura IV.28 se muestra la evolución temporal para la suma de los n-alcanoles. Como ocurre con los n-alcanos y los HAP también al estudiar la evolución temporal de los n-alcanoles, es evidente el aumento de la concentración de contaminantes en la atmósfera durante el mes de noviembre de 2004. El resto de episodios de máximos niveles de n-alcanoles no se corresponden con las mismas fechas en todas localizaciones, lo que indica que probablemente las fuentes emisoras de los n-alcanoles se encuentren cercanas a las estaciones de muestreo y su influencia en cada una de las zonas dependa en gran medida de la acción de los vientos locales.

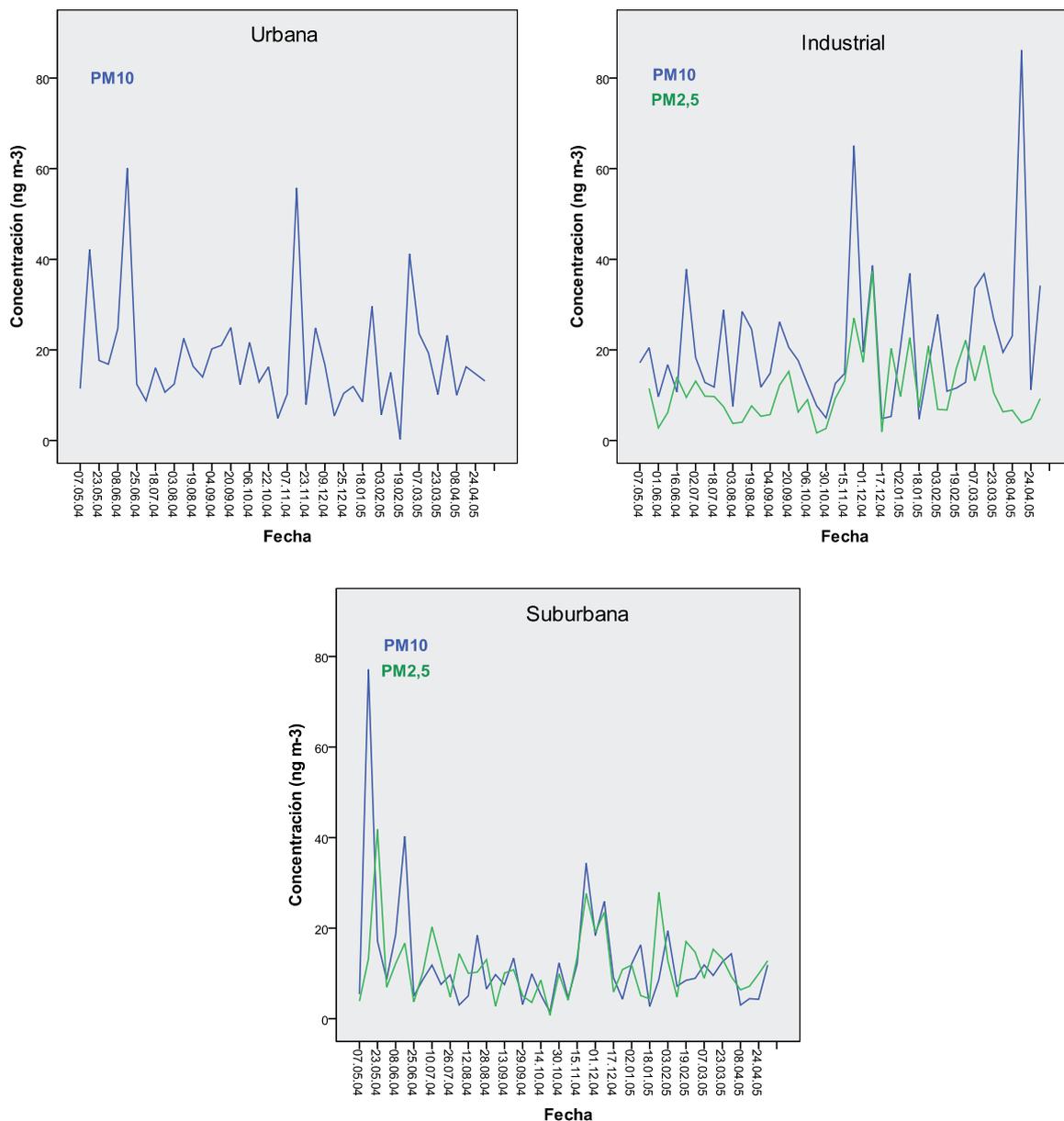


Figura IV.28. Evolución temporal de la suma de los n-alcanoles

Durante los días 16 de Junio y 16 de Julio de 2004 se aprecian dos episodios con grandes concentraciones de n-alcanoles en la fracción de PM₁₀ tanto en el entorno urbano como en el entorno suburbano; sin embargo, este aumento de concentración de los n-alcanoles no se ve igualmente reflejado en la fracción de PM_{2,5}.

Como se ha venido haciendo con el resto de familias de compuestos a continuación se expone en la tabla IV.13 un resumen de los datos agrupados por mensualidades y por periodos estacionales.

Tabla IV.13. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de n-alcanoles en el PM

Periodo de muestreo	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	Urbana	Industrial	Suburbana	Urbana	Industrial	Suburbana
Mayo 04 (n=3)	23,8	18,8	41,3	-	11,5	8,58
Junio 04 (n=4)	28,5	18,7	18,1	-	8,12	9,89
Julio 04 (n=4)	11,8	17,9	8,66	-	10,0	9,27
Agosto 04 (n=4)	16,3	18,1	10,0	-	5,20	11,1
Septiembre 04 (n=4)	19,6	19,8	8,46	-	9,87	7,19
Octubre 04 (n=4)	13,9	8,37	7,26	-	4,44	5,73
Noviembre 04 (n=3)	31,9	39,9	23,2	-	20,1	20,6
Diciembre 04 (n=4)	14,3	21,0	14,4	-	18,9	14,9
Enero 05 (n=4)	16,7	19,7	10,4	-	15,1	7,13
Febrero 05 (n=4)	15,5	15,8	11,9	-	12,9	10,8
Marzo 05 (n=4)	19,1	29,2	12,1	-	12,8	11,7
Abril 05 (n=3)	13,7	40,1	3,94	-	5,11	7,83
Mayo 05 (n=1)	13,1	34,2	11,9	-	9,23	12,8
Primavera/Verano	19,1	22,6	13,9	-	8,15	9,55
Otoño/Invierno	16,9	20,5	11,5	-	13,6	10,5
Valor medio	18,1	21,6	12,7	-	10,7	10,0

En el caso de los n-alcanoles se obtienen mayores concentraciones durante el periodo primavera/verano que durante el periodo otoño/invierno para las muestras de la fracción de PM₁₀. Sin embargo, en la fracción de PM_{2,5} sucede lo contrario. Teniendo en cuenta el origen biogénico de estos compuestos, en los periodos más cálidos es cuando son mayores las emisiones de ceras vegetales, que principalmente van asociadas a la fracción del PM₁₀, mientras que para PM_{2,5} sucede lo contrario, debido al efecto que tienen los meses de noviembre y diciembre que elevan el promedio de la concentración de n-alcanoles durante el periodo otoño/invierno en los que los que se producen los episodios de elevados niveles de PM con alto contenido también de compuestos orgánicos.

7. ÁCIDOS n-ALCANOICOS

La fracción de los ácidos n-alcánicos es con diferencia la mayoritaria de entre todas las familias de compuestos orgánicos estudiadas. Representa un 66,7% de la fracción orgánica para el entorno urbano; un 75,3% y un 68,1% para el entorno industrial, respectivamente para PM_{10} y para $PM_{2,5}$; y un 59,5% y 57,0% para el entorno suburbano, respectivamente para PM_{10} y para $PM_{2,5}$. En las figuras IV.29 a IV.31 se presenta la distribución de los ácidos n-alcánicos para PM_{10} y para $PM_{2,5}$ respectivamente.

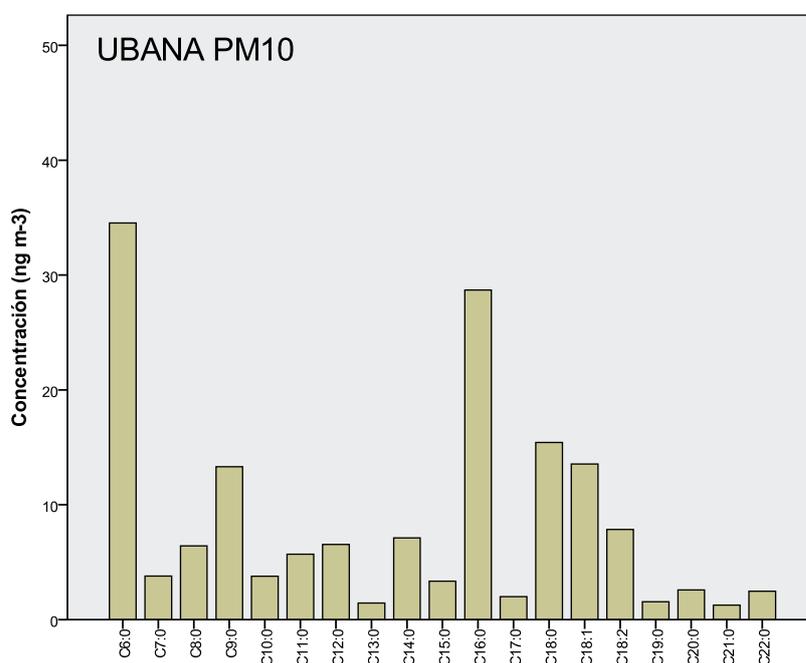


Figura IV.29. Concentración promedio ($ng\ m^{-3}$) de los ácidos n-alcánicos en PM_{10} en el entorno urbano

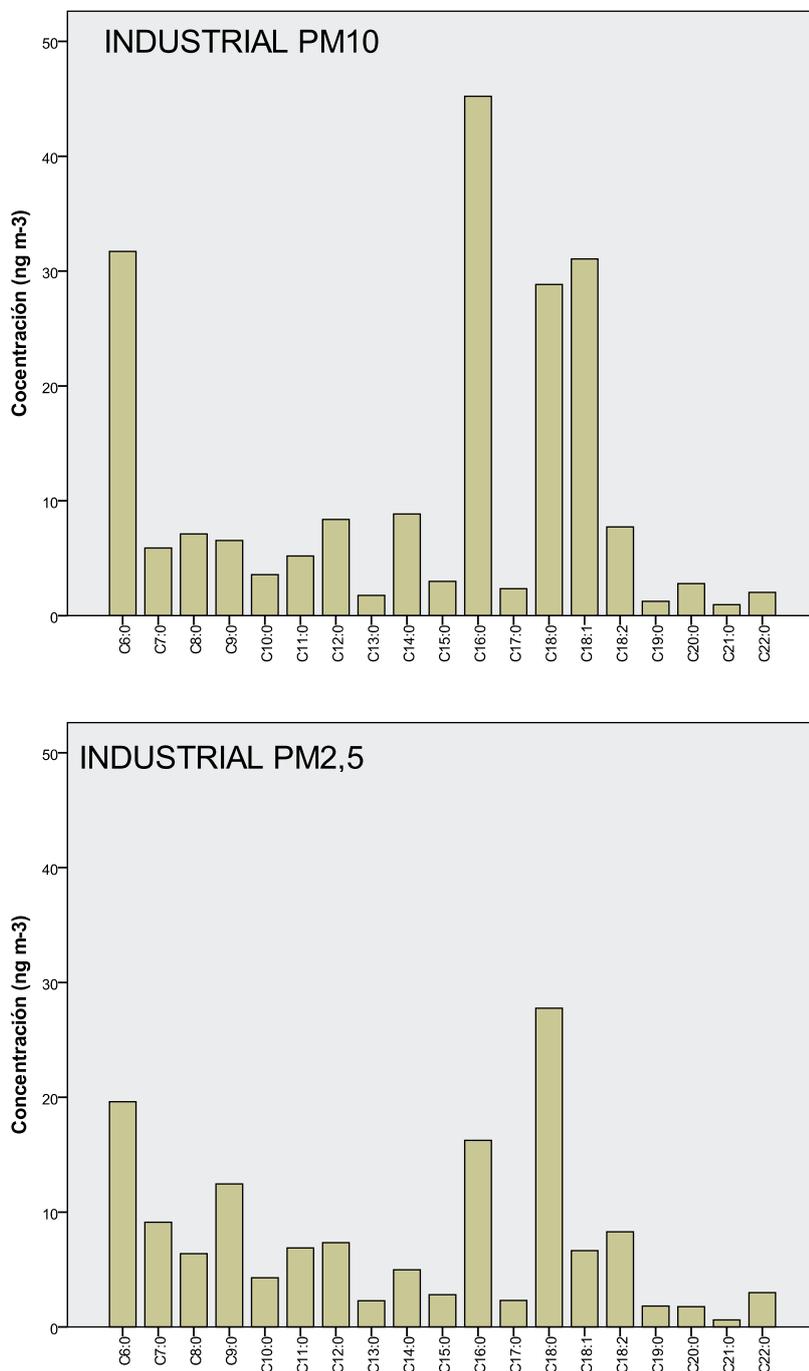


Figura IV.30. Concentración (ng m⁻³) promedio de los ácidos n-alcanoicos en PM en el entorno industrial

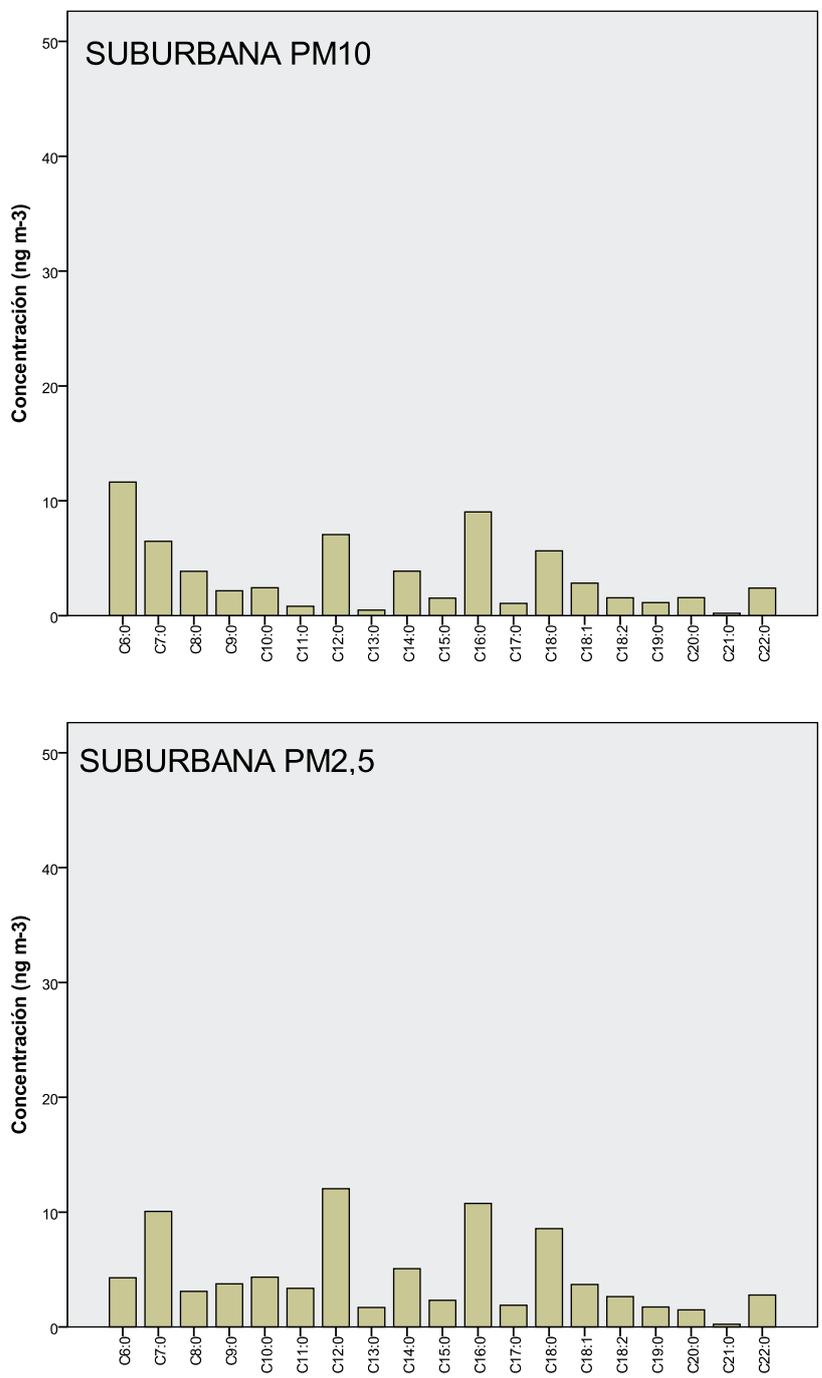


Figura IV.31. Concentración promedio (ng m⁻³) de los ácidos n-alcanoicos en PM en el entorno industrial

En el perfil de los ácidos n-alcanoicos, cabe destacar la presencia de los ácidos $C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, y $C_{18:2}$. Por otra parte se observan elevadas concentraciones de ácidos n-alcanoicos de bajo peso molecular, sobre todo el $C_{6:0}$, significativamente superiores que las de los compuestos de elevado peso molecular, exceptuando los antes mencionados.

Ácidos n-alcanoicos de menos de 20 átomos de carbono se han relacionado con hongos, bacterias, esporas, polen y algas. Los ácidos n-alcanoicos $C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$ y $C_{18:2}$ son característicos de emisiones de origen biogénico (Rogge y cols., 1993b), sin embargo son frecuentes cierto tipo de actividades de origen antropogénico, como procesos de abrasión de frenos o de pavimentos, o emisiones de los motores de combustión de vehículos, en los que su presencia es mayoritaria dentro de la fracción orgánica del particulado atmosférico (Rogge y cols., 1993a; Rogge y cols., 1993c).

El compuesto mayoritario de los ácidos n-alcanoicos varía dependiendo de la zona de muestreo y de la fracción granulométrica. Normalmente ácidos de bajo peso molecular ($<C_{10:0}$) suelen asociarse con la presencia de microorganismos y los de mayor peso molecular ($>C_{10:0}$) están más relacionados principalmente con emisiones de plantas superiores. En casi todas las muestras sobresalen por encima del resto de ácidos palmítico y el esteárico, estos dos compuestos son los componentes mayoritarios de las grasas tanto de animales como vegetales. Los ácidos oleico y linoleico son ácidos grasos esenciales para hombre y para los animales, que necesita ingerirlos en la dieta para ciertas funciones biológicas y es incapaz de sintetizarlos; estos también están presentes en grasas de animales y vegetales aunque en menor medida que palmítico y esteárico.

La relación $C_{18:0}/C_{16:0}$ también ha sido utilizada como una herramienta para la asignación de fuentes de emisión de este tipo de compuestos. Relaciones inferiores a 0,25 provienen de la combustión de vegetación, abrasión de la superficie de la cera de las hojas y quema de madera; valores entre 0,25 y 0,5 se obtienen en emisiones de vehículos diesel; mientras que valores superiores a 0,5 se relacionan con polvo de carreteras y procesos de cocinado de alimentos (Rogge y cols., 2006). El valor promedio de $C_{18:0}/C_{16:0}$ en las muestras urbanas es de 0,56; en las muestras industriales de 0,63 y 0,67 para PM_{10} y $PM_{2,5}$ respectivamente; y de 0,67 para PM_{10} y 0,90 para $PM_{2,5}$ en las muestras suburbanas. En las muestras urbanas e industriales son más influyentes los aportes de la combustión de vehículos diesel.

La tabla IV.14 recoge un resumen de los datos para los ácidos n-alcanoicos a lo largo del periodo de muestreo. El estudio de CPI de la serie homóloga de los ácidos n-alcanoicos presenta valores característicos originados por importantes aportes biogénicos.

Tabla IV.14. Resumen de datos de los ácidos n-alcanoicos

	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	[ng m ⁻³]total	CPI	C _{máx}	[ng m ⁻³]total	CPI	C _{máx}
Urbana	159	2,27	C _{6:0}	-	-	-
Industrial	217	3,57	C _{16:0}	122	1,34	C _{18:0}
Suburbana	70,3	3,10	C _{6:0}	59,1	2,37	C _{12:0}

Sin embargo la observación de las figuras anteriores no parece evidenciar esta predominancia, exceptuando los ácidos C_{16:0} y C_{18:0} y en menor medida el C_{14:0}, que como ya se ha mencionado con anterioridad su origen puede ser mixto y no exclusivamente de fuentes de emisión biogénicas. Al igual que en el caso de los n-alcanoles, y en oposición a lo que sucede con los n-alcanos y los HAP, se aprecian diferencias importantes de concentración de los ácidos n-alcanoicos entre las dos fracciones granulométricas, lo que indica que una parte importante de estos ácidos n-alcanoicos está asociada al PM₁₀. En la figura IV.32 se muestra la evolución de la suma de la concentración de los ácidos n-alcanoicos a lo largo del periodo de muestreo para las tres estaciones con su respectiva diferenciación granulométrica para la zona industrial y suburbana.

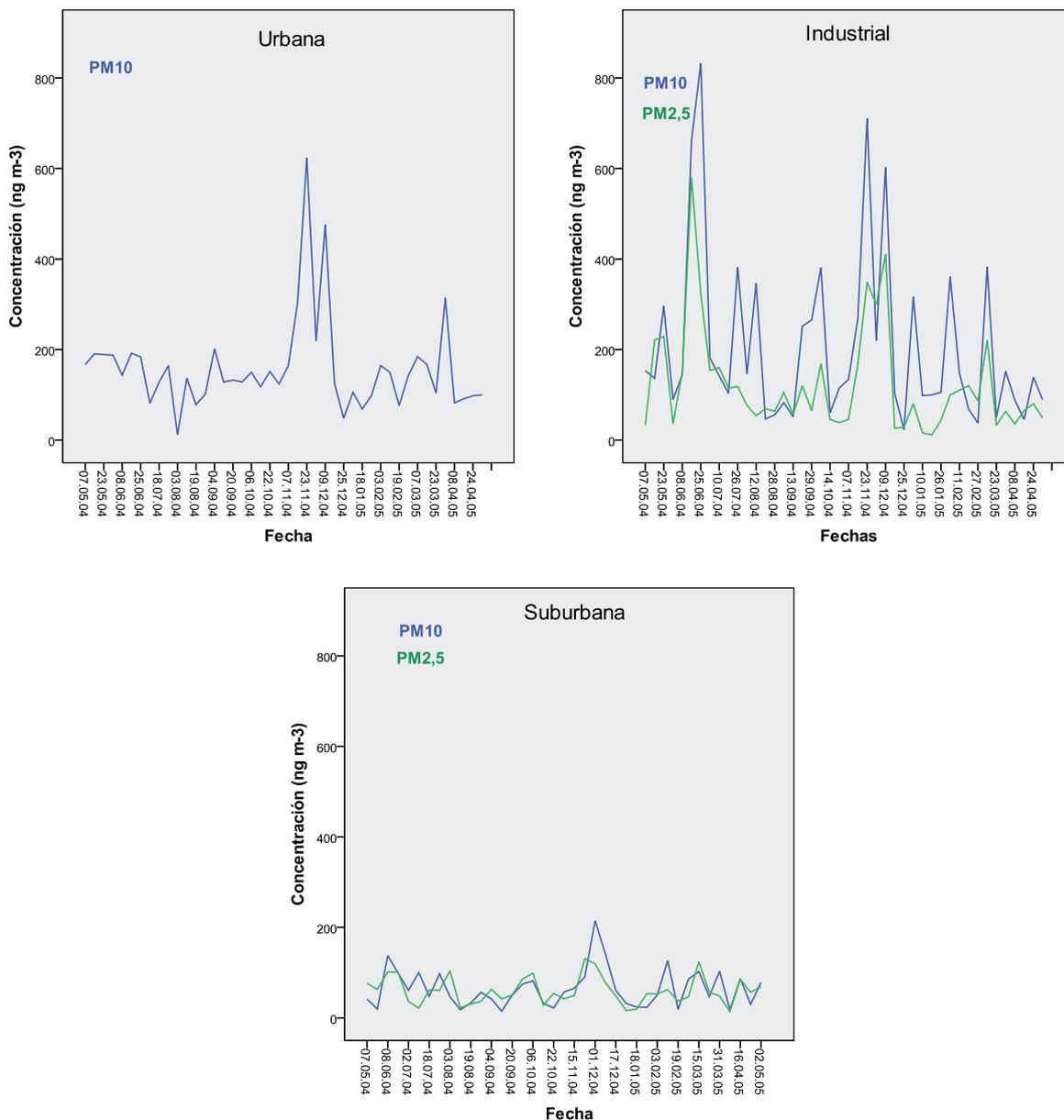


Figura IV.32. Evolución temporal de la suma de los ácidos n-alcanoicos para PM

Como en todas las familias de compuestos estudiadas hasta el momento se aprecian niveles significativamente superiores al resto de días durante los meses de noviembre y diciembre de 2004, un fenómeno que se puede observar en las tres localizaciones, aunque es menos representativo en el entorno suburbano. Los ácidos C_{18:1} y C_{18:2} son inestables y con frecuencia se emplean como indicadores de la edad de los aerosoles, Altos valores de los ratios C_{18:0}/C_{18:1} y C_{18:0}/C_{18:2} son indicativos de que la edad de los aerosoles es elevada y/o una alta velocidad de degradación de los ácidos n-alcanoicos debida a las condiciones

atmosféricas es elevada (Guo y cols., 2003). Las relaciones más bajas se obtienen para las muestras con mayores niveles de ácidos n-alcanoicos de los meses de noviembre y diciembre, lo que indica que la formación de los ácidos n-alcanoicos es reciente.

En las muestras con niveles de fondo las concentraciones entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ son muy similares, sin embargo cuando se producen los mayores niveles de ácidos n-alcanoicos se hacen más evidentes las diferencias entre las dos fracciones granulométricas estudiadas, lo que indica que cuando se producen los episodios con concentraciones más elevadas de ácidos n-alcanoicos parte de estos ácidos están asociados a la fracción gruesa del particulado atmosférico. Al igual que ocurre con los n-alcanos las fechas con máximos niveles de ácidos n-alcanoicos no son coincidentes en las tres estaciones de muestreo, solamente durante los meses de noviembre y diciembre de 2004, siendo indicativo este fenómeno de que el origen de los ácidos n-alcanoicos es local y que la forma en que afectan a cada una de las estaciones de muestreo depende del régimen de vientos predominante en la zona.

A continuación en la tabla IV.15 se presentan los resultados del promedio de la suma de las concentraciones de los ácidos n-alcanoicos mensuales, así como la agrupación en periodos primavera/verano y otoño/invierno para cada una de las zonas en las dos fracciones granulométricas estudiadas.

En el caso de los ácidos n-alcanoicos se encuentran unos valores promedio superiores en las muestras del periodo otoño invierno, en gran medida influenciados por los elevados niveles de las muestras recogidas durante los meses de noviembre y diciembre de 2004. Además, las ceras de las plantas de hojas muertas y procedentes de la abrasión del viento en otoño/invierno. Además, el contenido de ácidos n-alcanoicos de ceras vegetales en hojas muertas es cinco veces superior que el de las hojas verdes (Rogge y cols., 1991).

Tabla IV. 15. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de ácidos *n*-alcanoicos en el PM

Periodo de muestreo	PM ₁₀			PM _{2,5}		
	Urbana	Industrial	Suburbana	Urbana	Industrial	Suburbana
Mayo 04 (n=3)	182	216	-	-	131	-
Junio 04 (n=4)	177	432	118	-	273	101
Julio 04 (n=4)	124	202	76,6	-	137	45,1
Agosto 04 (n=4)	82,1	149	35,8	-	65,9	29,9
Septiembre 04 (n=4)	148	163	55,6	-	86,7	66,6
Octubre 04 (n=4)	136	186	57,2	-	84,2	63,1
Noviembre 04 (n=3)	464	489	78,0	-	258	90,3
Diciembre 04 (n=4)	217	237	112	-	191	65,6
Enero 05 (n=4)	90,8	155	23,8	-	38,0	36,7
Febrero 05 (n=4)	133	254	70,5	-	105	49,7
Marzo 05 (n=4)	192	195	84,2	-	106	76,5
Abril 05 (n=3)	90,4	90,9	45,2	-	60,3	51,9
Mayo 05 (n=1)	99,9	89,4	78,4	-	49,0	68,7
Primavera/Verano	139	196	65,1	-	120	53,8
Otoño/Invierno	180	244	75,4	-	124	64,3
Valor medio	159	217	70,3	-	122	59,1

8. CARACTERIZACIÓN DE POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN DE PM

Como ya se ha mencionado anteriormente los estudios de contaminación atmosférica necesitan el apoyo de datos meteorológicos para la explicación de ciertos episodios de contaminación. Esto permite abordar un estudio más completo a la hora de asignar posibles fuentes emisoras tanto de particulado atmosférico como de las diferentes familias de compuestos orgánicos analizados, dando un paso más adelante que el simple uso de relaciones diagnóstico u otros parámetros como el CPI o la contribución de ceras vegetales.

Existen algunos programas de modelización basados en datos atmosféricos que son capaces de mostrar las retrotrayectorias de las masas de aire que llegan a un lugar determinado. Esto puede ser útil a la hora de reconocer los orígenes de las masas de aire de las muestras recogidas en el estudio.

Por otra parte los datos de viento, tanto su velocidad como su dirección pueden ser útiles a la hora de caracterizar la dirección en la que se encuentran posibles fuentes emisoras de particulado y/o compuestos orgánicos en relación a los puntos de muestreo elegidos en el estudio.

La directiva 2008/50/CE contempla la exclusión del cómputo anual de superaciones de PM del valor límite diario para aquellas de origen natural. En este apartado se incluyen las superaciones registradas durante episodios de intrusión de masas de aire africano. Las superaciones de origen no africano son esencialmente de origen antropogénico, aunque no se excluyen las causadas por otras fuentes naturales.

Existen diferentes fuentes de las que es posible la obtención de las retrotrayectorias de las masas de aire en un determinado momento. La influencia de contribuciones externas de particulado atmosférico sobre la región de estudio fue estudiada a través del análisis de retrotrayectorias de masas de aire empleando el modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) (Draxler and Rolph, 2003) de la NOAA (National Oceanographic and Atmospheric Administration) de EEUU. Se analizaron las retrotrayectorias para cada día de muestreo a las 12 horas, para el transporte realizado los 5 días anteriores al día de muestreo. Las alturas de partida de las retrotrayectorias fueron 0, 500 y 1000 metros de altura.

Atendiendo a los escenarios meteorológicos existentes durante la recogida de las muestras, la mayoría de ellas corresponden a fenómenos adventivos del Atlántico (75%); otros escenarios como la procedencia de masas de aire del continente europeo (6%) del Mediterráneo (4%), del norte de África (5%) o de recirculación regional (8%) son menos frecuentes.

Para determinar la presencia de intrusiones de masas de aire con altos niveles de partículas se utilizó la información suministrada por mapas de índices de aerosoles. Los mapas NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System), obtenidos por un modelo de la Meteorology Division del Naval Research Laboratory, USA (NRL) (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>). Se obtienen mapas de concentración en superficie de polvo mineral, sulfato y materia carbonosa procedente de la quema de biomasa. Los principales inconvenientes que presentan estos mapas es que no presentan validaciones diarias con datos experimentales y tienen una baja resolución espacial.

Las intrusiones más importantes pueden ser identificadas por imágenes satélite SeaWIFS de la NASA, son especialmente claras cuando el transporte de partículas se produce sobre los océanos. Sin embargo una metodología más exhaustiva requiere el uso de mapas de aerosoles y predicciones SKIRON de polvo mineral en superficie y los cálculos y mapas de aerosoles NAAPS-NRL que permiten la detección de episodios de aporte de material antropogénico desde Europa central y oriental, además de episodios africanos y de combustión de biomasa.

La tabla IV.16 recoge las fechas durante las cuales se registraron alguno de estos episodios de transporte a larga distancia que tuvieron su efecto en el Noroeste de la península Ibérica.

Tabla IV.16. Episodios de intrusiones que afectan al Noroeste de la península Ibérica

Periodo de muestreo	Europa Central	Quema de Biomasa	Africano
Mayo 04	-	-	3-4; 11-12
Junio 04	-	11-20	9-12
Julio 04	-	13-16; 24-31	24-25
Agosto 04	-	1-8	-
Septiembre 04	-	23-30	4-10
Octubre 04	-	1-7	-
Noviembre 04	-	-	30
Diciembre 04	-	-	-
Enero 05	-	-	-
Febrero 05	27	-	-
Marzo 05	-	-	16-24
Abril 05	-	30	12-13
Mayo 05	-	1	1-3; 30-31

Ninguno de estos episodios de transporte de contaminación a larga distancia parece tener un efecto significativo en las muestras de particulado atmosférico recogidas durante el estudio. La comparativa de estos datos de episodios de contaminación con los datos de PM, así como los compuestos orgánicos analizados en un primer vistazo no ofrece mucha información. Puede ser debido a que por las condiciones climatológicas los efectos de las intrusiones africanas, que son los más abundantes, llegan a Galicia de forma muy diluida y su efecto es prácticamente inapreciable.

En las figuras IV.33 y IV.34 se presentan rosas de los vientos en las que se representa la concentración de PM en función de la dirección de viento predominante. Se dividen las muestras en ocho sectores diferentes en función de la procedencia de las masas de aire..

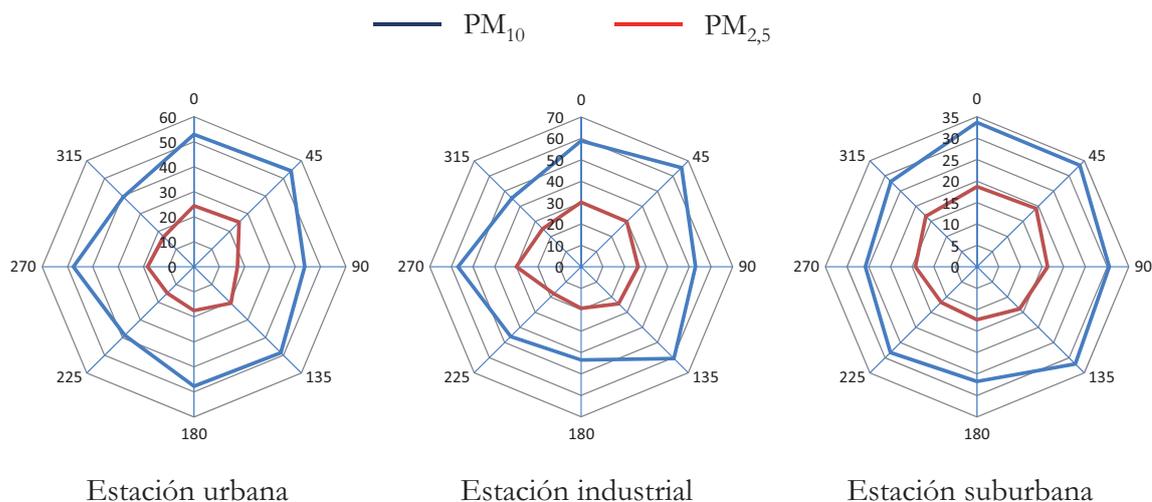


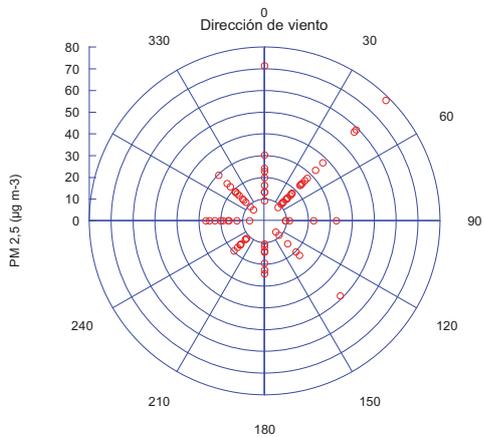
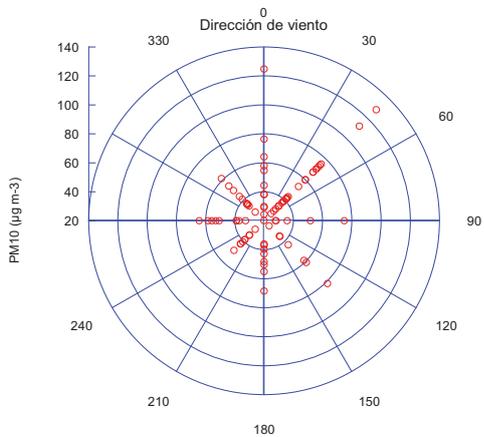
Figura IV.33. Concentración de PM_{10} y $PM_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) promedio en función de la dirección de viento predominante

En las tres localizaciones las mayores concentraciones de PM aparecen en las muestras cuyas masas de aire provienen del 45° y 0° , esto es debido a que durante el episodio de altos niveles de PM de los meses de noviembre y diciembre de 2004 estas son las direcciones de viento predominantes. A parte de esto, en las estaciones urbana e industrial presentan valores ligeramente superiores para las direcciones 270° y 135° . La estación suburbana parece ser la que menos variaciones presenta en función del viento predominante, a pesar de ello si se observa un incremento de PM para los vientos con origen NE.

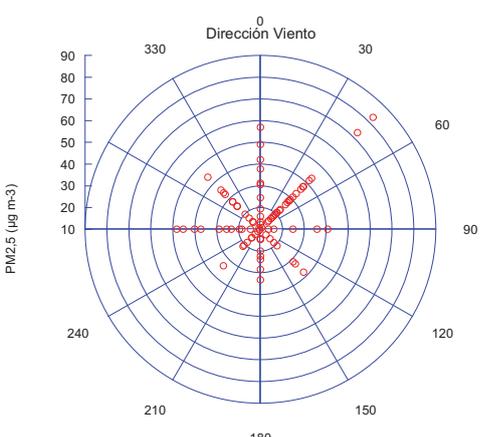
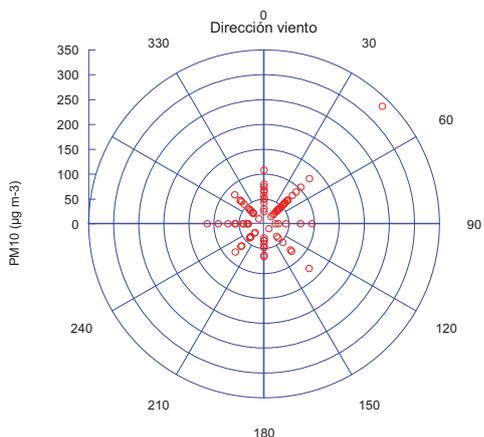
En la estación de muestreo urbana, los factores geográficos locales pueden estar jugando un papel importante pues debido a la topografía de la zona y a la presencia de edificios en los alrededores de la zona de muestreo, puede obstaculizarse el paso de sustancias contaminantes arrastradas por el flujo atmosférico sobre todo de las direcciones 225° , 270° y 315° . Este fenómeno es prácticamente nulo en las estaciones de muestreo industrial y suburbana, en las que ni la orografía ni la presencia de edificios juegan un papel importante.

En la figura IV.34 se muestra la concentración de PM para las dos fracciones granulométricas en función de la dirección de viento predominante, puede verse claramente como los días con mayores niveles de PM coinciden con la dirección de viento predominante en el sector de 0° y 45° para las tres estaciones de muestreo.

Entorno Urbano



Entorno Industrial



Entorno Suburbano

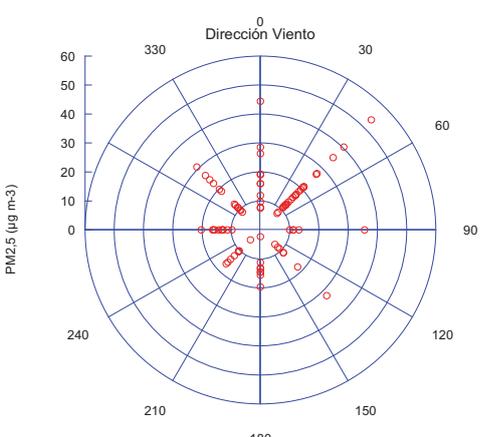
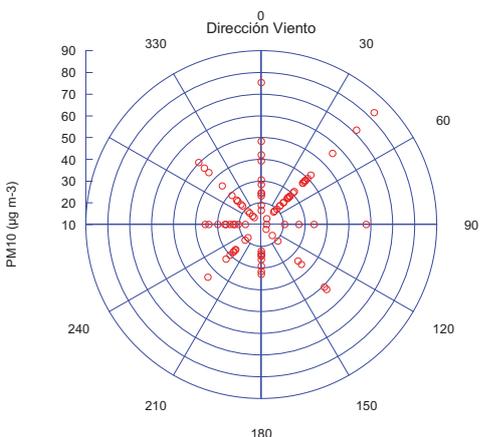


Figura IV.34. Concentración de PM para cada una de la muestras en función de la dirección de viento predominante

Clasificando las muestras según el origen de las masas de aire (Figura IV.12), las más frecuentes son las que provienen del océano Atlántico (AN, ANW, ASW y AS), disminuyendo en estos casos los efectos de la contaminación antropogénica que se transporta desde zonas lejanas al punto de muestreo. Las masas de aire que no provienen del mar en consecuencia será lógico que presenten mayores niveles de contaminación (tanto de origen antropogénico, como crustal). Estudiando las retrotrayectorias de las masas de aire de los días en los que se observan superaciones del valor límite diario para PM_{10} en el entorno suburbano, la mayoría de ellas (6 de 8) tienen origen terrestre (REG, ME, EU, NAF).

El análisis de la evolución de PM a lo largo del estudio muestra unos valores anormalmente elevados durante los meses de noviembre y diciembre de 2004, que se suceden simultáneamente en las tres estaciones de muestreo. Al ser un fenómeno que afecta a las tres estaciones de muestreo en principio cabría esperar que los altos niveles de contaminantes provengan de un transporte de partículas lejano que afecta por igual a las tres zonas de muestreo. Sin embargo, la observación de los datos meteorológicos de la zona, parece explicar que los elevados niveles de contaminación pueden ser emitidos dentro del entorno local, unido a una dinámica atmosférica que dificulta la dispersión de los contaminantes en la atmósfera.

La dinámica atmosférica es capaz de clarificar estos valores, tanto de partículas como de compuestos orgánicos encontrados a lo largo de todo el año de muestreo. Entre los días 15 de noviembre y 9 de diciembre de 2004 se pueden apreciar valores anormalmente elevados de PM, así como para todas las familias de compuestos orgánicos analizadas, siendo especialmente significativo el día 23 de noviembre de 2004. Desde el día 5 de noviembre hasta el 30 de noviembre prácticamente no se registran precipitaciones en la zona. Lo mismo ocurre entre desde el día 4 hasta el 15 de diciembre. Con estas condiciones la lluvia no realiza la tarea de limpiar la atmósfera, por lo que las partículas y los contaminantes ligados a ellas permanecen en suspensión. Durante estos períodos de tiempo también se encuentra instalado un centro de altas presiones sobre la zona de estudio, ocasionando una gran estabilidad atmosférica que da lugar a unos vientos muy suaves.

Durante este periodo coinciden ocho días de muestreo, en los cuales, tanto en la zona urbana como en la zona industrial todos son días en los que se supera el valor límite diario de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ de PM_{10} ; en la zona suburbana este periodo coincide con 4 días de superación del valor límite diario de PM_{10} .

Por otra parte, los elevados niveles de partículas los días 8 y 15 de noviembre que solamente se observan en la zona industrial parecen ser provocados por emisiones propias

de la ciudad de A Coruña y los polígonos industriales que se encuentran al suroeste, puesto que estos días la dirección del viento era de componente Noreste y la única estación de muestreo que registra valores elevados de partículas es la industrial, por lo que el foco de emisión de estas partículas debe encontrarse situado entre la ciudad de A Coruña y el punto de muestreo de la estación industrial, posiblemente del polígono industrial de la Grella-Bens o del propio polígono de Sabón, donde se encuentra la estación de muestreo.

La observación de los datos de evolución de PM no evidencia ningún otro grupo de datos que sea significativamente diferente al resto. Sin embargo observando las gráficas de evolución de las diferentes familias de compuestos orgánicos si se pueden encontrar otros episodios de contaminación, que en la mayoría de los casos afectan de forma independiente a cada una de las estaciones lo que indica que probablemente las fuentes de emisión de estos contaminantes tengan un origen local, próximo a los puntos de muestreo.

Al contrario de lo que ocurre con los niveles de PM, exceptuando los máximos de concentración de compuestos orgánicos durante los meses de noviembre y diciembre, las fechas de los otros máximos suelen ser fenómenos que afectan de forma independiente a cada una de las estaciones de muestreo por separado, lo que indica que las fuentes de emisión son de origen local y la forma en que afectan a cada una de las estaciones depende principalmente de la dinámica atmosférica local.

En la estación de muestreo urbana no parece encontrarse un patrón claro de dirección de viento predominante con los días con máximos niveles de n-alcános, sino más bien que con las condiciones climatológicas que no favorecen la dispersión de los contaminantes en la atmósfera. La situación opuesta se da en las otras dos estaciones de muestreo: en la zona industrial los días con máximos niveles tanto de n-alcános coinciden con vientos predominantes del N y NE; mientras que en la zona suburbana suelen repetirse direcciones de viento predominantes del N y NW. En ambos casos, en esas direcciones se encuentra la ciudad de A Coruña y sus principales polígonos industriales. Un origen similar parecen tener los HAP, puesto que en la estación industrial suelen coincidir altas concentraciones con vientos del N y NE, mientras que en la estación rural suelen coincidir con vientos de N y NW; sin embargo, en la estación urbana presentan altas concentraciones muestras que proceden del S y SE.

Para todas las familias de compuestos se pueden apreciar (figura IV.35) concentraciones máximas con la dirección de viento predominante NE, estas muestras corresponden con los días de noviembre y diciembre en los que se experimentan altos niveles de compuestos orgánicos en el particulado. A parte de estas muestras, parece que las direcciones de viento procedentes de SE y S coinciden con valores elevados para los n-alcános, al igual que para los HAP; las muestras provenientes del norte en esta estación

proceden del mar por lo que es normal que no presenten altos niveles de contaminación. En el caso de los n-alcanos y los ácidos n-alcanoicos parece que los máximos de concentración no sufren un patrón claro con relación al viento predominante, esto puede deberse al fenómeno de apantallamiento que sufre esta estación de muestreo por factores geográficos.

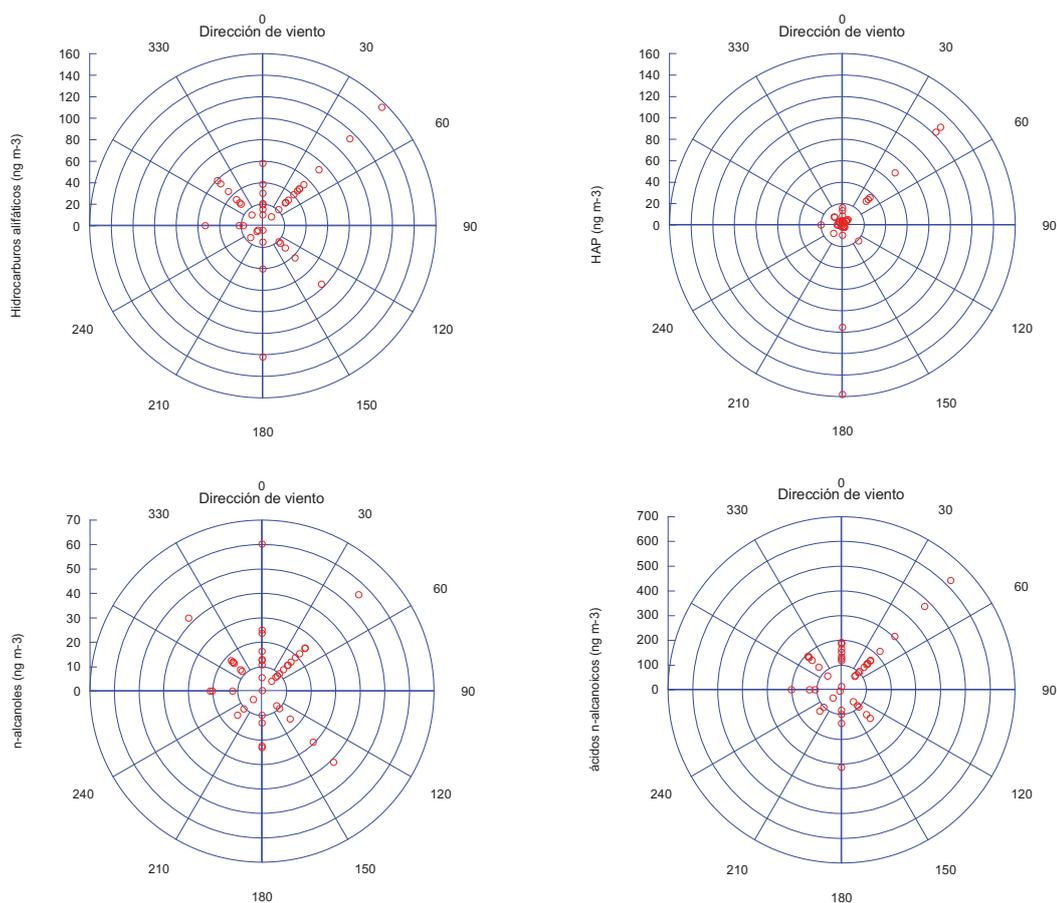


Figura IV.35. Concentración de n-alcanos, HAP, n-alcanos y ácidos n-alcanoicos en función de la dirección de viento predominante (entorno urbano)

En la estación de muestreo industrial (figura IV.36) los máximos niveles de n-alcanos se producen en la muestras procedentes de N y NE, al igual que ocurre con los HAP, en esta dirección se encuentra situada la ciudad de A Coruña, así como las principales zonas industriales que posee. Se pueden encontrar algunas muestras con niveles elevados de HAP con procedencia SE, que pueden tener su origen en el propio polígono industrial de Sabón, en donde se recogen las muestras. El origen de los n-alcanos parece más difuso, puesto que los máximos niveles de concentración no responden a un patrón claro. Finalmente, los ácidos n-alcanoicos parecen tener un origen similar a los n-alcanos y a los HAP, puesto que las direcciones en donde se producen los máximos de concentración son también en las direcciones NW, N y NE.

En la estación de muestreo suburbana (figura IV.37) coinciden los máximos niveles de concentración en las direcciones N y NE tanto para los n-alcanos, los HAP y los n-alcanos, coincidiendo esta dirección con la ciudad de A Coruña y vías de circulación de entrada de tráfico a la ciudad desde zonas residenciales. Al igual que en los otros entornos estudiados la distribución de los ácidos n-alcanoicos parece más difusa.

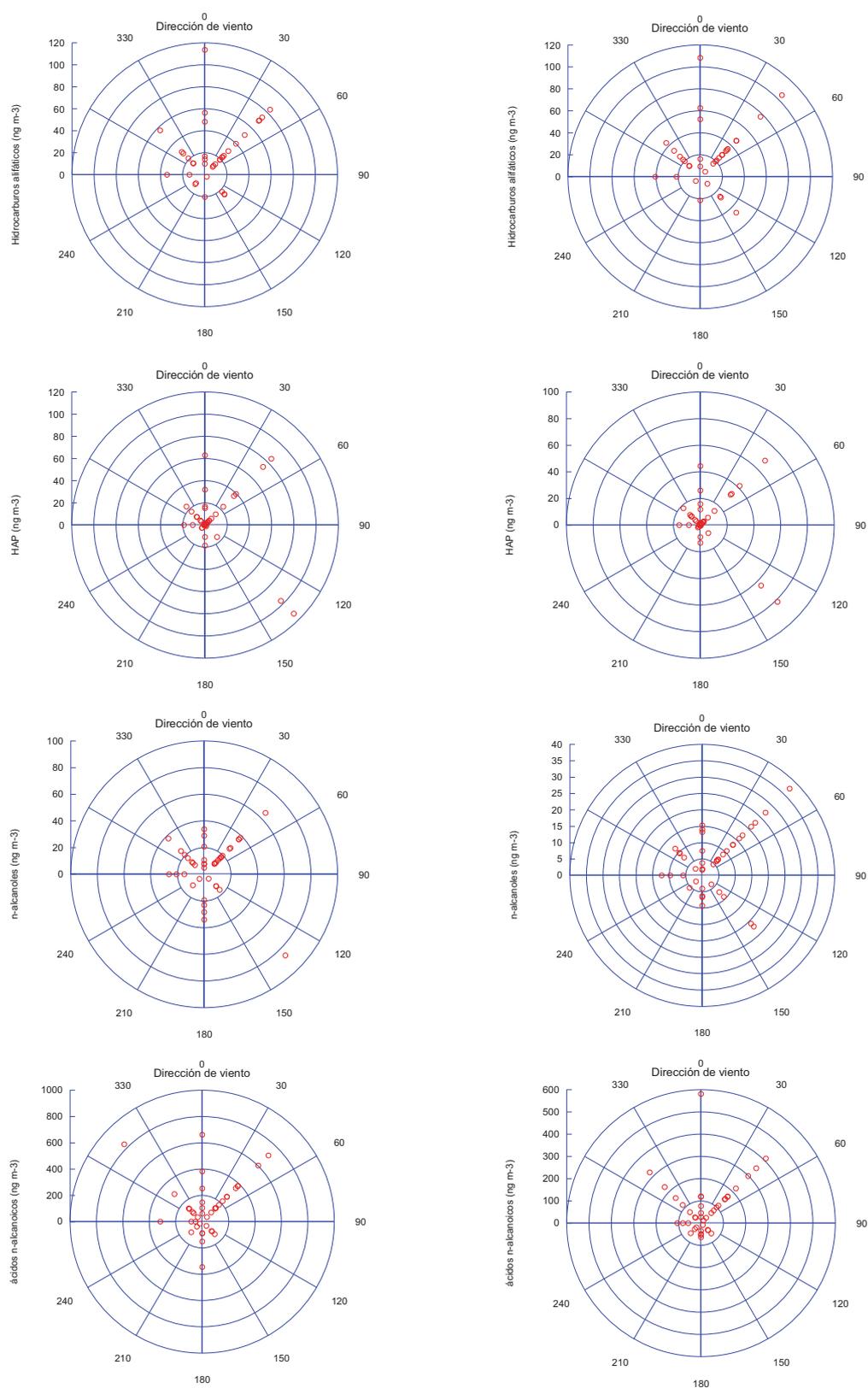


Figura IV.36. Concentración de n-alkanos, HAP, n-alkanoles y ácidos n-alcánicos en función de la dirección de viento predominante (entorno industrial)

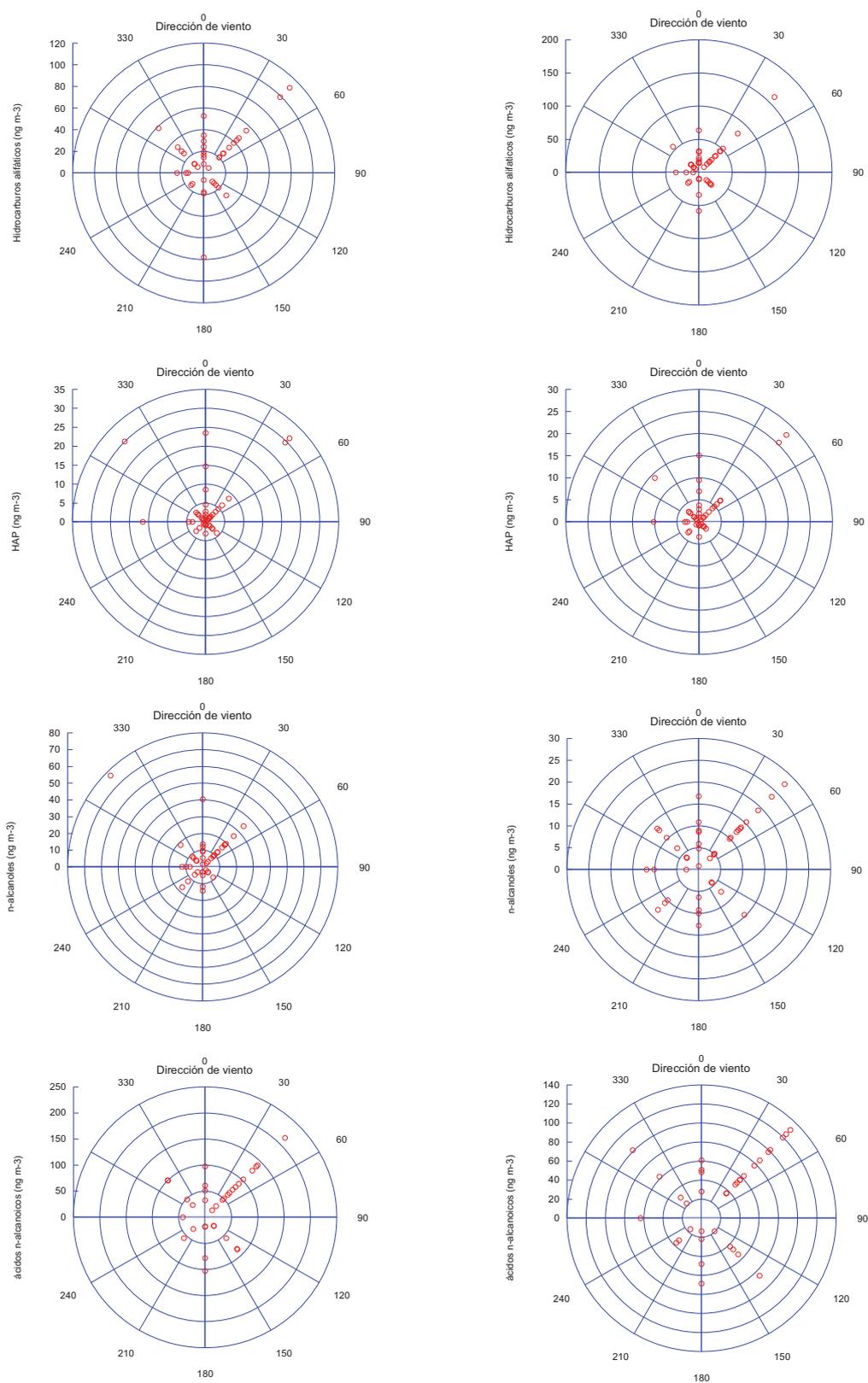


Figura IV.37. Concentración de n-alkanos, HAP, n-alkanoles y ácidos n-alcánicos en función de la dirección de viento predominante (entorno suburbano)

8.1. Análisis de Componentes Principales (PCA)

El análisis de componentes principales (PCA, *Principal Component Analysis*), es una herramienta esencial en quimiometría, es una técnica multivariante en la cual la reducción de datos se lleva a cabo por transformación de los datos en componentes ortogonales que son combinación lineal de las variables de origen (Slavkovic y cols., 2004).

En el tratamiento de datos de muestras ambientales, los análisis multivariantes más empleados son los métodos no supervisados, cuyo objetivo es observar los datos, deducir su estructura y si es posible, ajustarlos a un modelo matemático.

Con el empleo del PCA es posible simplificar la interpretación de sistemas complejos y reducir un amplio conjunto de variables a un número más reducido de nuevas variables, con las que es más sencillo percibir su variabilidad, definir su origen (natural o antropogénico) e identificar posibles fuentes de contaminación.

Considerando el elevado número de variables que se incluyen en la matriz de datos, no se estudiarán individualmente cada uno de los compuestos analizados en este trabajo, sino que se agruparán las especies de interés en diferentes grupos en los que los compuestos individuales que los integren puedan tener un origen similar.

Los n-alcenos se separarán en cuatro grupos diferentes, n-alcenos con número de carbonos par menores de C_{20} , n-alcenos con número de carbono impar menores de C_{20} , n-alcenos con número de carbonos par mayores de C_{20} y n-alcenos con número de carbono impar mayores de C_{20} . Los HAP se tratarán como la suma de los 16 HAP analizados.

Los n-alcenoles se dividirán en cuatro grupos, de forma similar a los n-alcenos, en primer lugar n-alcenoles con número de carbonos par menores de C_{20} , n-alcenoles con número de carbono impar menores de C_{20} , n-alcenoles con número de carbonos par mayores de C_{20} y finalmente n-alcenoles con número de carbono impar mayores de C_{20} .

El grupo de los ácidos n-alcenoicos se presentará como cuatro variables; la primera se presenta como la suma de ácido palmítico y esteárico, la segunda es la suma de ácido oleico y linoleico, la tercera el resto de ácidos n-alcenoicos con número de carbonos par y finalmente los ácidos n-alcenoicos con número de carbono impar. En este caso no se separan los compuestos en función del peso molecular puesto que solamente se analizaron compuestos de hasta 22 átomos de carbono.

Además de los compuestos orgánicos, cuyo análisis se detalla a lo largo de este trabajo, se incluyen en el tratamiento estadístico de datos otros compuestos que se han analizado en las mismas muestras para la caracterización del particulado atmosférico incluidos dentro del proyecto de “*Caracterización química y origen de la materia particulada atmosférica en entornos urbano, industrial y rural de Galicia*”. Así, se incluye también la

concentración total de partículas (PM), algunos compuestos inorgánicos (Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, V, Pb, NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- y Cl). Análisis previos de los coeficientes de correlación de Pearson muestran correlaciones significativas entre Al, Ca, Mg, Fe y CO_3^{2-} , elementos normalmente ligados a partículas de origen crustal. Por otra parte Na, Cl, Mg, que también muestran correlaciones significativas entre ellos, son elementos propios del aerosol marino. V es un elemento característico de fuentes de combustión de combustibles fósiles (centrales térmicas, calefacciones, industrial, etc.). Pb y NH_4^+ se suelen relacionar con procesos industriales de incineración, químicos, metalúrgicos, petroquímicos, etc.

Se realiza un análisis de factor con estas 26 variables al grupo de muestras, separando los grupos de PM_{10} y de $\text{PM}_{2,5}$, incluyendo la rotación Varimax de los factores significativos a fin de detectar la presencia de fuentes de emisión características de los distintos grupos de compuestos. La rotación de los factores significativos es un procedimiento para dar más peso a dichos factores; esta rotación permite obtener una solución más significativa, ya que se simplifican las filas y/o columnas de la matriz. Cuando se trabaja con datos medioambientales, la rotación Varimax es la más frecuentemente empleada.

El PCA de las muestras de PM_{10} , produce siete factores significativos (se consideran significativos aquellos cuyo autovalor es superior a 1). Estos siete factores justifican un 74% de la varianza de los datos originales. En la tabla IV.17 se presentan los autovalores de cada uno de los factores y el porcentaje de varianza que explica cada uno de los factores.

Tabla IV.17. Autovalores y % de varianza explicado por cada uno de los factores para las muestras de PM₁₀

PM ₁₀			
Factor	Autovalor	% Varianza	%Varianza acumulado
1	8,443	32,474	32,474
2	3,162	12,162	44,636
3	2,081	8,003	52,639
4	1,654	6,363	59,002
5	1,482	5,702	64,703
6	1,324	5,092	69,795
7	1,071	4,121	73,917
8	0,974	3,744	77,661
9	0,852	3,278	80,939
10	0,658	2,531	83,470
...			
26	0,027	0,104	100

A continuación en la tabla IV.18 se presenta la matriz de componentes rotados, extraída del análisis de factor para las muestras de PM₁₀.

El estudio de los 7 factores extraídos permite hacer una posible asignación de fuentes a cada uno de ellos.

Factor 1: Las variables con más peso son los ácidos n-alcanoicos, incluidos el ácido oleico y linoleico. Este factor puede relacionarse con el aerosol orgánico secundario.

Factor 2: Al, Ca, K y Fe son las variables que presentan mayor representación en este factor. Este factor corresponde a aquellas partículas de origen es cristal que componen el PM₁₀.

Factor 3: Los constituyentes mayoritarios de este factor son las variables Na, Cl⁻ y Mg, todos ellos compuestos mayoritarios del aerosol marino.

Factor 4: Entre las variables que tienen más peso en este factor se encuentran NH₄⁺, SO₄²⁻, V, HAP y PM; y en menor medida Pb y NO₃⁻. Este factor parece representar un fenómeno típico de contaminación atmosférica por partículas de origen antropogénico. NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ son típicos de actividades industriales y V y Pb son metales frecuentes procedentes de combustibles fósiles. Por otra parte, como ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo, los HAP son de origen antropogénico.

Factor 5: Las variables más representativas en este factor son los cuatro grupos en los que se dividen los n-alcoholes, teniendo mayor representatividad los compuestos de más

de 20 átomos de carbono. El origen de los n-alcanos es principalmente biogénico y los congéneres de mayor peso molecular provienen principalmente de las ceras vegetales.

Factor 6: Este factor viene representado por los n-alcanos de más de 20 átomos de carbono, en él se engloban tanto los n-alcanos con número de carbonos par como los de número de carbonos impar. Este factor se relaciona con la quema de combustibles fósiles.

Factor 7: Los n-alcanos de menos de 20 átomos de carbono son los compuestos más representativos de este factor. Pueden estar relacionados con emisiones producidas por microorganismos.

Tabla IV.18. Matriz de factores (F) con rotación Varimax para las muestras de PM₁₀

Variable	PM ₁₀						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
PM	0,280	0,157	0,367	0,520	-0,019	0,291	0,315
Al	0,172	0,829	-0,095	0,200	0,107	0,191	0,048
Ca	0,372	0,760	0,278	0,038	0,160	-0,046	-0,058
Mg	0,035	0,196	0,925	-0,112	-0,116	-0,061	-0,061
Fe	0,272	0,570	-0,111	0,292	0,094	0,268	0,103
K	0,153	0,794	0,325	0,118	0,137	0,290	-0,031
Na	-0,061	0,046	0,907	-0,125	-0,147	-0,036	-0,042
V	0,348	0,218	-0,198	0,622	-0,172	0,097	0,094
Pb	0,184	0,032	-0,069	0,467	0,189	0,578	0,042
NH ₄ ⁺	-0,021	0,287	-0,238	0,678	0,221	0,351	0,024
Cl ⁻	-0,026	-0,055	0,843	0,019	0,058	-0,134	-0,011
SO ₄ ²⁻	0,022	0,192	0,024	0,682	0,359	0,124	-0,022
NO ₃ ⁻	0,050	0,343	0,014	0,467	0,536	0,224	-0,055
n-alcanos Par <C ₂₀	0,067	0,080	-0,021	0,087	-0,038	0,102	0,893
n-alcanos Impar <C ₂₀	0,003	-0,057	-0,069	-0,048	0,055	0,021	0,892
n-alcanos Par >C ₂₀	0,304	0,302	-0,123	0,119	0,137	0,807	0,132
n-alcanos Impar >C ₂₀	0,316	0,300	-0,155	0,159	0,133	0,797	0,054
Suma HAP	0,334	-0,036	-0,053	0,599	-0,065	-0,026	-0,047
n-alcanos Par <C ₂₀	0,433	0,273	-0,084	0,018	0,574	-0,225	0,075
n-alcanos Impar <C ₂₀	-0,026	0,334	-0,049	0,198	0,685	0,098	0,087
n-alcanos Par >C ₂₀	0,114	-0,047	-0,086	-0,022	0,750	0,181	-0,065
n-alcanos Impar >C ₂₀	0,317	0,023	-0,027	0,021	0,757	0,083	0,021
Ac. n-alcanoicos Par	0,681	0,045	0,019	0,298	0,130	0,365	0,144
Ac. n-alcanoicos Impar	0,722	0,129	-0,022	0,219	0,223	0,246	0,007
C _{16:0} y C _{18:0}	0,768	0,390	0,003	0,158	0,232	0,114	0,013
C _{18:1} y C _{18:2}	0,797	0,301	0,005	0,095	0,132	0,200	0,002

De igual forma que se ha hecho para las muestras de PM₁₀, en la tabla IV.19 se presentan los autovalores la varianza explicada por cada uno de los factores y en la tabla

IV.20 se presenta la matriz de componentes rotados obtenidos para las muestras de $PM_{2,5}$. En este caso se obtienen ocho factores significativos que explican un 80% de la varianza de los datos.

Tabla IV.19. Autovalores y % de varianza explicado por cada uno de los factores para las muestras de $PM_{2,5}$

$PM_{2,5}$			
Factor	Autovalor	% Varianza	%Varianza acumulado
<i>1</i>	<i>7,316</i>	<i>28,138</i>	<i>28,138</i>
<i>2</i>	<i>4,174</i>	<i>16,053</i>	<i>44,191</i>
<i>3</i>	<i>2,116</i>	<i>8,138</i>	<i>52,329</i>
<i>4</i>	<i>1,882</i>	<i>7,237</i>	<i>59,566</i>
<i>5</i>	<i>1,673</i>	<i>6,433</i>	<i>65,999</i>
<i>6</i>	<i>1,490</i>	<i>5,731</i>	<i>71,730</i>
<i>7</i>	<i>1,221</i>	<i>4,697</i>	<i>76,427</i>
<i>8</i>	<i>1,050</i>	<i>4,038</i>	<i>80,466</i>
9	0,898	3,455	83,920
10	0,714	2,745	86,665
...			
26	0,010	0,039	100

El estudio de los 8 factores extraídos permite hacer una posible asignación de fuentes a cada uno de ellos.

Tabla IV.20. Matriz de factores (F) con rotación Varimax para las muestras de PM_{2,5}

Variable	PM _{2,5}							
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
PM	0,548	0,378	0,422	0,198	0,139	0,346	0,163	-0,101
Al	0,947	0,072	-0,012	0,022	0,049	0,148	0,010	0,095
Ca	0,853	0,037	-0,134	-0,148	0,198	0,046	-0,021	-0,186
Mg	0,562	-0,022	-0,123	-0,109	0,708	-0,007	-0,038	-0,119
Fe	0,952	-0,003	0,016	0,016	0,052	0,118	0,035	0,050
K	0,804	0,233	0,303	0,185	-0,082	0,006	0,024	0,092
Na	0,254	-0,118	0,001	-0,092	<i>0,848</i>	-0,103	-0,050	0,116
V	0,190	0,090	0,094	0,049	-0,275	0,739	-0,068	-0,051
Pb	-0,062	0,090	0,297	0,150	-0,034	0,767	-0,007	-0,187
NH ₄ ⁺	0,056	0,227	0,370	0,563	-0,046	0,321	-0,097	0,102
Cl ⁻	-0,111	-0,035	-0,007	-0,067	0,844	0,321	-0,025	-0,182
SO ₄ ²⁻	0,016	<i>0,419</i>	0,086	0,679	-0,212	-0,118	-0,134	-0,164
NO ₃ ⁻	-0,098	0,522	0,546	0,311	0,187	0,223	0,187	-0,122
n-alcanos Par <C ₂₀	0,073	-0,058	0,205	-0,039	-0,211	-0,079	-0,131	0,784
n-alcanos Impar <C ₂₀	-0,034	0,059	-0,217	-0,071	0,039	-0,051	-0,040	0,728
n-alcanos Par >C ₂₀	0,064	0,133	0,911	0,075	-0,042	0,205	0,073	0,003
n-alcanos Impar >C ₂₀	0,037	0,228	0,883	0,154	-0,084	0,193	0,031	-0,037
Suma HAP	0,447	0,226	0,162	0,033	0,035	0,736	0,102	0,087
n-alcanoles Par <C ₂₀	-0,050	0,000	-0,329	0,497	0,225	0,220	0,352	0,263
n-alcanoles Impar <C ₂₀	0,018	-0,037	0,025	-0,161	-0,074	-0,108	0,847	-0,068
n-alcanoles Par >C ₂₀	-0,013	0,198	0,198	0,818	-0,114	-0,031	0,104	-0,105
n-alcanoles Impar >C ₂₀	0,060	0,180	0,130	0,235	-0,025	0,103	0,870	-0,117
Ac. n-alcanoicos Par	0,192	0,810	0,019	0,392	-0,081	0,115	0,077	-0,135
Ac. n-alcanoicos Impar	0,165	0,568	0,076	0,457	-0,216	0,124	-0,005	-,319
C _{16:0} y C _{18:0}	0,056	0,899	0,231	0,107	-0,053	0,047	0,015	0,144
C _{18:1} y C _{18:2}	0,086	0,893	0,164	0,069	-0,030	0,133	0,049	0,078

Factor 1: Al, Ca, Mg, K y Fe son las variables que presentan mayor representación en este factor. Este grupo de compuestos corresponden a partículas de origen es cristal que componen el PM_{2,5}.

Factor 2: En este factor aparecen como variables más representativas los cuatro grupos de ácidos seleccionados. Además la contribución de SO₄²⁻, NO₃⁻ a este factor parece establecer alguna relación con el aerosol orgánico secundario.

Factor 3: Este factor viene representado por los n-alcanoles de más de 20 átomos de carbono, en él se engloban tanto los n-alcanos con número de carbonos par como los

de número de carbonos impar. Además NO_3^- también contribuye de forma significativa a este factor por lo que puede relacionarse con la quema de combustibles fósiles.

Factor 4: Las variables más representativas en este factor son los n-alcanos con número de carbonos par, teniendo mayor representatividad los compuestos de más de 20 átomos de carbono. El origen de los n-alcanos puede atribuirse a las ceras de origen vegetal.

Factor 5: Los constituyentes mayoritarios de este factor son las variables Na, Cl⁻ y Mg, indicativos del origen marino de este factor.

Factor 6: V, Pb y los PAH son las variables que presentan una mayor contribución para este factor. Todos estos compuestos se relacionan con la combustión de derivados del petróleo.

Factor 7: Los n-alcanos con número de carbono impar son los compuestos que más contribuyen a este factor. Estos compuestos suelen relacionarse con emisiones antropogénicas.

Factor 8: Los n-alcanos de menos de 20 átomos de carbono son los compuestos más representativos de este factor. Se suelen relacionar con emisiones producidas por microorganismos.

RESUMEN DE TABLAS

<i>Tabla IV.1. Calendario de muestreo.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabla IV.2. Variables meteorológicas promedio mensual durante el muestreo</i>	<i>127</i>
<i>Tabla IV.3. Regulación del PM10 y PM2,5 según el RD 102/2011.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabla IV.4. Niveles de PM de los tres entornos.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabla IV.5. Promedios mensuales ($\mu\text{g m}^{-3}$) de la concentración de PM.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabla IV.6. Resumen de datos de los n-alcános.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabla IV.7. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de n-alcános en el PM.....</i>	<i>141</i>
<i>Tabla IV.8. Resumen de datos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (valor promedio e intervalo entre paréntesis).....</i>	<i>142</i>
<i>Tabla IV.9. Relaciones diagnóstico de HAP en particulado atmosférico</i>	<i>146</i>
<i>Tabla IV.10. Relaciones típicas de PAH en particulado atmosférico.....</i>	<i>147</i>
<i>Tabla IV.11. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de HAP en el PM.....</i>	<i>152</i>
<i>Tabla IV.12. Resumen de datos de los n-alcános.....</i>	<i>157</i>
<i>Tabla IV.13. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de n-alcános en el PM.....</i>	<i>160</i>
<i>Tabla IV.14. Resumen de datos de los ácidos n-alcánosicos</i>	<i>165</i>
<i>Tabla IV.15. Promedios mensuales de la concentración (ng m^{-3}) de ácidos n-alcánosicos en el PM.....</i>	<i>168</i>
<i>Tabla IV.16. Episodios de intrusiones que afectan al Noroeste de la península Ibérica.....</i>	<i>170</i>
<i>Tabla IV.17. Autovalores y % de varianza explicado por cada uno de los factores para las muestras de PM10.....</i>	<i>181</i>
<i>Tabla IV.18. Matriz de factores (F) con rotación Varimax para las muestras de PM10</i>	<i>182</i>
<i>Tabla IV.19. Autovalores y % de varianza explicado por cada uno de los factores para las muestras de PM2,5.....</i>	<i>183</i>
<i>Tabla IV.20. Matriz de factores (F) con rotación Varimax para las muestras de PM2,5</i>	<i>184</i>

RESUMEN DE FIGURAS

<i>Figura IV.1. Esquema de uno de los captadores gravimétricos utilizados en este trabajo (CAV PM1025 de MCV)</i>	<i>117</i>
<i>Figura IV.2. Obtención de las porciones de filtro mediante sacabocados</i>	<i>118</i>
<i>Figura IV.3. Situación geográfica de los puntos de muestreo</i>	<i>120</i>
<i>Figura IV.4. Complejos industriales del PRTR próximas al área objeto de estudio</i>	<i>121</i>
<i>Figura IV.5. Detalle del emplazamiento urbano de muestreo de PM.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura IV.6. Detalle del emplazamiento industrial de muestreo de PM.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura IV.7. Detalle del emplazamiento rural de muestreo de PM.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura IV.8. Localización de los principales individuos isobáricos que controlan la circulación atmosférica de Galicia (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006).....</i>	<i>126</i>
<i>Figura IV.9. Promedios de la temperatura, humedad relativa y precipitación total para los días de muestreo</i>	<i>127</i>
<i>Figura IV.10. Direcciones de viento predominantes</i>	<i>129</i>
<i>Figura IV.11. Frecuencias de las velocidades de viento según la dirección.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura IV.12. Clasificación de los orígenes de las masas de aire.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura IV.13. Frecuencia de origen de las retro trayectorias durante los días de muestreo. AN, ANW, AW, ASW, NAF, MED, EU, RE</i>	<i>132</i>
<i>Figura IV.14. Dependencia estacional de la frecuencia de retro trayectorias.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura IV.15. Evolución del PM en las tres estaciones de muestreo.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura IV.16. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcanos en PM10 en el entorno urbano.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura IV.17. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcanos en PM en el entorno industrial.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura IV.18. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcanos en PM en el entorno suburbano</i>	<i>138</i>
<i>Figura IV.19. Evolución temporal de la suma de n-alcanos</i>	<i>140</i>
<i>Figura IV.20. Concentración promedio (ng m⁻³) de los HAP en PM en el entorno urbano..</i>	<i>143</i>
<i>Figura IV.21. Concentración promedio (ng m⁻³) de los HAP en PM en el entorno industrial.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura IV.22. Concentración promedio (ng m⁻³) de los HAP en PM en el entorno suburbano</i>	<i>145</i>
<i>Figura IV.23. Relaciones diagnóstico características de algunos HAP</i>	<i>150</i>
<i>Figura IV.24. Evolución temporal de la suma de PAH</i>	<i>151</i>
<i>Figura IV.25. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcanoles en PM10 en el entorno urbano.....</i>	<i>154</i>
<i>Figura IV.26. Concentración promedio (ng m⁻³) de los n-alcanoles en PM en el entorno industrial.....</i>	<i>155</i>

Figura IV.27. Concentración promedio (ng m-3) de los n-alcanoles en PM en el entorno industrial 156

Figura IV.28. Evolución temporal de la suma de los n-alcanoles 159

Figura IV.29. Concentración promedio (ng m-3) de los ácidos n-alcanoicos en PM10 en el entorno urbano 161

Figura IV.30. Concentración (ng m-3) promedio de los ácidos n-alcanoicos en PM en el entorno industrial 162

Figura IV.31. Concentración promedio (ng m-3) de los ácidos n-alcanoicos en PM en el entorno industrial 163

Figura IV.32. Evolución temporal de la suma de los ácidos n-alcanoicos para PM 166

Figura IV.33. Concentración de PM10 y PM2,5 (µg m-3) promedio en función de la dirección de viento predominante 171

Figura IV.34. Concentración de PM para cada una de la muestras en función de la dirección de viento predominante 172

Figura IV.35. Concentración de n-alcanos, HAP, n-alcanoles y ácidos n-alcanoicos en función de la dirección de viento predominante (entorno urbano) 175

Figura IV.36. Concentración de n-alcanos, HAP, n-alcanoles y ácidos n-alcanoicos en función de la dirección de viento predominante (entorno industrial) 177

Figura IV.37. Concentración de n-alcanos, HAP, n-alcanoles y ácidos n-alcanoicos en función de la dirección de viento predominante (entorno suburbano) 178

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez-Aviles, O.; Cuadra-Rodriguez, L.; Gonzalez-Illan, F.; Quinones-Gonzalez, J.; Rosario, O. (2007). Optimization of a novel method for the organic chemical characterization of atmospheric aerosols based on microwave-assisted extraction combined with stir bar sorptive extraction. *Analytica Chimica Acta*, 597, 273-281.
- Alves, C.; Pio, C.; Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35, 5485-5496.
- Benneth, R.L.; Stockburger, L. (1994). Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements. EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triangle Park, NC 27711.
- Anttila, P.; Hyotylainen, T.; Heikkila, A.; Jussila, M.; Finell, J.; Kulmala, M.; Riekkola, M. L. (2005). Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal Of Separation Science*, 28, 337-346.
- Azevedo, D. A.; Moreira, L. S.; de Siqueira, D. S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 33, 4987-5001.
- Bidleman, T. (1988). Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*, 22, 361-367.
- Bin Abas, M. R.; Rahman, N. A.; Omar, N.; Maah, M. J.; Abu Samah, A.; Oros, D. R.; Otto, A.; Simoneit, B. R. T. (2004). Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, 38, 4223-4241.
- Brown, S. G.; Herckes, P.; Ashbaugh, L.; Hannigan, M. P.; Kreidenweis, S. M.; Collett, J. L. (2002). Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment*, 36, 5807-5818.
- Cheng, Y.; Li, S.; Leithead, A.; Brickell, P.; Leitch, W. (2004). Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 38, 5789-5800.
- Cheng, Y.; Li, S. M. (2005). Nonderivatization analytical method of fatty acids and cis-pinonic acid and its application in ambient PM_{2.5} aerosols in the greater Vancouver area in Canada. *Environmental Science & Technology*, 39, 2239-2246.
- Cortizas, A.M.; Rodríguez, F.C.; Alberti, A.P.; Díaz, M.V.; Chao, R.B. (1999). Atlas climático de Galicia. *Xunta de Galicia, Consellería de Medio Ambiente*.
- Draxler, R.R.; Rolph G.D. (2003). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Ding, X.; Wang, X.M.; Xie, Z.Q.; Xiang, C.H.; Mai, B.X.; Sun, L.G.; Zheng, M.; Sheng, G.Y.; Fu, J.M.; Pöschl, U. (2007). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial Distribution and source identification. *Atmospheric Environment*, 41, 2061-2072.
- DIRECTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- Eder, K.; Reichlmayrlais, A. M.; Kirchgessner, M. (1991). Gas-Chromatographic Analysis Of Fatty-Acid Methyl-Esters - Avoiding Discrimination By Programmed Temperature Vaporizing Injection. *Journal Of Chromatography*, 588, 265-272.

- Engling, G.; Herckes, P.; Kreidenweis, S. M.; Malm, W. C.; Collett, J. L. (2006). Composition of the fine organic aerosol in Yosemite National Park during the 2002 Yosemite Aerosol Characterization Study. *Atmospheric Environment*, 40, 2959-2972.
- Feng, J. L.; Hu, M.; Chan, C. K.; Lau, P. S.; Fang, M.; He, L. Y.; Tang, X. Y. (2006). A comparative study of the organic matter in PM_{2,5} from three Chinese megacities in three different climatic zones. *Atmospheric Environment*, 40, 3983-3994.
- Finlayson-Pitts, B.; Pitts, J.N. (1997). Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics and polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, 276, 1045-1051.
- Gogou, A.; Stratigakis, N.; Kanakidou, M.; Stephanou, E. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components, source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25, 79-96.
- Gogou, A. I.; Apostolaki, M.; Stephanou, E. G. (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal Of Chromatography A*, 799, 215-231.
- Guo, Z. G.; Sheng, L. F.; Feng, J. L.; Fang, M. (2003). Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37, 1825-1834.
- Harrad, S.; Hassoun, S.; Romero, M. S. C.; Harrison, R. M. (2003). Characterisation and source attribution of the semi-volatile organic content of atmospheric particles and associated vapour phase in Birmingham, UK. *Atmospheric Environment*, 37, 4985-4991.
- Hart, K. M.; Pankos, J.F. (1994). High-volume air sampler for particles and gas sampling 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter. *Environmental Science and Technology*, 28, 655-661.
- Hays, M.D.; Fine, P.M.; Geron, C.D.; Kleeman, M.J.; Gullett, B.K. 2005. Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment*, 39, 6747-6764.
- Huang, X. F.; He, L. Y.; Hu, M.; Zhang, Y. H. (2006). Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2,5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, 40, 2449-2458.
- Instituto Galego de Estadística. Datos de población por ayuntamientos, 2011. www.ige.eu.
- Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Edney, E. O. (2004). Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development. *Analytical Chemistry*, 76, 4765-4778.
- Juncal, V. Tesis doctoral: Determinación de compuestos orgánicos volátiles precursores de ozono y otros contaminantes atmosféricos en un área suburbana de A Coruña. Universidad de A Coruña, 2012.
- Kavouras, I.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stephanou, E.; Oyola, P. (1999). Measurements of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33, 4977-4986.
- Kavouras, I.G.; Koutrakis, P.; Tsapakis, M.; Lagoudaki, E.; Stephanou, E.G.; Von Baer, D.; Oyola, P. (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology*, 35, 2288-2294.

- Khalili, N.R.; Scheff, P.A.; Holsen, T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29, 533-542.
- Kotianová, P.; Puxbaum, H.; Bauer, H.; Caseiro, A.; Marr, I. L.; Cík, G. (2008). Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmospheric Environment*, 42, 2993-3005.
- Li, M.; McDow, S. R.; Tollerud, D. J.; Mazurek, M. A. (2006). Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment*, 40, 2260-2273.
- Mazquiaran, M. A. B.; de Pinedo, L. C. O. (2007). Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research*, 85, 288-299.
- Miñones-Vázquez, M., Universidad de A Coruña, 2000.
- Naranjo L. Pérez-Muñuzuri V. (2006) A variabilidade natural do clima en Galicia. *Consellería de Medio Ambiente*.
- Nickovic S.; Papadopoulos A.; Kakaliagou O.; Kallos G. (2011). Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106, 18113-18129.
- Oliveira, C.; Pio, C.; Alves, C.; Evtugina, M.; Santos, P.; Gonçaves, V.; Nunes, T.; Silvestre, A.J.D.; Palmgren, F.; Wahlin, P.; Harrad, S. (2007). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41, 5555-5570.
- Oliveira, C.; Martins, N.; Tavares, J.; Pio, C.; Cerqueira, M.; Matos, M.; Silva, H.; Oliveira, C.; Camões, F. (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83, 1588-1596.
- Oros, D.; Simoneit, B. (2001). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Appl. Geochem.*, 16, 1513-1544.
- Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T. (1999). Identification of molecular tracers in organic aerosols from temperate climate vegetation subjected to biomass burning. *Aerosol Science And Technology*, 31, 433-445.
- Park, S. S.; Bae, M. S.; Schauer, J. J.; Kim, Y. J.; Cho, S. Y.; Kim, S. J. (2006). Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign. *Atmospheric Environment*, 40, 4182-4198.
- Piñeiro-Iglesias, M., Universidad de A Coruña, 2002.
- Pio, C. A.; Alves, C. A.; Duarte, A. C. (2001). Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, 35, 1365-1375.
- Pio, C.; Alves, C.; Carvalho, A.; Santos, C. (2006). Size distribution characteristics of organic species in atmospheric particulate matter from Finnish and German rural sites with variable anthropogenic influence. *Environmental Engineering science*, 23, 929-937.
- Prichard, E.; Mackay, G. M.; Points, J. *Trace analysis: a structured approach to obtaining reliable results*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, Reino Unido, 1996.
- PRTR, Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. www.prtr-es.es.

- Rao, P.S.; Ansari, M.F.; Pipalatkhar, P.; Kumar, A.; Nema, P.; Devotta, S. (2008). Measurement of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) around a petroleum refinery. *Environmental Monitoring and Assessment*, 137, 387-392.
- Rinehart, L. R.; Fujita, E. M.; Chow, J. C.; Magliano, K.; Zielinska, B. (2006). Spatial distribution of PM_{2.5} associated organic compounds in central California. *Atmospheric Environment*, 40, 290-303.
- Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, F.R.; Simoneit, B.R.T. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science & Technology*, 25, 1112-1125.
- Rogge, W.F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R. (1993a). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 37, 636-651.
- Rogge, W.F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R. (1993b). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environmental Science & Technology*, 37, 1892-1904.
- Rogge, W.F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R. (1993c). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science & Technology*, 37, 2700-2711.
- Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, F.R.; Simoneit, B.R.T. (1994). Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 28, 1375-1388.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (1997). Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science & Technology*, 31, 2731-2737.
- Rushdi, A. I.; Al-Zarban, S.; Simoneit, B. R. T. (2006). Chemical compositions and sources of organic matter in fine particles of soils and sands from the vicinity of Kuwait city. *Environmental Monitoring And Assessment*, 120, 537-557.
- Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (2001). Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C-1-C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science & Technology*, 35, 1716-1728.
- Schreiner, M.; Hulan, H. W. (2004). Determination of the carbon deficiency in the flame ionization detector response of long-chain fatty acid methyl esters and dicarboxylic acid dimethyl esters. *Journal Of Chromatography A*, 1045, 197-202.
- Shimmo, M.; Jantti, J.; Aalto, P.; Hartonen, K.; Hyotylainen, T.; Kulmala, M.; Riekkola, M. L. (2004). Characterisation of organic compounds in aerosol particles from a Finnish forest by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 378, 1982-1990.
- Sicre, M.A.; Marty, J.C.; Saliot, A.; Aparicio, X.; Grimalt, J.; Albaiges, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21, 2247- 2259.
- Sienra, M.R.; Rosazza, N.G.; Préndez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75, 267-281.

- Simoneit, B. R. T.; Sheng, G. Y.; Chen, X. J.; Fu, J. M.; Zhang, J.; Xu, Y. P. (1991). Molecular Marker Study Of Extractable Organic-Matter In Aerosols From Urban Areas Of China. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 25, 2111-2129.
- Slavkovic, L.; Skrbic, B.; Miljevic, N.; Onjia, A. (2004). Principal component analysis of trace elements in industrial soils. *Environmental Chemistry Letters*, 2, 105-108.
- Stan, H. J.; Linkerhagner, M. (1996). Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection - State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting. *Journal Of Chromatography A*, 750, 369-390.
- UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.
- UNE-EN 14907:2006. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM 2.5 de la materia particulada en suspensión.
- UNE-EN 15549:2008. Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente.
- Viana, M.; Querol, X.; Alastuey, A.; Gangoiti, G.; Menendez, M. (2003). PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment*, 37, 2879-2891.
- Wang, G. H.; Huang, L. M.; Zhao, X.; Niu, H. Y.; Dai, Z. X. (2006). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research*, 81, 54-66.
- Wang, Z.; Bi, X.; Sheng, G.; Fu, J. (2009). Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: broad-leaftrees and shrubs. *Atmospheric Environment*, 43, 3096-3102.
- Yassaa, N.; Meklati, B. Y.; Cecinato, A.; Marino, F. (2001). Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources. *Environmental Science & Technology*, 35, 306-311.
- Yu, J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. (1998). Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 32, 2357-2370.
- Zheng, M.; Fang, M.; Wang, F.; To, K. L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2,5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 34, 2691-2702.

CAPÍTULO V: MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR GC-MS

Desarrollo de un método de análisis que permita la identificación y cuantificación de ciertos marcadores moleculares característicos de la quema de biomasa. Evaluación de los parámetros analíticos del método.

CAPÍTULO V: MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR GC-MS.....	195
1. INTRODUCCIÓN.....	199
2. REACTIVOS.....	202
3. MATERIAL Y EQUIPOS.....	203
4. EXTRACCIÓN.....	204
5. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN.....	205
6. DETERMINACIÓN CROMATOGRÁFICA.....	206
7. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS.....	214
7.1. Precisión de la medida y del método. Precisión intermedia.....	214
7.2. Rango lineal del detector.....	214
7.3. Límites de detección y cuantificación.....	218
8. VALIDACIÓN DE MÉTODO.....	220
9. EJERCICIO INTERLABORATORIO LEVOGLUCOSANO.....	221
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	228

1. INTRODUCCIÓN

Además de las familias de compuestos cuyo análisis se comenta a lo largo de los capítulos IV y V existen otros compuestos de propiedades diferentes a estos cuyo análisis puede ser de gran interés en las muestras de particulado atmosférico, puesto que pueden ser identificadores de fuentes específicas de contaminación. Por ejemplo, colesterol es un buen trazador de emisiones producidas durante el cocinado de carnes (Rogge y cols, 1995; Schauer y cols., 1999); levoglucosano (Lev) y sus estereoisómeros galactosano (Gal) y manosano (Man) son buenos trazadores de emisiones provenientes de la quema de biomasa (Simoneit y cols., 1999; Fabbri y cols., 2008); algunos metoxifenoles, como el 2-metoxifenol puede ser usado como trazador de la combustión de gimnospermas (Simoneit y cols., 2000; Kjallstrand y cols, 2000), el ácido siríngico, el siringaldehído y el siringol pueden usarse como trazadores de la combustión de angiospermas, el *p*-hidroxibenzaldehído y el ácido *p*-hidroxibenzoico pueden actuar como trazadores de la combustión de gramíneas (Simoneit, 1999). Cuando el grupo de compuestos que se intenta determinar en una misma matriz es muy elevado, y además sus propiedades son muy diversas, se hace muy compleja la etapa de purificación.

En un esfuerzo por intentar simplificar el análisis de los SVOC, a lo largo del presente capítulo se propone un método analítico sin etapa de purificación y fraccionamiento que emplea la GC-MS como técnica de determinación instrumental. De este modo se consigue reducir la manipulación de la muestra, puesto que se evitan etapas intermedias de concentración además de la propia etapa de purificación y fraccionamiento, asumiendo las limitaciones que conlleva introducir todo el extracto directamente al cromatógrafo en la etapa de determinación analítica, puesto que una etapa de purificación aumenta la sensibilidad de una técnica analítica y reduce la contaminación introducida por la propia matriz (Lottmann y cols., 2007). Además, se consigue reducir considerablemente el tiempo de análisis.

La espectrometría de masas está basada en la producción de iones a partir del analito y su análisis posterior a partir de la relación masa/carga y su detección.

Los dos métodos principales de ionización para el análisis de SVOC por espectrometría de masas acoplado con cromatografía de gases, son la ionización química (CI, *Chemical Ionization*) y el impacto electrónico (EI, *Electron Impact*). El método más popular de ionización es el EI, puesto que produce espectros muy reproducibles. El proceso se lleva a cabo en una cámara a muy baja presión en la que se forman los electrones a partir de un filamento incandescente normalmente de renio o wolframio (emiten electrones al ser calentado). Los electrones atraviesan la cámara de ionización

atraídos por un electrodo. Posteriormente se producen colisiones entre los electrones y las moléculas de analitos causando la fragmentación de las moléculas.

Los analizadores de masas más comúnmente empleados son el cuadrupolo y la trampa iónica. El cuadrupolo consiste en cuatro cilindros metálicos alineados, en donde los cilindros opuestos están conectados por pares a un generador de radio frecuencia y el otro par de cilindros opuestos conectados a un generador de corriente continua, de modo que los iones que pasan a su través se ven sometidos a un campo combinado eléctrico y de radio frecuencias. Los iones que se producen en la fuente de ionización pasan por el centro del cuadrupolo y su movilidad dependerá de los campos eléctricos creados. Así, solamente los iones con una determinada relación m/z se encontrarán en resonancia y podrán pasar hacia el detector. La modulación de la radiofrecuencia permite seleccionar los iones que llegan al detector. La trampa iónica está compuesta por tres electrodos, dos laterales conectados a corriente alterna y un electrodo central en anillo conectado a una fuente de radiofrecuencias. Estos tres electrodos producen un potencial cuadrupolar tridimensional dentro de la trampa, lo que provoca que los iones queden atrapados en una trayectoria oscilante estable. Si se aumenta el voltaje, los iones atrapados se vuelven inestables y son expulsados hacia el sistema de detección.

Los detectores de masas permiten trabajar en tres modos: en modo “*Full scan*” se recoge la suma de señales debidas a los diferentes iones presente en cada espectro, de forma que puede usarse para identificar el espectro de masas asociado a un pico cromatográfico específico; en modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) no se recoge el espectro completo, solamente algunos iones seleccionados; y la espectrometría de masas en tandem (MS-MS) en la que se selecciona un ión de interés, que es aislado para fragmentarlo y producir un único espectro de masas.

Puesto que el análisis final de las muestras se pretende llevar a cabo mediante GC-MS, puede ser viable evitar el proceso de purificación de las muestras, puesto que la sensibilidad y selectividad que puede alcanzar este tipo de técnica es muy superior a la que puede ofrecer el GC-FID o el HPLC-Fl-UV. Además, la selección de ciertos iones característicos va a permitir la identificación y cuantificación de los analitos en un solo extracto, a pesar de que éste presente mayor número de interferentes.

La identificación de fuentes potenciales de contaminación es una etapa fundamental para un buen entendimiento de la contaminación atmosférica, por lo tanto resulta interesante la identificación y cuantificación de marcadores moleculares específicos que nos permitan una aclaración acerca de las fuentes emisión del particulado atmosférico.

El origen de los aerosoles abarca un amplio abanico de fuentes naturales y antropogénicas. Una de las fuentes de emisión más importantes y cuyos efectos son más globales es la combustión de biomasa. La contribución de la quema de biomasa al carbono orgánico de los aerosoles puede abarcar desde el 4% al 35% (Graham y cols., 2004; Zdráhal y cols., 2002).

Azúcares y azúcares polioles son compuestos relativamente abundantes en el particulado atmosférico, puesto que los carbohidratos son uno de los constituyentes mayoritarios de los organismos vivos. Estos carbohidratos pueden llegar a la atmósfera principalmente por la quema de biomasa, resuspensión de partículas sólidas, abrasión por el viento y el aerosol marino. Han sido identificados en muestras reales azúcares alcohólicos (glicerol, erythritol, xilitol y manitol), azúcares monosacáridos (xilosa, fructosa y glucosa) y disacáridos (sucrosa y trehalosa), trisacáridos (melezitosa y rafinosa) y anhidroazúcares (levoglucosano, galactosano y manosano) (Wan y Yu, 2007).

Entre los principales marcadores moleculares específicos de este tipo de fuentes se encuentran el levoglucosano (1,6 anhidro- β -D-glucosa), siringoles y resinas ácidas; y de entre todos ellos es el levoglucosano el marcador molecular más ampliamente empleado para las emisiones de quema de biomasa. El levoglucosano es producto de la pirolisis de la celulosa, y puesto que la celulosa es el biopolímero natural más abundante, el levoglucosano aparecerá en todos aquellos procesos en los que tenga lugar la quema de celulosa a temperaturas superiores a 300°C. Además el levoglucosano se emite en concentraciones relativamente altas, entre 40 y 1200 mg kg⁻¹ de madera quemada. Otro factor que lo hace actuar como un excelente marcador molecular de la quema de biomasa es que es relativamente estable en atmósfera (Larsen y cols., 2006).

Además del levoglucosano se suelen diferenciar marcadores moleculares específicos de ciertos tipos de maderas. Por ejemplo las emisiones debidas a la quema de maderas blandas generalmente contienen resinas ácidas procedentes de las gimnospermas (coníferas), mientras que las emisiones de maderas duras generalmente presentan elevadas concentraciones de siringoles (Robinson y cols., 2006).

Por ello a partir de aquí se incluirán en el estudio ciertos marcadores moleculares como levoglucosano, manosano, galactosano, ácido dehidroabiético (DHAA) y colesterol (Chol), que facilitan la identificación de posibles fuentes de emisión del particulado, puesto que estos compuestos solamente son emitidos por fuentes muy concretas.

Los métodos analíticos para la determinación de estos compuestos pueden clasificarse en cuatro categorías: métodos basados en GC, métodos basados en HPLC, métodos de MS y métodos de LC-MS. Los métodos basados en GC requieren de un

proceso de derivatización de los grupos hidroxilo (la técnica más empleada es la sililación con BSTFA). Los métodos de HPLC necesitan de una columna capaz de separar gran cantidad de compuestos, al mismo tiempo que un gran número de métodos de detección entre los que se incluyen detectores electroquímicos, de índice de refracción y de dispersión de la luz en vapores (estos métodos generalmente ofrecen unos límites de detección entre 0,05-1,2 µg, lo que no los hace muy útiles en el trabajo a niveles traza). Los métodos directos de espectrometría de masas no separan la matriz de los analitos, lo que proporciona una baja sensibilidad. El acoplamiento de LC-MS permite la separación de la matriz y los analitos evitando un proceso de derivatización de muestra. Por otra parte, la GC-MS aunque requiera un proceso de derivatización previo al análisis cromatográfico suele tener una mayor eficiencia de separación (resuelve mayor número de compuestos por unidad de tiempo) que la LC-MS. Otras ventajas de GC frente a la LC es que normalmente es una técnica instrumental más económica y generalmente es más sencilla de utilizar.

2. REACTIVOS

Disolventes:

- Acetona, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- n-Hexano para el análisis orgánico de trazas (MERK, Darmstadt, Alemania)
- Diclorometano, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Acetato de etilo, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Metanol, *Super purity solvent (gradient quality)* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)
- Piridina, *Super purity solvent* (ROMIL, Cambridge, Reino Unido)

Gases para cromatografía de CARBUROS METÁLICOS, Barcelona, España:

- Helio X50S (Pureza 99,9992%)
- Nitrógeno X50S (Pureza 99,9992%)

Materiales certificados de referencia:

- SRM 1494 del NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Disolución de 20 n-alcanos en 2,2,4-trimetilpentano.
- SRM 1647d del NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Disolución en acetonitrilo de 16 HAP.
- SRM 1649a del NIST (*National Institute of Standards & Technology*). Polvo urbano con valores certificados de HAP.

Patrones comerciales:

- Ácidos n-alcanoicos desde el C_{6,0} hasta el C_{24,0} (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- n-alcoholes C₁₄-OH, C₁₅-OH, C₁₇-OH, C₁₈-OH, C₂₀-OH, C₂₂-OH y C₂₈-OH (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- Levoglucosano, galactosano y manosano (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- Ácido dehidroabiético (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- Colesterol (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)
- *p*-terphenil (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee, Wisconsin, EEUU)

Reactivos:

- BSTFA-TMCS (bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida)-trimetilclorosilano (99:1) (FLUKA CHEMIE GmbH, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)
- Mezcla crómica, preparada como se menciona en el apartado de reactivos del capítulo III

3. MATERIAL Y EQUIPOS

- Baño de ultrasonidos, BRANSON 3200
- Baño de ultrasonidos Ultrasons-H, J.P. SELECTA
- Microondas, ETHOS SEL de Milestone.
- Rotavapor BÜCHI, modelo R-3000
- Bomba de vacío y presión, WATERS/MILLIPORE
- Microjeringa de vidrio de 50 µL
- Jeringa de vidrio de 1 mL
- Balanza analítica AND modelo ER-180 A, de precisión 0,0001 g
- Estufa, J.P. SELECTA
- Material fungible de uso corriente en laboratorio
- Viales de 2 mL de capacidad para el inyector automático

- Cromatógrafo de gases Trace GC de Thermo-Finnigan (Thermo Electron Corporation, Waltham, USA) equipado con inyectores PTV y Split/splitless y acoplado a un espectrómetro de masas con trampa iónica Polaris-Q con Xcalibur como sistema de procesamiento de datos
- Columna capilar DB-XLB (fase no polar de fenil metilpolisiloxano) (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), J&W Scientific, CA, USA
- Inyector automático Combi-Pal
- Liner Silcosteel con 2 mm de diámetro interno, con relleno de lana de vidrio para la inyección en PTV y vacío para la inyección en splitless, Thermo Finnigan (Thermo Electron Corporation, Waltham, USA).

4. EXTRACCIÓN

Además de todos los compuestos orgánicos comentados en detalle en los capítulos III y IV, para cierto tipo de muestras de particulado atmosférico cuyas masas de aire puedan estar afectadas por fenómenos de combustión de biomasa parece interesante ampliar el estudio a otros compuestos como el eritritol, el ácido pinónico, el levoglucosano, el galactosano, el manosano, el ácido dehidroabiético y el colesterol.

El estudio de la recuperación analítica de la extracción del método comentado en el capítulo III usando la energía de microondas y una mezcla de hexano:acetona 1:1 no ofrece buenas recuperaciones para alguno de estos compuestos, presentando recuperaciones de la extracción inferiores al 50% en algunos casos.

Se prueba como alternativa la extracción con ultrasonidos descrita en el capítulo III con una mezcla diclorometano:metanol 2:1. Se realizan 2 extracciones con 10 mL de la mezcla durante 15 min cada una. El método ofrece una buena recuperación tanto para n-alcános, HAP, n-alcónoles y ácidos n-alcónoicos como para los marcadores moleculares seleccionados.

En la tabla V.1 se muestra un resumen de las recuperaciones obtenidas para esta extracción.

Tabla V.1. Recuperación de la extracción DCM:MeOH 2:1 en ultrasonidos (n = 3)

Compuesto	% Recuperación	% CV
C ₁₄ -C ₃₄	95,6 (78,3-116%)	1,87
16 HAP	100 (76,5-112 %)	2,10
C ₁₄ -OH-C ₂₈ -OH	97,0 (92,1-107%)	2,47
C _{10:0} -C _{24:0}	99,1 (88,9-118%)	1,37
Eritritol	91,6 %	2,41
Ácido pinónico	99,1 %	3,71
Levoglucosano	94,9 %	1,48
Galactosano	102%	4,72
Manosano	98,4%	5,06
Ácido oleico	98,1 %	2,09
Ácido linoleico	96,9 %	2,31
Ácido dehidroabiético	76,5 %	3,78
Colesterol	75,0 %	3,50

Los resultados obtenidos en el análisis de todos los compuestos de interés son satisfactorios, con las recuperaciones más bajas para el colesterol y el ácido dehidroabiético, que debido a su elevada polaridad se hace más complicada su extracción y para los HAP y n-alcenos de menor peso molecular, cuyas bajas recuperaciones son debidas a la volatilización en la etapa de concentración del extracto orgánico, al igual que ocurre con el método expuesto a lo largo del capítulo III.

5. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN

Algunos de los marcadores moleculares de interés como el levoglucosano, galactosano y manosano que se han seleccionado, además de los ácidos n-alcenoicos y de los n-alcenos, poseen varios grupos polares con lo que la retención en la fase estacionaria de columnas polares aumenta impidiendo su determinación. Por otra parte otros compuestos como el colesterol y el ácido dehidroabiético son de elevado peso molecular, por lo tanto de baja volatilidad, por lo que las temperaturas a las que permite trabajar una columna polar tipo DB-FFAP no son suficientemente elevadas para su determinación cromatográfica. Por todo esto se decide emplear una columna apolar y optar una etapa de derivatización de los compuestos polares que se desean determinar.

Al tener todas las familias de compuestos en un mismo extracto caben dos posibilidades. Una consiste en dividir la muestra en diferentes fracciones y realizar a cada una de ellas una derivatización específica de los compuestos que se desean determinar en dicha fracción. Si se opta por la opción de dividir la muestra se disminuye la concentración de los analitos en el extracto final, con lo que se disminuye también la sensibilidad del

método. Otra opción es realizar una derivatización efectiva para todos los compuestos polares que se desean analizar en una sola fracción.

De los métodos de derivatización comentados en el capítulo III solamente el uso de BSTFA es capaz de hacer reaccionar a los ácidos *n*-alcanoicos y a los *n*-alcoholes, así como a los marcadores moleculares seleccionados, sin que este proceso de derivatización afecte negativamente a la determinación de *n*-alcanos y HAP que no necesitan derivatización para su determinación por GC-MS.

Como ya se ha comentado durante el capítulo III, los ácidos *n*-alcanoicos de mayor peso molecular reaccionan más lentamente frente a la derivatización con BSTFA-TMCS. Teniendo en cuenta la volatilidad tanto de los disolventes utilizados como de los analitos a determina, no es conveniente incrementar mucho la temperatura de reacción, para asegurar la completa derivatización de estos compuestos de elevado peso molecular. Sin embargo, existen publicaciones en las que se detalla el análisis de algunos marcadores moleculares comentados en este capítulo en los que el tiempo de derivatización se aumenta a 3 horas (Oros y Simoneit, 2000; Alves y cols., 2007; Oliveira y cols., 2007; Bi y cols., 2008). Este aumento del tiempo de derivatización no afecta negativamente a la repetibilidad del método.

6. DETERMINACIÓN CROMATOGRÁFICA

Aunque la capacidad de seleccionar una relación *m/z* característica de todos los compuestos obtenidos en el cromatograma aumente la sensibilidad y la selectividad del análisis, esta capacidad es limitada debido a que algunos compuestos con tiempos de retención similares pueden compartir también relaciones *m/z* características, con lo que sus señales serían indistinguibles. El principal problema para separar por cromatografía compuestos que comparten relaciones *m/z* se va a producir con los HAP, puesto que entre los 16 HAP de la EPA se encuentran compuestos de características muy similares entre sí (lo que dificulta la separación cromatográfica) y cuyo espectro de masas es muy similar; este es el caso del Phen y Ant, del Ft y Pyr, del BaA y Chry, del BbFt, BkFt y BaP, y del BghiP y IP. Por esta razón se utiliza una rampa de temperaturas suave para el programa de temperaturas del horno de cromatógrafo; el resto de compuestos plantean una menor dificultad puesto que al tratarse de series homólogas es más fácil de conseguir la separación.

Debido a la mayor dificultad que presenta la determinación cromatográfica de los HAP con respecto al resto de compuestos se propone la utilización de una columna DB-XLB de 60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m con la que el grupo de Química Analítica Aplicada tiene experiencia para el análisis de HAP en diferentes matrices (Fernández y cols., 2008).

En la tabla V.2 se resumen las condiciones cromatográficas empleadas para la determinación de todos los grupos de compuestos mencionados anteriormente.

Tabla V.2. Condiciones del método cromatográfico para la determinación de SVOC por PTV-GC-MS

Variable	Valor seleccionado
Temperatura fuente de iones	250°C
Tiempo sin captura de datos	16,00 min
Tiempo de barrido	0,49 s
Modo de barrido	<i>Full scan</i>
Rango de m/z	50-500
Ionización	Positiva
Volumen de inyección	25 µL
Velocidad de inyección	5 µL s ⁻¹
T ₀ del horno	40°C
Tiempo de T ₀	2,45 min
Rampa de Temperaturas del horno	6°C min ⁻¹
T _f del horno	320°C
Tiempo de T _f	25,00 min
Gas portador	Helio
Flujo de gas portador	1 mL min ⁻¹
T ₀ del inyector	50°C
Flujo de Split	50 mL min ⁻¹
Tiempo de splitless	2,25 min
Temperatura línea de transferencia	300°C

Desde la figura V.1 hasta la figura V.6 se muestran cromatogramas de GC-MS de una disolución que contiene n-alcános, HAP, n-alcános, ácidos n-alcános, ácido oleico, ácido linoleico ácido dehydroabiético, levoglucosano, galactosano, manosano y colesterol operando en impacto electrónico en modo *Full scan* (m/z 50-500). En la primera figura no se puede conseguir una buena determinación de todos los compuestos incluidos en la disolución, sin embargo en las siguientes, en las que solamente se monitorizan relaciones m/z características de cada grupo de compuestos puede realizarse fácilmente una cuantificación de todos lo compuestos estudiados.

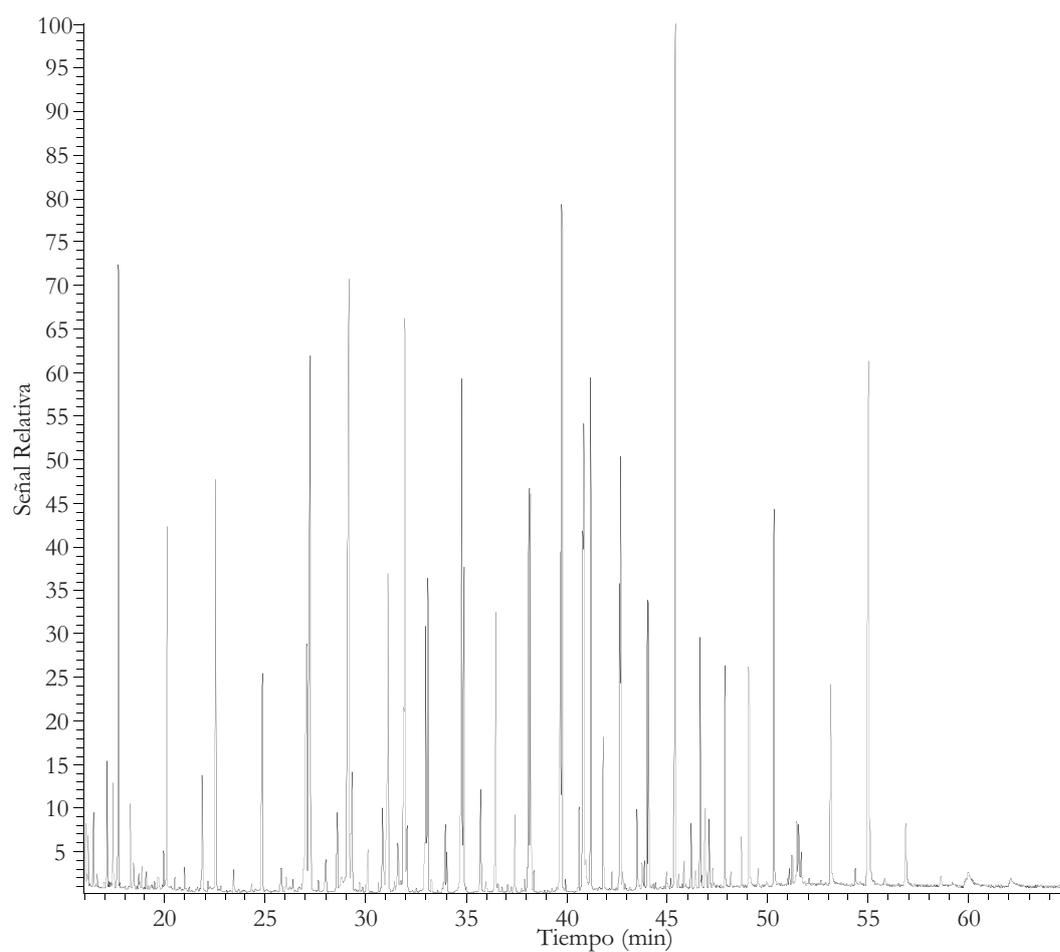


Figura V.1. Cromatograma de GC-MS operando en impacto electrónico en modo Full scan (m/z 50-500) de una disolución patrón de *n*-alcanos, HAP, *n*-alcanoles, ácidos *n*-alcanoicos, ácido oleico, ácido linoleico, ácido dehydroabiético, levoglucosano, manosano, galactosano y colesterol

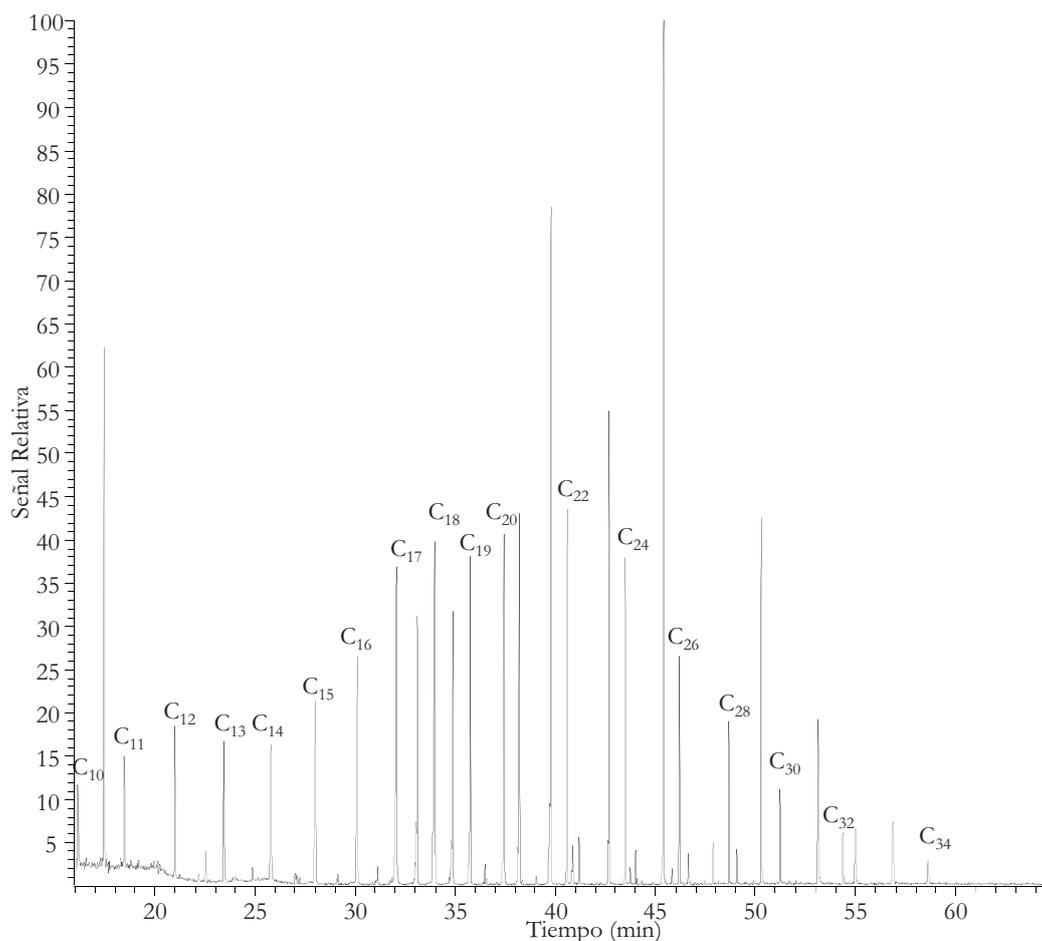


Figura V.2. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 57 (n-alcenos)

La relación m/z en la que se suelen determinar los n-alcenos es la 57, puesto que es la que mayor respuesta cromatográfica presenta. Se puede observar que en el cromatograma aparecen señales de compuestos que no son n-alcenos, estos picos se corresponde con la señal de los n-alcenoles (también incluidos en la disolución), otras m/z , utilizados como parámetro de confirmación de la identidad de los n-alcenos son 71, 85 ó 99. Estas m/z también podrían ser utilizadas para la cuantificación, sin embargo la respuesta del detector es menor, con lo que se disminuiría la sensibilidad del análisis. Los n-alcenoles también presentan señal a estas m/z con lo que no se eliminaría la interferencia. Aunque en este caso los n-alcenos y los n-alcenoles comparten relaciones m/z no es un hecho preocupante para el análisis puesto que los tiempos de retención que presentan los compuestos a lo largo de las respectivas series homólogas no son coincidentes.

Además de estas relaciones m/z de confirmación comunes para todos los n-alcenos, cada compuesto de la serie homóloga presenta un m/z característica de elevada intensidad, que se diferencia de 15 unidades de m/z con el compuesto que le sigue en la

serie homóloga. Así, el C₁₀ presenta un m/z de confirmación de 156 y por cada átomo más de carbono que posea el n-alcano se le deberán sumar 15 unidades para conocer la m/z de confirmación de la identidad del compuesto.

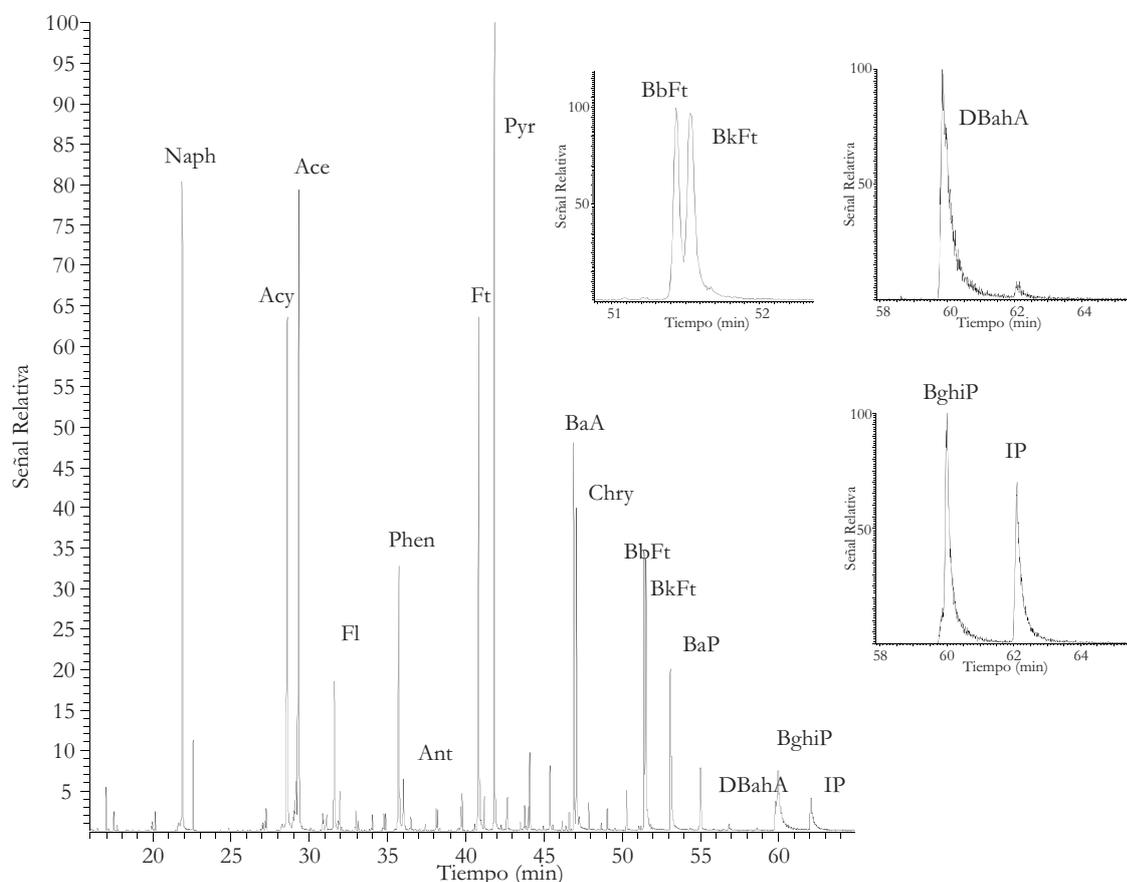
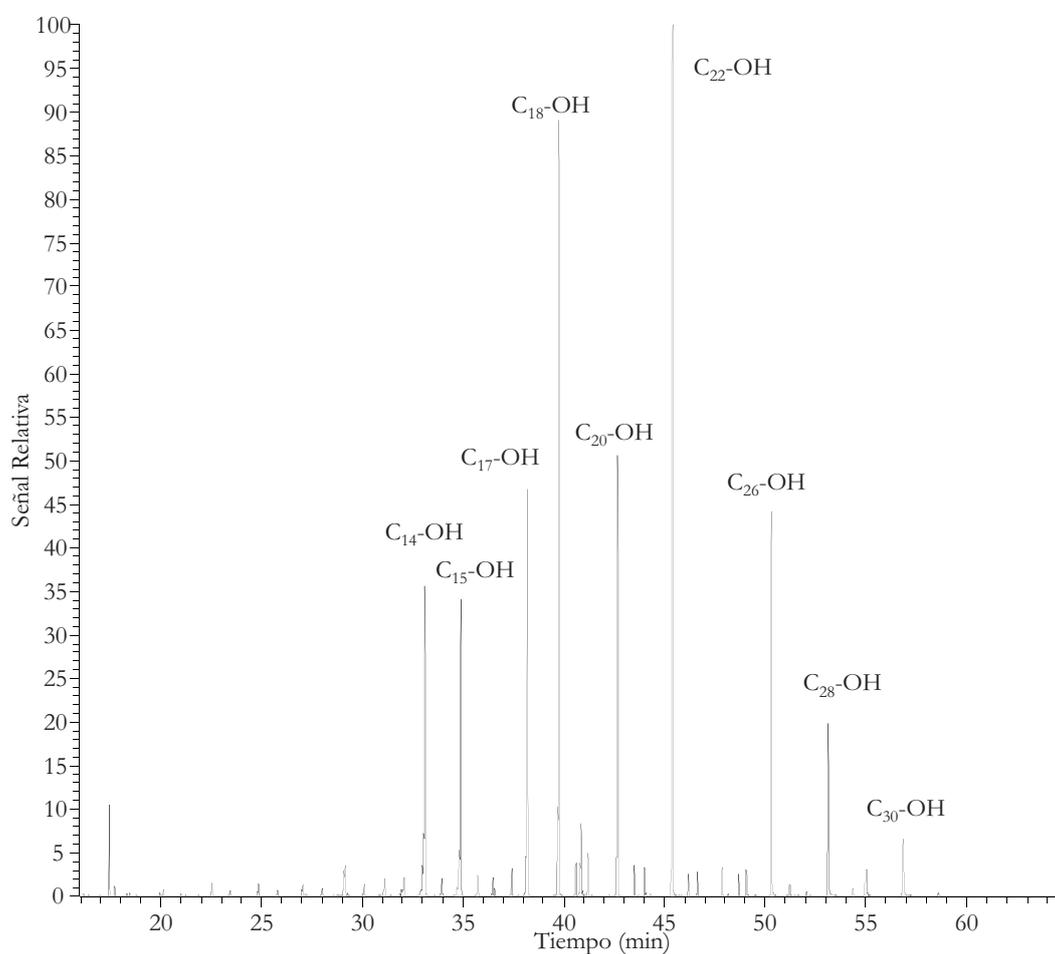


Figura V.3. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 128, 152, 153, 166, 178, 202, 228, 252, 276 y 278 (HAP)

Cada HAP presenta una relación m/z mayoritaria en la que rompen las moléculas al ser ionizadas. Además al realizar la detección en modo *Full Scan* se pueden utilizar otras m/z de confirmación. En la tabla V.3 se muestran las relaciones m/z empleadas para la cuantificación de cada uno de los HAP, así como las m/z usadas como iones de confirmación, que pueden ser útiles para la identificación fidedigna de los compuestos.

Tabla V.3. Relaciones m/z utilizadas en la identificación y cuantificación de los HAP

Compuesto	m/z de cuantificación	m/z de confirmación
Naph	128	127 y 129
Acy	152	151 y 153
Ace	153	154, 152
Fl	166	165 y 152
Phen y Ant	178	179 y 176
Ft y Pyr	202	101
BaA y Chry	228	226 y 114
BbFt, BkFt y BaP	252	253
DahA	278	279
BghiP y IP	276	274

Figura V.4. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 97 (trimetilsilil derivados de *n*-alcanoles)

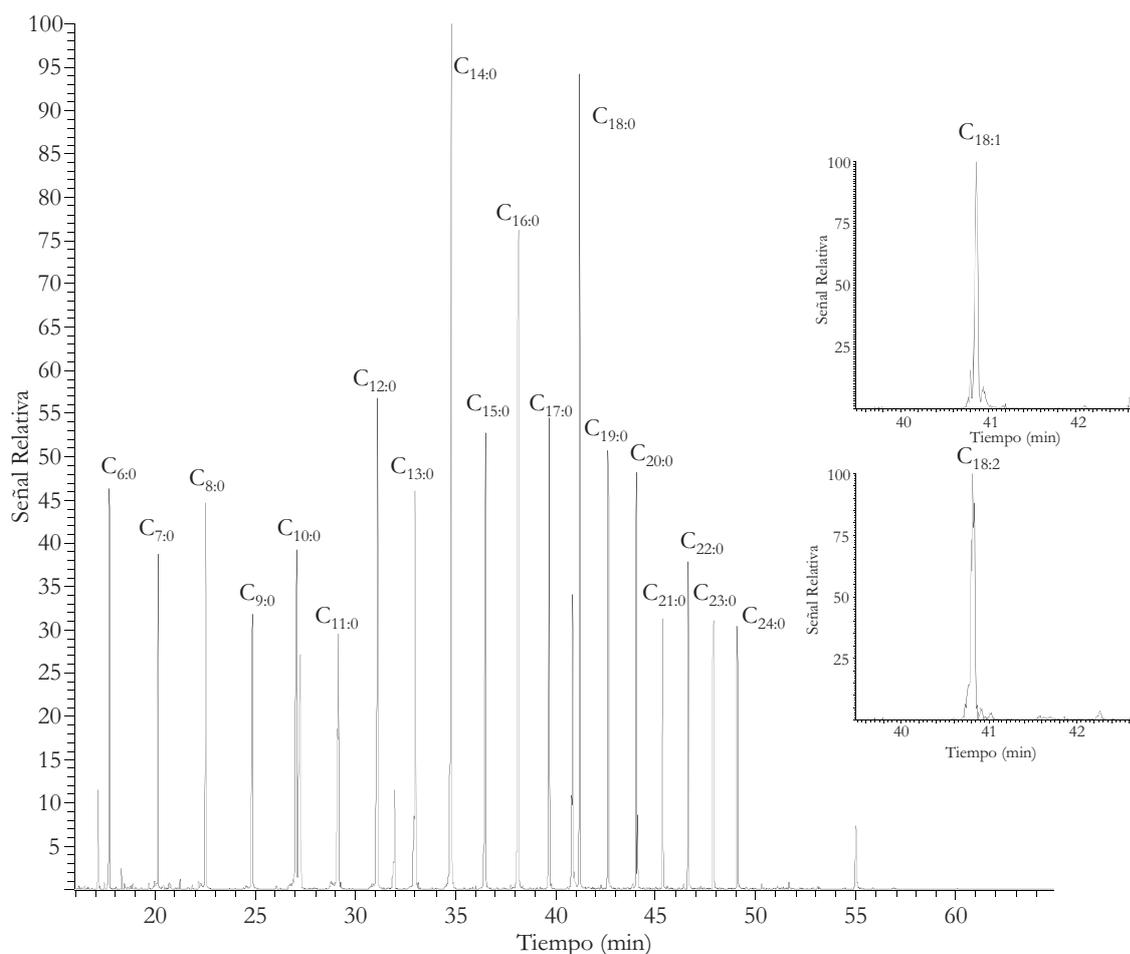


Figura V.5. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 117 (trimetilsilil derivados de ácidos *n*-alcanoicos) y 327 (C_{18:1}) y 329 (C_{18:2}) en las zonas ampliaciones

Los *n*-alcanoles se cuantifican con la m/z 97 y los ácidos *n*-alcanoicos con la m/z 117. Aunque cada compuesto individual de su serie homóloga correspondiente presenta ciertas relaciones m/z que los diferencia del resto de compuestos de la serie homóloga. Así por ejemplo desde el *n*-alcanol C₁₄-OH tiene como principal m/z de confirmación 272, y cada compuesto que le sigue en su serie homóloga presenta una m/z de confirmación de 15 unidades de m/z por cada átomo de carbono más con respecto a este compuesto. Lo mismo ocurre con los ácidos *n*-alcanoicos, desde el C_{6:0} su m/z de confirmación es 173 y los siguientes compuestos de la serie homóloga aumentan en 15 unidades la relación m/z por cada átomo más de carbono que poseen que el C_{6:0}.

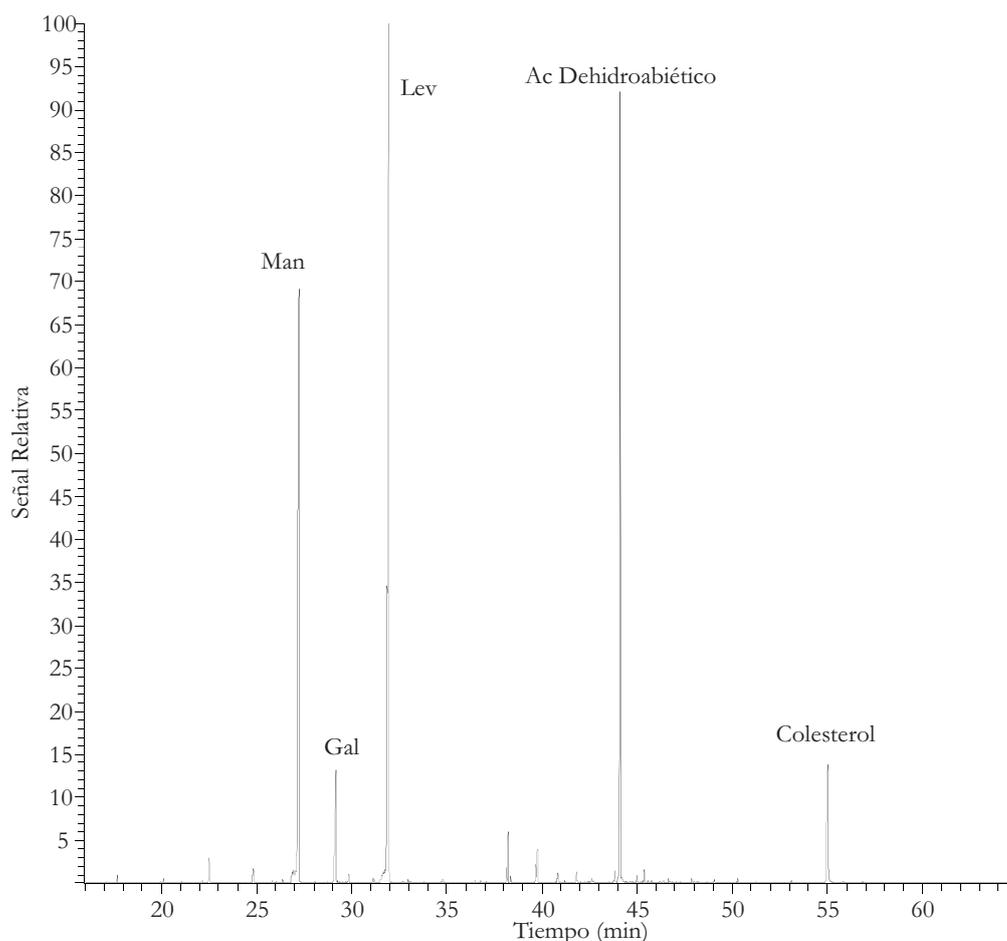


Figura V.6. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 204, 217, 239 y 329

La relación m/z empleada para la cuantificación del Levoglucosano es 204, y m/z 217 para la confirmación. De forma inversa se usa m/z 217 para la cuantificación de Man y Gal y m/z 204 para la confirmación de la identidad. Para el ácido dehidroabiético y para el colesterol se emplean las relaciones m/z 239 y 329 respectivamente para la identificación y m/z 372 y 458 para la confirmación.

Empleando los tiempos de retención y las m/z características de cada compuesto (tanto las de cuantificación como las de identificación) se obtiene una mayor fiabilidad a la hora de la identificación de los compuestos. A pesar de todo esto, y aprovechando las características que ofrece el modo de detección *Full scan*, siempre se comparan los espectros obtenidos con los patrones y con la librería que nos ofrece el software Xcalibur de Thermo Finigan que expresa en porcentaje la similitud entre el espectro obtenido y el que posee la librería, puesto que los espectros obtenidos por impacto electrónico son muy reproducibles.

7. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

Al igual que se ha realizado con el método analítico desarrollado a lo largo del capítulo III, a continuación se irán comentando las características analíticas de la determinación por GC-MS.

7.1. Precisión de la medida y del método. Precisión intermedia

En la tabla IV.4 pueden observarse los coeficientes de variación obtenidos para las familias de compuestos analizadas mediante este método. Los resultados corresponden a la inyección de 6 patrones de concentración aproximada $0,06 \mu\text{g mL}^{-1}$, inyectados en diferentes días y por un mismo analista a lo largo de un periodo de un mes.

Tabla V.4. Precisión intermedia (%CV) de la medida instrumental

Compuestos	%CV		
	Mínimo	Máximo	Promedio
n-alcanos	0,12	9,20	2,88
HAP	1,68	7,05	3,57
n-alcanoles-TMS	2,88	5,56	4,14
Ácidos n-alcanoicos-TMS	1,40	7,56	3,71
Eritritol	-	-	4,52
Levoglucosano	-	-	2,06
Galactosano	-	-	6,37
Manosano	-	-	6,89
Ácido oleico	-	-	5,96
Ácido linoleico	-	-	3,91
Ácido dehidroabiético	-	-	3,60
Colesterol	-	-	2,65

Como puede verse la precisión intermedia obtenida para todas las familias de compuestos y para los compuestos utilizados como marcadores moleculares es satisfactoria.

7.2. Rango lineal del detector

Para la cuantificación de los compuestos se construyen las curvas de calibrado correspondientes y se comprueba que la señal de cada compuesto varía de forma lineal con la concentración en el rango de trabajo. Se construyen con disoluciones patrón de los productos comerciales a siete niveles de concentración entre $0,001$ y $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ y para cada nivel de concentración se realizan tres réplicas. Se utiliza *p-terphenyl* como estándar interno.

Para cada compuesto de forma individual se suprimen del calibrado las concentraciones a partir de las cuales se observa que se pierde la linealidad entre respuesta y concentración. A continuación, en las tablas desde V.5 hasta V.9 se indican las ecuaciones de las rectas de calibrado y los coeficientes de correlación cada uno de los compuestos incluidos en este estudio.

Tabla V.5. Rectas de calibrado de los n-alcános

n-alcános				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C ₁₅	0,1448±0,0107	-0,0015±0,0057	0,9851	0,03-1,12
C ₁₆	0,1755±0,0101	0,0017±0,0047	0,9928	0,03-0,97
C ₁₇	0,3242±0,0134	0,0063±0,0058	0,9982	0,03-0,91
C ₁₈	0,2864±0,0065	-0,0008±0,0014	0,9985	0,03-0,84
C ₁₉	0,2824±0,0041	-0,0009±0,0008	0,9994	0,02-0,73
C ₂₀	0,3190±0,0042	-0,0019±0,0008	0,9995	0,02-0,71
C ₂₂	0,3753±0,0041	-0,0012±0,0006	0,9996	0,02-0,56
C ₂₄	0,4297±0,0042	-0,0013±0,0005	0,9997	0,02-0,42
C ₂₆	0,4945±0,0077	-0,0012±0,0006	0,9993	0,02-0,31
C ₂₈	0,5184±0,0125	-0,0003±0,0007	0,9982	0,006-0,21
C ₃₀	0,5319±0,0212	-0,0003±0,0008	0,9953	0,004-0,15
C ₃₂	0,4580±0,0081	-0,0004±0,0005	0,9988	0,004-0,12
C ₃₄	0,4027±0,0071	-0,0008±0,0004	0,9988	0,003-0,10

Tabla V.6. Rectas de calibrado de los HAP

HAP				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
Naph	0,3667±0,0054	-0,0045±0,0066	0,9991	0,08-2,58
Acy	0,4487±0,0073	-0,0039±0,0069	0,9989	0,06-1,99
Ace	0,3256±0,0086	0,0078±0,0109	0,9972	0,08-2,67
Fl	0,3677±0,0039	-0,0017±0,0011	0,9995	0,02-1,22
Phen	0,6296±0,0070	-0,0002±0,0015	0,9995	0,02-1,76
Ant	0,6242±0,0066	-0,0007±0,0003	0,9995	0,003-1,00
Ft	0,4748±0,0270	0,0223±0,0071	0,9904	0,03-0,98
Pyr	0,9109±0,0204	0,0022±0,0059	0,9985	0,03-1,08
BaA	1,1023±0,0222	-0,0136±0,0031	0,9988	0,02-1,02
Chry	1,1280±0,0183	0,0039±0,0023	0,9992	0,01-0,94
BbFt	1,1346±0,0196	-0,0190±0,0050	0,9988	0,02-1,08
BkFt	1,4216±0,0180	0,0098±0,0029	0,9995	0,02-1,22
BaP	0,9773±0,0114	0,0038±0,0034	0,9995	0,02-1,26
DBaHA	1,0824±0,0321	-0,0056±0,0069	0,9965	0,01-0,90
IP	1,3771±0,0397	-0,0172±0,0089	0,9967	0,01-0,96
BghiP	0,8039±0,0368	0,0025±0,0096	0,9917	0,02-1,10

Tabla V.7. Rectas de calibrado de los trimetilsilil derivados de los n-alcanoles

n-alcanoles-TMS				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C ₁₄ -OH	0,2021±0,0058	0,0061±0,0036	0,9975	0,07-1,16
C ₁₅ -OH	0,2377±0,0054	0,0065±0,0029	0,9985	0,06-1,02
C ₁₇ -OH	0,2795±0,0107	0,0059±0,0039	0,9971	0,07-1,11
C ₁₈ -OH	0,2098±0,0175	0,0319±0,0150	0,9955	0,16-1,59
C ₂₀ -OH	0,3004±0,0143	0,0058±0,0047	0,9955	0,06-1,03
C ₂₂ -OH	0,2115±0,0140	0,0348±0,0120	0,9914	0,16-1,59
C ₂₆ -OH	0,2783±0,0039	-0,0008±0,0021	0,9994	0,06-1,01
C ₂₈ -OH	0,1328±0,0017	-0,0061±0,0010	0,9995	0,07-1,17
C ₃₂ -OH	0,0527±0,0017	-0,0055±0,0014	0,9969	0,09-1,59

Tabla V.8. Rectas de calibrado de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcanoicos

Ácidos n-alcanoicos-TMS				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
C _{6:0}	0,0902±0,0031	0,0077±0,0022	0,9976	0,13-2,22
C _{7:0}	0,1049±0,0015	0,0027±0,0006	0,9996	0,08-1,34
C _{8:0}	0,1016±0,0036	0,0167±0,0036	0,9962	0,10-1,64
C _{9:0}	0,1417±0,0022	0,0195±0,0014	0,9993	0,07-1,14
C _{10:0}	0,1702±0,0033	0,0113±0,0029	0,9989	0,10-1,67
C _{11:0}	0,2026±0,0046	0,0048±0,0029	0,9984	0,07-1,18
C _{12:0}	0,1827±0,0050	0,0170±0,0043	0,9978	0,10-1,62
C _{13:0}	0,2128±0,0055	0,0009±0,0030	0,9980	0,06-1,03
C _{14:0}	0,1821±0,0041	0,0187±0,0052	0,9985	0,14-2,39
C _{15:0}	0,2186±0,0076	0,0035±0,0041	0,9964	0,06-1,01
C _{16:0}	0,2352±0,0131	0,0311±0,0068	0,9908	0,06-0,97
C _{17:0}	0,2086±0,0118	0,0078±0,0068	0,9905	0,06-1,08
C _{18:0}	0,2204±0,0114	0,0382±0,0062	0,9921	0,06-1,03
C _{19:0}	0,2008±0,0106	0,0096±0,0057	0,9918	0,06-1,02
C _{20:0}	0,2290±0,0130	0,0057±0,0042	0,9936	0,06-1,00
C _{21:0}	0,1903±0,0059	0,0091±0,0018	0,9981	0-06-0,95
C _{22:0}	0,1985±0,0124	0,0101±0,0039	0,9923	0,06-0,99
C _{23:0}	0,1983±0,0067	0,0067±0,0034	0,9938	0,06-0,97
C _{24:0}	0,1808±0,0057	0,0030±0,0022	0,9980	0,07-1,17

Tabla V.9. Rectas de calibrado de los marcadores moleculares seleccionados

Marcadores moleculares específicos				
Compuesto	Pendiente	Ordenada en origen	R ²	Rango µg mL ⁻¹
Ery	0,6351±0,2293	0,2137±0,2615	0,9550	0,07-2,20
Gal	0,2256±0,0037	0,0004±0,0015	0,9969	0,05-0,85
Man	0,0988±0,0008	-0,0001±0,0004	0,9948	0,05-0,89
Lev	0,1723±0,0069	0,0124±0,0055	0,9953	0,09-1,52
C _{18:1}	0,0395±0,0037	0,0029±0,0020	0,9950	0,06-1,00
C _{18:2}	0,1573±0,0146	0,0169±0,0077	0,9943	0,06-1,00
DHAA	0,0696±0,0008	0,0019±0,0007	0,9972	0,02-1,96
Chol	0,1802±0,0044	-0,0025±0,0017	0,9988	0,07-1,18

En todos los casos, las rectas de regresión obtenidas para los compuestos estudiados son satisfactorias. Además el rango lineal es superior a dos órdenes de magnitud, lo que permite la cuantificación de muestras de diferente naturaleza, que presenten concentraciones muy variables.

7.3. Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección instrumentales se calcularon como $X_b + 3S_b$, donde X_b es el promedio del ruido en el cromatograma de una disolución patrón de $0,001 \mu\text{g mL}^{-1}$ que contenga todos los compuestos incluidos en el análisis y S_b es la desviación estándar de dicho ruido. Con la misma metodología se calcularon los límites de cuantificación como $X_b + 10S_b$. En la tabla V.10 se muestran los límites obtenidos expresados en ng mL^{-1} , se opta por estas unidades para poder tener una estimación de los límites de detección y de cuantificación en cualquier muestreo, puesto que para cada muestra el volumen de aire aspirado es variable.

Tabla V.10. Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) instrumentales en ng mL⁻¹ para el método PTV-GC-MS

Comp	n-alcános			HAP			n-alcános			Ácidos n-alcános			Marcadores				
	LD	LC	Comp	LD	LC	Comp	LD	LC	Comp	LD	LC	Comp	LD	LC	Comp	LD	LC
C ₁₄	0,58	1,36	Naph	0,44	0,98	C ₁₄ -OH	1,45	2,79	C _{6:0}	3,84	10,8	Eritritol	0,45	0,97			
C ₁₅	0,63	1,34	Ace	0,79	1,67	C ₁₅ -OH	2,00	4,70	C _{7:0}	4,40	11,6	Gal	0,18	0,47			
C ₁₆	0,05	0,09	Acy	1,70	3,80	C ₁₇ -OH	1,79	4,34	C _{8:0}	1,04	2,25	Man	0,37	0,98			
C ₁₇	0,56	1,17	Fl	0,99	2,18	C ₁₈ -OH	1,72	3,69	C _{9:0}	1,04	2,61	Lev	0,96	2,23			
Pr	0,74	1,43	Phen	0,57	1,32	C ₂₀ -OH	2,23	4,60	C _{10:0}	0,59	1,20	C _{18:1}	3,32	6,69			
C ₁₈	0,71	1,16	Ant	0,35	0,74	C ₂₂ -OH	3,10	6,32	C _{11:0}	2,30	4,78	C _{18:2}	0,81	1,74			
Fit	1,14	2,15	Ft	0,43	0,87	C ₂₆ -OH	8,26	19,1	C _{12:0}	2,39	5,07	DDHA	2,00	4,56			
C ₁₉	1,97	3,80	Pyr	0,60	1,22				C _{13:0}	4,56	10,5	Chol	0,51	0,94			
C ₂₀	1,15	2,40	BaA	1,66	3,79				C _{14:0}	2,48	5,20						
C ₂₂	1,43	3,10	Chry	0,42	0,97				C _{15:0}	1,84	4,02						
C ₂₄	1,71	3,70	BbFt	0,36	0,77				C _{16:0}	0,64	1,41						
C ₂₆	3,32	6,91	BkFt	0,36	0,77				C _{17:0}	2,83	5,65						
C ₂₈	1,93	3,75	BaP	0,46	0,99				C _{18:0}	0,73	1,61						
C ₃₀	1,72	3,72	DBahA	0,41	1,04				C _{19:0}	3,82	8,51						
C ₃₂	0,98	1,96	IP	0,15	0,34				C _{20:0}	4,14	8,51						
C ₃₄	1,21	2,70	BghiP	0,21	0,50				C _{21:0}	4,14	9,81						
									C _{22:0}	9,87	22,7						
									C _{23:0}	17,4	40,0						
									C _{24:0}	10,5	20,8						

8. VALIDACIÓN DE MÉTODO

En la actualidad no están disponibles materiales de referencia de matriz similar a la objeto de estudio con valores certificados de todos los compuestos analizados. Solamente el SRM 1649a *Urban dust* presenta valores certificados de algunos de los HAP que se presentan en este estudio, así como valores certificados de levoglucosano (tabla V.11).

Tabla V.11. Concentraciones de HAP y levoglucosano en el SRM 1649a (n=3)

Compuestos	[Obtenida] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	[Referencia] ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Fl	0,28 \pm 0,01	0,23 \pm 0,05
Phen	3,89 \pm 0,22	4,14 \pm 0,37
Ant	0,334 \pm 0,040	0,432 \pm 0,082
Ft	6,34 \pm 0,26	6,45 \pm 0,18
Pyr	5,21 \pm 0,10	5,29 \pm 0,25
BaA	2,348 \pm 0,195	2,208 \pm 0,073
Chry	2,156 \pm 0,105	3,049 \pm 0,06
BbFt	5,75 \pm 0,65	6,45 \pm 0,64
BkFt	1,787 \pm 0,082	1,913 \pm 0,031
BaP	2,115 \pm 0,210	2,509 \pm 0,087
DBahA	0,234 \pm 0,015	0,288 \pm 0,023
BghiP	4,03 \pm 0,24	4,01 \pm 0,91
IP	2,94 \pm 0,52	3,18 \pm 0,72
Lev	84,3 \pm 4,9	81,1 \pm 6,1

En la tabla V.12 se muestran los resultados obtenidos para las recuperaciones analíticas del método, así como los coeficientes de variación de los resultados con la sobrecarga de una muestra de particulado atmosférico.

Tabla V.12. Recuperación del método de análisis sobrecargando en una muestra (n=3)

Compuestos	% Recuperación	%CV
n-alcanos	99,5	8,89
HAP	95,5	5,54
n-alcanoles	93,4	11,1
Ácidos n-alcanoicos	100	9,16
Eritritol	87,9	14,8
Galactosano	98,7	6,89
Manosano	88,0	6,37
Levoglucosano	94,9	2,06
Ácido oleico	90,6	5,21
Ácido linoleico	93,5	3,91
Ácido dehidroabiético	94,8	7,55
Colesterol	88,4	4,98

9. EJERCICIO INTERLABORATORIO LEVOGLUCOSANO

Con el método propuesto, desarrollado a lo largo del presente capítulo, el laboratorio de Química Analítica de la Universidad de A Coruña, ha sido invitado a través del Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas a participar en un ejercicio interlaboratorio para la caracterización de levoglucosano en muestras de particulado atmosférico, organizado por el Dr. Karl Espen Yttri, del Departamento de Investigaciones Sobre el Clima y la Atmósfera del Instituto Noruego para la Investigación del Aire.

El ejercicio interlaboratorio consiste en el análisis de una alícuota de un total de seis muestras recogidas en filtros de fibra de cuarzo. Las muestras son representativas de un entorno de fondo urbano/regional.

Las muestras se recogieron en un entorno de fondo urbano, en Kjeller, situado a las afueras de la pequeña ciudad de Lellestrøm, de 14000 habitantes, que se encuentra a 20 km al este de Oslo (Noruega). Las muestras se recogieron entre los días 12 y 16 de diciembre de 2008. Las entradas de aire de los equipos de muestreo se situaron a 4 m de altura del suelo.

Las muestras de aerosol atmosférico se recogen utilizando dos captadores de alto volumen con cabezales para recoger TSP en filtros de fibra de cuarzo (menktel MK 360; de 150 mm de diámetro; número de serie 403743). Los captadores trabajan a un caudal constante de $21,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Los periodos de muestreo varían desde 24 a 48 horas. Después del muestreo los filtros se doblan con la cara por la que se recogieron las partículas hacia dentro, se envuelven en papel de aluminio, y se almacenan en el congelador a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la degradación del analito. Se recogieron también dos blancos de campo, tratados del mismo modo que las muestras recogidas.

Para asegurar que el PM está uniformemente distribuido sobre toda la superficie de los filtros utilizados en el ejercicio interlaboratorio se divide el filtro en 16 porciones de cada una de las cuales se extrae una porción de 1 cm^2 , para someterla al análisis de levoglucosano. Los resultados mostraron que la desviación estándar relativa es en todos los casos menor del 10%. Lo que demuestra que las muestras son adecuadas para su utilización en el ejercicio interlaboratorio. La elección de la muestra enviada a cada uno de los participantes es aleatoria.

Las muestras recibidas en forma de sector vienen dobladas y envueltas en papel de aluminio dentro de una caja Petri. Desde el momento de la recepción hasta el día del análisis las muestras deben almacenarse en congelador a una temperatura de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$.

El formato de envío de resultados permite la introducción de hasta 5 resultados de réplicas del análisis, pudiendo ser siempre inferior o igual a este número. Los resultados se deben expresar en $\mu\text{g cm}^{-2}$. Además debe adjuntarse información de la fecha de recepción de la muestra, fecha de análisis, técnica instrumental de cuantificación, así como un breve resumen del método analítico.

No todos los laboratorios participantes presentaron resultados, en la tabla V.13 se muestran los resultados obtenidos del análisis de la concentración de levoglucosano en las muestras. En negrita se resaltan los resultados presentados por el Grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña.

Tabla V.13. Resultados obtenidos en el ejercicio interlaboratorio de levoglucosano

	12-14/12/2008		14-15/12/2008		15-16/12/2008	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
Sector 1	1864±117 (n = 3)	1893 (n = 1)	611 (n = 1)	612±26 (n = 3)	545±19 (n = 2)	557 (n = 1)
Sector 2		1357±47 (n = 3)	765 (n = 1)	591 (n = 1)	258 (n = 1)	575±17 (n = 3)
Sector 3	1796±79 (n = 4)	1699±48 (n = 3)	662±25 (n = 3)	268 (n = 1)	286±43 (n = 5)	307±26 (n = 2)
Sector 4	1706±54 (n = 5)	1326±71 (n = 5)	496±70 (n = 5)	337±13 (n = 2)		670 (n = 1)
Sector 5		873±14 (n = 2)	721±24 (n = 3)	653±4 (n = 3)	692±48 (n = 3)	552±43 (n = 2)
Sector 6	1808 (n = 1)	1529±57 (n = 3)	652±37 (n = 2)			643±41 (n = 3)
Sector 7	1875±65 (n = 2)		627±20 (n = 4)	611±25 (n = 2)	634±10 (n = 3)	
Sector 8	340 (n = 1)		573±23 (n = 3)	667 (n = 1)	352±18 (n = 2)	270 (n = 1)
Sector 9	962±46 (n = 2)	317 (n = 1)	620 (n = 1)	524±63 (n = 3)	567±13 (n = 4)	
Sector 10	1899±276 (n = 3)	1800±44 (n = 3)	280 (n = 1)	448 (n = 1)	556±12 (n = 2)	562 (n = 1)
Sector 11	1448 (n = 1)	1448 (n = 1)	570±10 (n = 2)	551±41 (n = 2)	678 (n = 1)	476±46 (n = 5)
Sector 12	1733±67 (n = 3)	1704±85 (n = 2)	369±9 (n = 2)			
Sector 13	1603±14 (n = 1)	1533 (n = 1)		678±40 (n = 3)	510±33 (n = 3)	504±3 (n = 1)
Sector 14	1564±104 (n = 3)	1644±92 (n = 2)	688±30 (n = 3)	570±22 (n = 5)	659 (n = 1)	446±15 (n = 3)
Sector 15		1530±4 (n = 3)		533±69 (n = 3)	642 (n = 1)	576±17 (n = 3)
Sector 16	2043 (n = 1)				619±12 (n = 3)	531±8 (n = 4)
Promedio	1588±485	1435±464	587±138	542±126	561±126	531±119

Con los resultados de todos los análisis se calcularon los z -scores de los resultados de cada laboratorio. Los z -score son un valor estadístico, calculado que indica cuantas desviaciones estándar está alejado un determinado valor de la media de su correspondiente grupo de datos. Los z -score se calculan según la siguiente fórmula:

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

donde x es el valor de un resultado, μ es la media de la población y σ es la desviación estándar de la población.

Normalmente se asume que si:

$|z| \leq 2$ el resultado es satisfactorio

$2 < |z| < 3$ el resultado es cuestionable

$|z| \geq 3$ el resultado es insatisfactorio

En un primer cálculo de los z-score para el grupo de datos presentado, se obtienen valores de $|z| > 2$ para un laboratorio en cada una de las muestras.

Se procede a eliminar estos datos del grupo y a recalcular los valores de la media y la desviación estándar. En este segundo paso surge un nuevo resultado cuestionable para cada muestra, que también se eliminan del grupo final de resultados.

El resultado final de los *z-score* de cada laboratorio se presenta en la figura V.7, para cada una de las muestras enviadas. En rojo se presenta el resultado presentado por el Grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña.

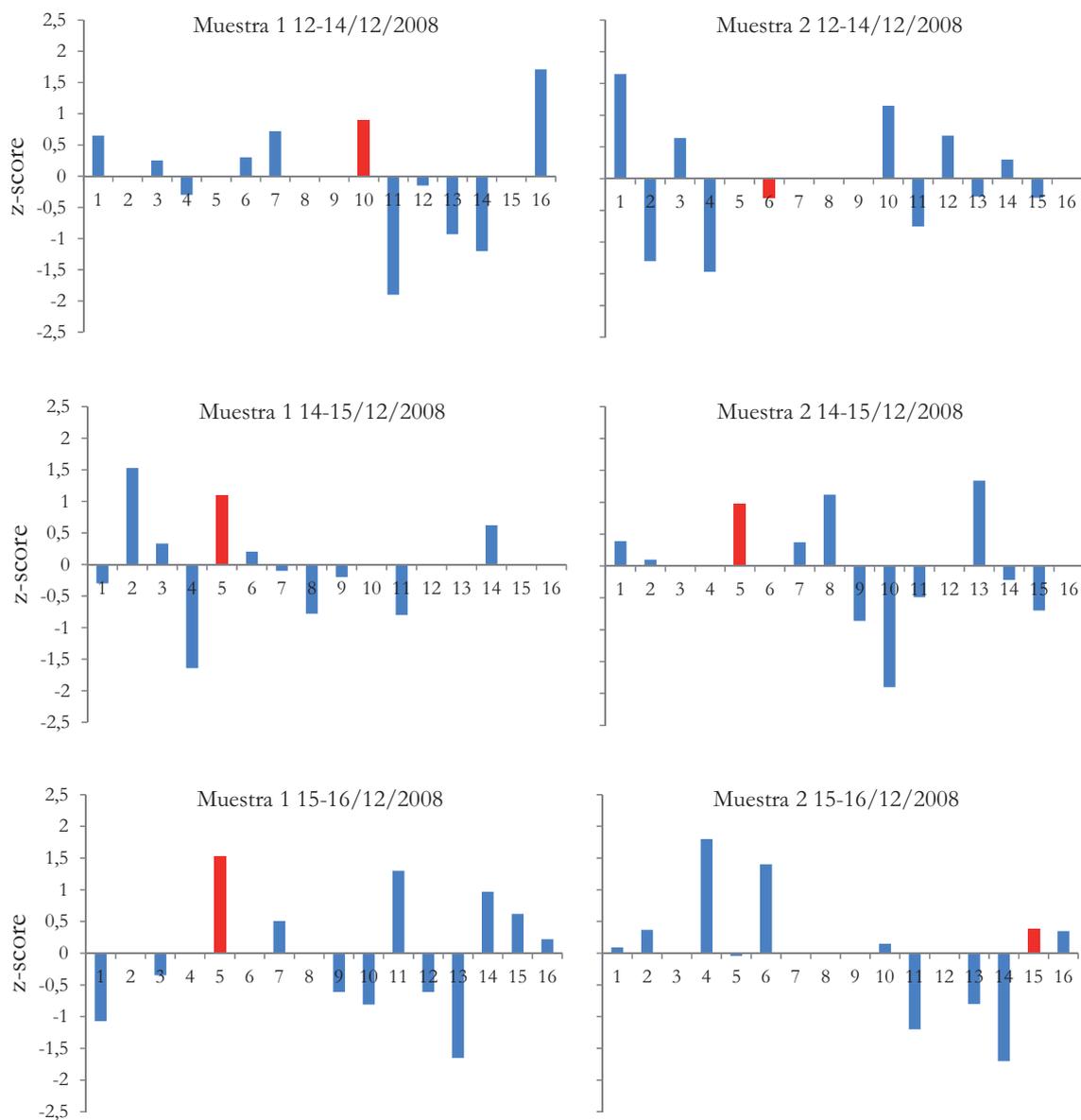


Figura V.7. Z-Scores de la concentración de levoglucosano en el ejercicio interlaboratorio

Como se puede ver en las gráficas todos los resultados presentados por el grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña presentan un valor de $z < 2$ por lo que pueden considerarse satisfactorios. Lo que demuestra la buena precisión y exactitud del método desarrollado.

RESUMEN DE TABLAS

<i>Tabla V.1. Recuperación de la extracción DCM:MeOH 2:1 en ultrasonidos (n = 3).....</i>	<i>205</i>
<i>Tabla V.2. Condiciones del método cromatográfico para la determinación de SVOC por PTV-GC-MS.....</i>	<i>207</i>
<i>Tabla V.3. Relaciones m/z utilizadas en la identificación y cuantificación de los HAP.....</i>	<i>211</i>
<i>Tabla V.4. Precisión intermedia (%CV) de la medida instrumental.....</i>	<i>214</i>
<i>Tabla V.5. Rectas de calibrado de los n-alcános.....</i>	<i>215</i>
<i>Tabla V.6. Rectas de calibrado de los HAP.....</i>	<i>216</i>
<i>Tabla V.7. Rectas de calibrado de los trimetilsilil derivados de los n-alcános.....</i>	<i>216</i>
<i>Tabla V.8. Rectas de calibrado de los trimetilsilil derivados de los ácidos n-alcánosicos.....</i>	<i>217</i>
<i>Tabla V.9. Rectas de calibrado de los marcadores moleculares seleccionados.....</i>	<i>217</i>
<i>Tabla V.10. Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) instrumentales en ng mL⁻¹ para el método PTV-GC-MS.....</i>	<i>219</i>
<i>Tabla V.11. Concentraciones de HAP y levoglucosano en el SRM 1649a (n=3).....</i>	<i>220</i>
<i>Tabla V.12. Recuperación del método de análisis sobrecargando en una muestra (n=3).....</i>	<i>220</i>
<i>Tabla V.13. Resultados obtenidos en el ejercicio interlaboratorio de levoglucosano.....</i>	<i>223</i>

RESUMEN DE FIGURAS

<i>Figura V.1. Cromatograma de GC-MS operando en impacto electrónico en modo Full scan (m/z 50-500) de una disolución patrón de n-alcános, HAP, n-alcános, ácidos n-alcános, ácido oleico, ácido linoleico, ácido dehydroabiético, levoglucosano, manosano, galactosano y colesterol.....</i>	<i>208</i>
<i>Figura V.2. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 57 (n-alcános).....</i>	<i>209</i>
<i>Figura V.3. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 128, 152, 153, 166, 178, 202, 228, 252, 276 y 278 (HAP).....</i>	<i>210</i>
<i>Figura V.4. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 97 (trimetilsilil derivados de n-alcános).....</i>	<i>211</i>
<i>Figura V.5. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 117 (trimetilsilil derivados de ácidos n-alcános) y 327 (C18:1) y 329 (C18:2) en las zonas ampliaciones.....</i>	<i>212</i>
<i>Figura V.6. Cromatograma de la figura V.1 para m/z 204, 217, 239 y 329.....</i>	<i>213</i>
<i>Figura V.7. Z-Scores de la concentración de levoglucosano en el ejercicio interlaboratorio.....</i>	<i>225</i>

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves C.; Oliveira, T.; Pio, C.; Silvestre, A.J.D.; Fialho, P.; Barata, F.; Legrand, M. (2007). Characterisation of carbonaceous aerosols from the Azorean Island of Terceira. *Atmospheric Environment*, 41, 1359-1373.
- Bi, X.; Simoneit, B.R.T.; Sheng, G.; Ma, S.; Fu, J. (2008). Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmospheric Research*, 88, 256-265.
- Fernández-González, V.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D. (2008). Development of a programmed temperature vaporization-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for polycyclic aromatic hydrocarbons analysis in biota samples at ultratrace levels. *Journal of Chromatography A*, 1207, 136-145.
- Gabbri, D.; Modelli, S.; Torri, C.; Cemin, A.; Ragazzi, M.; Scaramuzza, P. (2008). GC-MS determination of levoglucosan in atmospheric particulate matter collected over different filter materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 1519-1523.
- Graham, B.; Falkovich, A.H.; Rudich, Y.; Maenhaut, W.; Guyon, P.; Andreae, M.O. (2004). Local and regional contributions to the atmospheric aerosol over Tel Aviv, Israel: a case study using elemental, ionic and organic tracers. *Atmospheric Environment*, 38, 1593-1604.
- Larsen, R.K.; Schantz, M.M.; Wise, S.A. (2006). Determination of levoglucosan in particulate matter reference materials. *Aerosol Science And Technology*, 40, 781-787.
- Robinson, A.L.; Subramanian, R.; Donahue, N.M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W.F. (2006). Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 2. Biomass smoke. *Environmental Science & Technology*, 40, 7811-7819.
- Lottmann, A.; Cadé, E.; Geagea, M.L.; Delhomme, O.; Grand, C.; Veilleraud, C.; Rizet, A.L.; Mirabel, P.; Millet, M. (2007). Separation of molecular tracers sorbed onto atmospheric particulate matter by flash chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1855-1861.
- Oliveira, C.; Pio, C.; Alves, C.; Evtugina, M.; Santos, P.; Gonçalves, V.; Nunes, T.; Silvestre, A.J.D.; Palmgren, F.; Wahlin, P.; Harrad, S. (2007). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41, 5555-5570.
- Oros, D.R.; Simoneit, B.R.T. (2000). Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, 79, 515-536.
- Rogge, W.F.; Jildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science & Technology*, 25, 1112-1125.
- Schauer, J.J.; Kleenman, M.J.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. (1999). Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science & Technology*, 33, 1566-1577.
- Simoneit, B.R.T.; Schauer, J.J.; Nolte, G.G.; Oros, D.R.; Elias, V.O.; Fraser, M.P.; Rogge, W.F.; Lang, Q.; Cass, G.R. (1999). Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 33, 173-182.
- Simoneit, B.R.T.; Rogge, W.F.; Lang, Q.; Jaffé, R. (2000). Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). *Chemosphere-Global Change Science*, 2, 107-122.
- Kjallstrand, J.; Ramnas, O.; Petersson, G. (2000). Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere*, 41, 735-741.

- Wan, E.C.H.; Yu, J.Z. (2007). Analysis of sugars and sugar polyols in atmospheric aerosols by chloride attachment in liquid chromatography/negative ion electrospray mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 41, 2459-2466.
- Zdráhal, Z.; Oliveira, J.; Vermeylen R.; Claeys, M.; Maenhaut, W. (2002). Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations. *Environmental Science & Technology*, 36, 747-753.

CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE EPISODIOS PUNTUALES DE MUESTRAS DE PM

Determinación de la composición orgánica y niveles del PM en muestras recogidas en El Arenosillo durante una campaña de la red DAMOCLES y dos series de muestras afectadas por procesos de quema de biomasa, una en El Saler y otra en A Coruña.

CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE EPISODIOS PUNTUALES DE MUESTRAS DE PM.....	231
1. EL ARENOSILLO (HUELVA, 2006).....	235
1.1. Preparación de las muestras y análisis químicos.....	236
1.2. Composición orgánica del PM.....	237
2. EL SALER (VALENCIA, 2006).....	240
2.1. n-Alcanos.....	244
2.2. HAP.....	246
2.3. n-Alcanoles.....	248
2.4. Ácidos n-Alcanoicos.....	251
2.5. Resinas acidas.....	253
2.6. Esteroles.....	253
2.7. Anhidroazúcares.....	253
3. A CORUÑA (SAN JUAN, 2008).....	254
3.1. Fracción orgánica del PM.....	257
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	270

PUBLICACIONES

Journal of Environmental Monitoring (2008), vol. 10, pag. 1158-1171.

Characterization of a long range transport pollution episode affecting PM in SW Spain. J. Pey, X. Querol, J. de la Rosa, Y. González-Castanedo, A. Alastuey, G. Gangoiti, A. Sánchez de la Campa, L. Alados-Arboledas, M. Sorribas, C. Pio, V. Cachorro, M. Piñeiro, P. López-Hahía, D. García Gacio.

Atmospheric Environment (2008), vol. 42, pag. 1941-1957.

Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain. Viana M., López J.M., Querol X., Alastuey A. García-Gacio D., Blanco-Heras G., López-Hahía P., Piñeiro-Iglesias M., Sanz M.J., Sanz F., Chi X., Maenhaut W.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

IX International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field (IX ISAMEF).

Pollensa, Mallorca (España), 3-5 de octubre de 2007.

Charaterization of aerosols during rice straw burning. D. García, G. Blanco, M. Piñeiro, W. Maenhaut, F. Sanz, M.J. Sanz, M. Viana, X. Querol, P. López-Mahía.

XI Congreso de Ingeniería Ambiental. Universidad del País Vasco, 4-6 noviembre de 2008.

Propiedades de la columna de aerosoles en relación con las medidas de PM en superficie durante la campaña DAMOCLES 2006 (El Arenosillo, Huelva, España). J.A. Martínez, V. Estellés, A. Esteve, J. Pey, M.P. Utrillas, X. Querol, J. de la Rosa, Y. González, A. Alastuey, G. Gangoiti, A. Sánchez de la Campa, L. Alados-Arboledas, F.J. Olmo, H. Lyamani, M. Sorribas, C. Pio, V. Cachorro, M. Piñeiro, P. López Mahía, D. García Gacio, J. P. Díaz, F.J. Expósito.

Libro de actas: Depósito legal: bi-3081.08.

12ª Jornadas de Análisis Instrumental. Barcelona (España), 21-23 de octubre de 2008.

Impact of open fires on the organic composition of air masses of a suburbana rea of the Northwest Spain. V.Juncal, D. García-Gacio, M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández.

1. EL ARENOSILLO (HUELVA, 2006)

En este epígrafe se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de la fracción orgánica del PM, que forma parte de un estudio multidisciplinar en el que participan: el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC, el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua del CSIC, la unidad de Polución Atmosférica de la Universidad de Huelva, la Estación de Sondeos Atmosféricos de “El Arenosillo”, el Departamento de Química e Ingeniería Ambiental de la Universidad del País Vasco, el Departamento de Medio Ambiente y Planificación de la Universidad de Aveiro, el grupo de Física de la Atmósfera del Centro Andaluz de Estudios Ambientales de la Universidad de Granada, el departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, el grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid y el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña. De este trabajo surge la publicación de Pey y cols., 2008, en donde se puede consultar información adicional de la localización, climatología, caracterización, etc. de las muestras que a continuación se comentan.

El PM, ya sea de origen natural o antropogénico, puede ser emitido tanto por fuentes locales como externas. Por esta razón es necesario determinar las concentraciones de contaminantes atmosféricos en estaciones de fondo regional en las que las emisiones locales de origen antropogénico son muy bajas.

Estudios previos muestran aumentos en los niveles de la materia mineral del PM y probablemente también de sulfatos en episodios procedentes de Europa hacia el Sur. Otra característica de los aerosoles del sur de Europa es el efecto de las intrusiones de polvo africano tanto en los niveles de PM como en su composición (Querol y cols., 1998; Rúa y cols., 1998, Artiñano y cols, 2001; Rodríguez y cols, 2001; Escudero y cols, 2005). El polvo africano puede reaccionar con emisiones antropogénicas locales y dar lugar a la formación de partículas secundarias (Alastuey y cols., 2005). Además, la frecuencia elevada en que se produce la recirculación de masas de aire en estas latitudes (Millán y cols., 1997; Gangoiti y cols., 2001), sobre todo en periodos de clima templado, afecta de forma importante al envejecimiento de las masas de aire, teniendo gran influencia en la composición y los niveles de PM. Además, el transporte de contaminantes de largas distancias, del NW de Europa y el W de la Península Ibérica, es un fenómeno frecuente durante el verano.

Las emisiones de la zona de Gibraltar (entorno industrial, con importantes emisiones de tráfico de barcos) y el entorno de Huelva (entorno industrial), junto con la contribución de los episodios de transporte de contaminantes de larga distancia, hace del Arenosillo una zona interesante de estudio de PM (Querol y cols., 2008).

La campaña del Arenosillo 2006 se produce en verano, cuando son más frecuentes los episodios de transporte de contaminación regional y de largas distancias.

En la figura VI.1 se muestran la localización de la estación de muestreo de El Arenosillo y las estaciones de muestreo satélites usadas para el muestreo de las medidas de PM durante la campaña de El Arenosillo en 2006. Esta estación, considerada de fondo regional, se encuentra localizada en la provincia de Huelva, en una zona cercana a la frontera con Portugal y muy próxima al Parque Natural de Doñana en el suroeste de España. La ciudad más cercana a la estación de muestreo es Huelva; la estación está relativamente alejada de áreas urbanas e industriales.

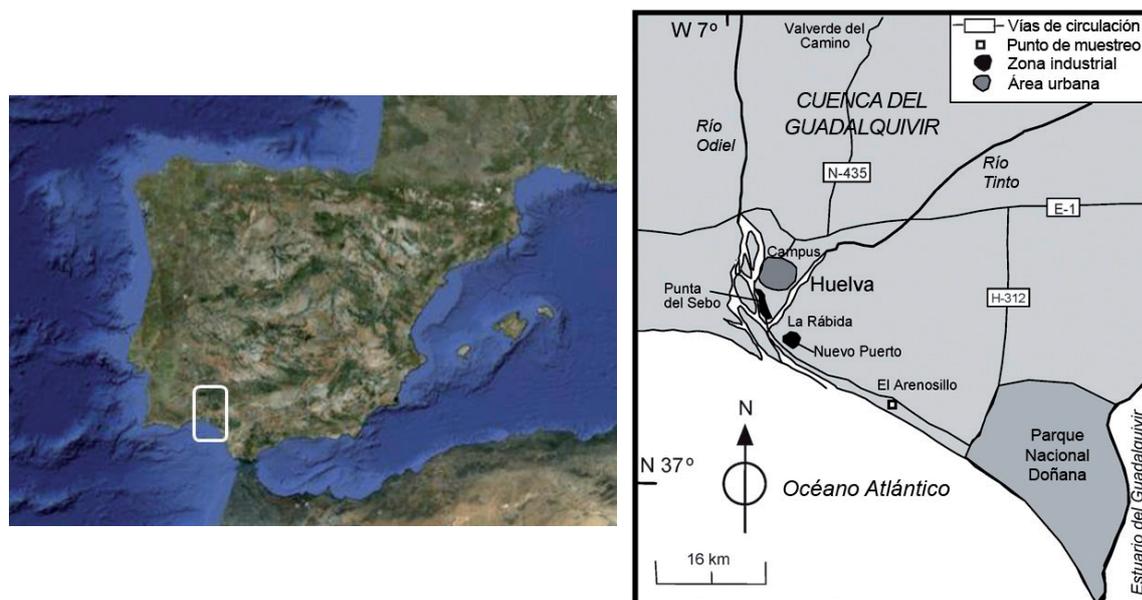


Figura VI.1. Localización de la estación de muestreo de El Arenosillo usado para la recogida de PM durante la campaña de muestreo del 2006

Para la recolección de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se utilizan captadores de alto volumen MCV-CAV operando a $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, y para la recolección del PM_1 se utiliza un DIGITEL equipado con un divisor de fracciones en la entrada que permite la recolección de las fracciones PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro.

La campaña de El Arenosillo comienza el 28 de junio y finaliza el 6 de julio de 2006. Los periodos de muestreo fueron de 12 horas de duración, en periodos de 10-22 y de 22-10 según la hora local. Se recogen un total de 14 muestras para cada una de las fracciones granulométricas.

1.1. Preparación de las muestras y análisis químicos

Primeramente los filtros de fibra de cuarzo son pre-tratados a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de su utilización. Antes y después del muestreo los filtros se acondicionan a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y al 50 % de humedad relativa, y se pesan al menos tres veces hasta obtener un valor constante. Las concentraciones de PM son determinadas por pesada directa.

Una porción 15,17 cm² de los filtros de PM₁₀ fue utilizada para la determinación de las especies orgánicas presentes. Esta porción fue tratada y posteriormente analizada con la metodología analítica descrita en el capítulo V, consistente en la extracción en ultrasonidos por duplicado con una mezcla de diclorometano/metanol (2:1). El extracto se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio y luego se concentra en rotavapor y finalmente se lleva a sequedad con corriente de nitrógeno. El extracto se derivatiza durante 3 horas a 70 °C con 50 µL de BSTFA-TMCS y se usa 10 µL de piridina como catalizador. Tras la derivatización los extractos se redisuelven en 1 mL de n-hexano y se analizan por GC-MS. Para la cuantificación se usa *p*-terphenyl como estándar interno.

1.2. Composición orgánica del PM

Durante la campaña de muestreo los niveles promedio de PM en El Arenosillo fueron 23, 15 y 12 µg m⁻³ para PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ respectivamente. Estos valores se encuentran en el rango normal de PM para una zona de fondo regional durante el verano al sureste de España, a pesar de que no es extraño encontrarse con niveles superiores de PM debido a la escasez de precipitaciones, y la elevada frecuencia con la que se suceden intrusiones de polvo africano y la recirculación de masas de aire.

Atendiendo a la evolución del PM durante la campaña de muestreo; se puede identificar un pico de PM desde medianoche hasta primeras horas de la mañana durante los días 29 de junio, 3 y 5 de julio y también a mediodía durante los días 29 de junio, y del 2 al 5 de julio de 2006. Además, el episodio más duradero de PM se produce desde el 30 de junio hasta mediodía del 1 de julio.

La mayoría de los máximos de PM que se producen durante la noche-mañana coinciden con las horas de transición en las que cambia el viento de tierra a la brisa marina y prevalecen las condiciones de estancamiento. Además la mayoría de los episodios que suceden al mediodía tienen lugar con un régimen de vientos que soplan del sur (190°) coincidiendo con el comienzo de la brisa marina.

El episodio desde el 30 de junio hasta el 1 de julio tiene un origen diferente, con un aumento progresivo de los niveles de PM desde menos de 15 µg m⁻³ hasta un máximo de 50, 40 y 35 µg m⁻³ para PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ a las 18:00 del 1 de julio.

Los valores promedio del PM son superiores durante el día (25, 16 y 13 µg m⁻³ para PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁) que durante la noche (20, 13 y 11 µg m⁻³ para PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁)

En relación a la diferencia de concentraciones entre muestras diurnas y nocturnas, cabe indicar que los compuestos que presentan máximos de concentración entre el 30 de junio y el 1 de julio (contaminantes transportados desde largas distancias) no presentan variaciones significativas entre día y noche, mientras que los contaminantes con máximos

durante el día y mínimos durante la noche se relacionan con aportes industriales de la ciudad de Huelva que llegan a El Arenosillo por el efecto de las brisas marinas.

En la figura VI.2 se muestra la evolución de la concentración de la suma de los hidrocarburos alifáticos, PAH, n-alcanos y ácidos n-alcanoicos.

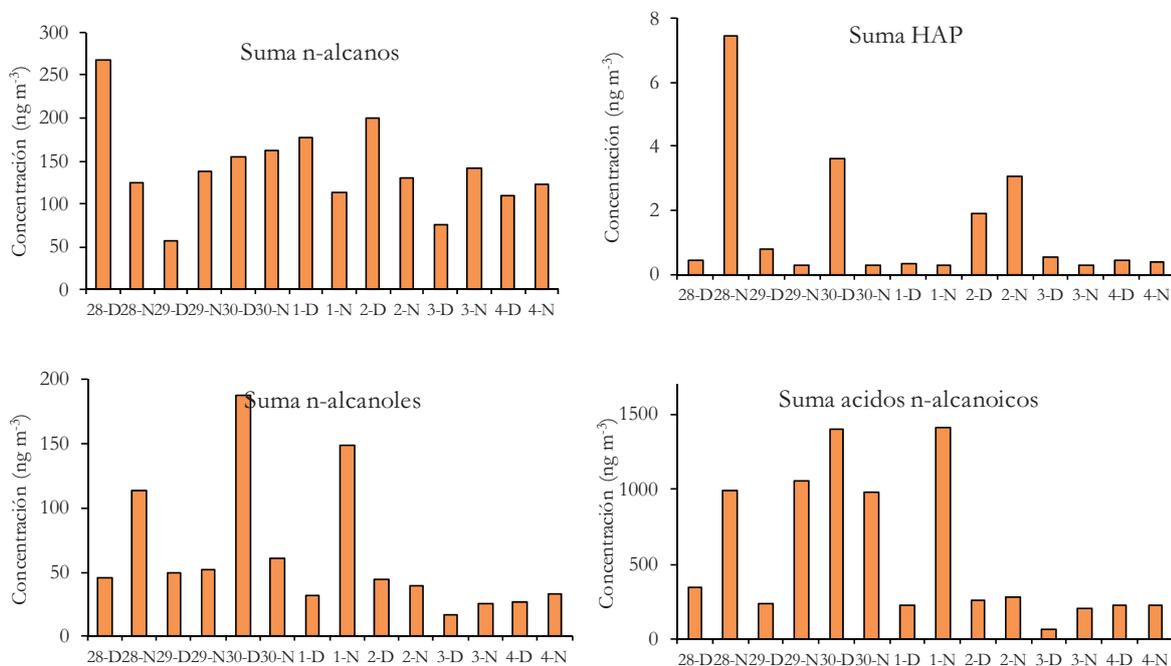


Figura VI.2. Evolución de las concentraciones de la suma de los n-alcanos, HAP, n-alcanoles y ácidos n-alcanoicos en PM₁₀ durante la campaña de El Arenosillo 2006

Se observa que la concentración tanto de n-alcanos como de HAP suele ser mayor durante la noche que durante el día, coincidiendo con los flujos de viento de tierra-mar. Se aprecian elevadas concentraciones de n-alcanos de menos de 16 átomos de carbono, íntimamente relacionados con fuentes de emisión marinas.

Los n-alcanoles y los ácidos n-alcanoicos de menos de 20 átomos de carbono se suelen relacionar también con fuentes de emisión marinas o microbiales; mientras que los compuestos de más de 20 átomos de carbono se asocian plantas de origen terrestre. Los n-alcanoles mayoritarios son C₁₂-OH, C₁₄-OH, C₁₆-OH y C₁₈-OH. Por otra parte los ácidos n-alcanoicos mayoritarios poseen menos de 10 átomos de carbono; además C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0} y C_{18:0} también se presentan en concentraciones significativamente elevadas en este estudio.

Los n-alcanoles de bajo peso molecular, así como los ácidos n-alcanoicos presentan las mayores concentraciones en las muestras diurnas, cuando son predominantes las condiciones de brisa marina.

Desde el 29 de junio hasta el 1 de julio los vientos nocturnos soplan con componente sur-este, paralelo a la línea de la costa. Las masas de aire provienen del oeste de la Península Ibérica. Lo que provoca un aumento progresivo de las concentraciones de PM, así como de las concentraciones de n-alcános. Durante estos días además las relaciones entre ácido oleico y esteárico indican que los aportes de los ácidos n-alcánicos son recientes, o bien que la degradación de los ácidos insaturados es lenta posiblemente debido a las condiciones atmosféricas.

Durante la noche del 30 de junio se recogen los mayores niveles de n-alcános de elevado peso molecular. En esta misma muestra no se aprecia una predominancia clara de los n-alcánolos con un número de carbono par sobre los de número de carbonos impar, lo que indica que estos compuestos están principalmente relacionados con emisiones de origen antropogénico.

Marcadores moleculares de quema de biomasa como los anhidroazúcares levoglucosano, galactosano y manosano, así como el ácido dehidroabiético presentan la misma evolución temporal. Se encuentran concentraciones muy superiores al resto de los días durante las noches del 28 de junio y del 1 de julio. Estos trazadores posiblemente estén relacionados con la quema de maderas de especies coníferas (Rinehart y cols., 2006). Además, los altos niveles de estos marcadores coinciden con altos niveles de IP y DBahA en la muestra de la noche del 28 de junio, que probablemente se puede relacionar con un episodio de combustión de biomasa esporádico, probablemente de origen antropogénico. Además, las emisiones de quema de biomasa se caracterizan por altos niveles de $C_{16:0}$ y $C_{18:0}$; y estas dos muestras, junto con la muestra del día 30 de junio presenta los mayores valores de estos compuestos ácidos. En la figura VI.3 se presenta una gráfica de la evolución de las concentraciones de los marcadores moleculares de la quema de biomasa durante el muestreo.

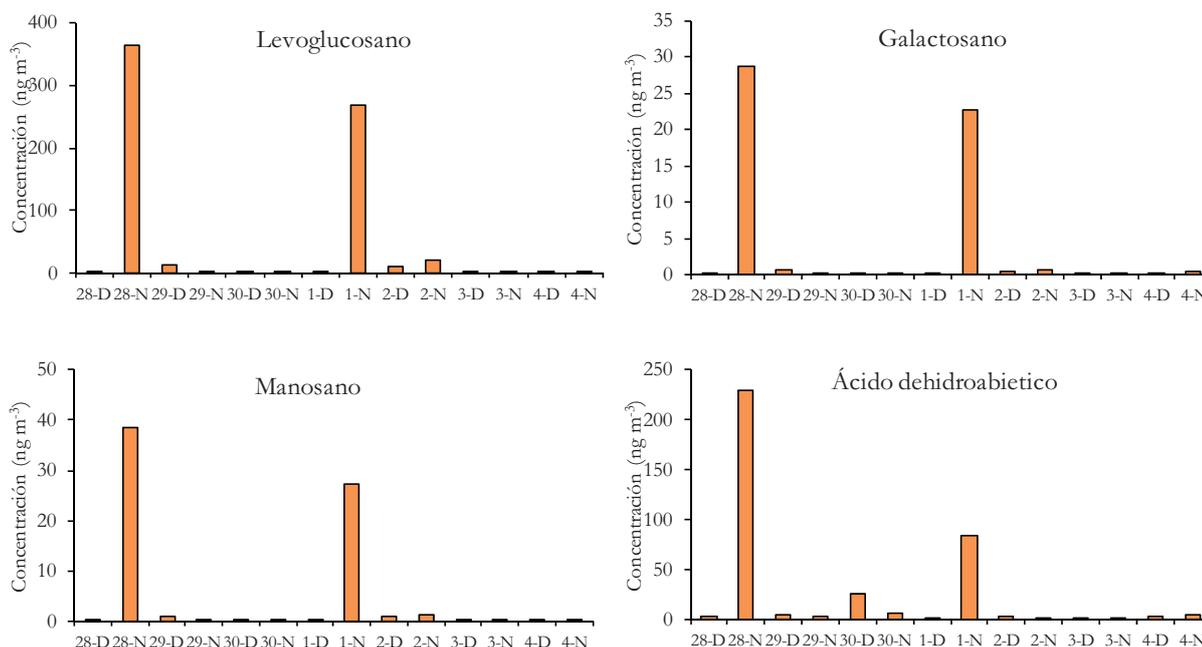


Figura VI.3. Evolución de las concentraciones de los marcadores moleculares que quema de biomasa (Lev, Gal, Man, DHAA) en PM₁₀ durante la campaña de El Arenosillo 2006

Por último, comentar que la presencia de colesterol en todas las muestras puede estar relacionada con un origen marino procedente de las algas. Además, el colesterol también ha sido detectado en el humo de la combustión de pino, roble y eucalipto. La combinación de estos dos aportes hace aumentar la concentración de colesterol en el PM durante las noches del 28 de junio y el 2 de julio durante los episodios de quema de biomasa.

2. EL SALER (VALENCIA, 2006)

El presente epígrafe es también fruto de la colaboración de diferentes grupos investigación: El Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC, el Instituto de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña, la Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo y el Instituto de Ciencias Nucleares de Gante. La caracterización de la fracción orgánica del PM se lleva a cabo por el grupo de Química Analítica Aplicada de la Universidad de A Coruña. Fruto de los resultados obtenidos surge la publicación de Viana y cols., 2008, en donde se pueden encontrar aclaraciones adicionales a las que aquí se presentan.

Los fuegos causados por la quema de biomasa procedente de la agricultura es una fuente importante de PM durante ciertos períodos específicos del año en la región de Valencia, a lo largo de la costa Este de España.

Durante los meses de abril y mayo y septiembre y octubre se produce la quema de los residuos de biomasa provenientes de los cultivos de naranjos y de los arrozales, respectivamente. Es prácticamente imposible que las emisiones de partículas provocadas por estos fuegos no afecten a la composición del PM en zonas cercanas a núcleos de población. Por ello, las emisiones de la quema de biomasa deben ser estudiadas en esta zona para establecer el impacto que pueda tener en la calidad del aire y la salud.

Varios estudios muestran la importancia de trazadores orgánicos como el levoglucosano y el oxalato o especies inorgánicas como el potasio para la interpretación del impacto de las emisiones de la quema de biomasa en el PM, así como la importancia de ciertas relaciones entre las concentraciones de algunos de estos trazadores como levoglucosano/manosano (Fine y cols., 2001) o levoglucosano/potasio (Schkolnik y cols., 2005) para describir tanto las propiedades y el tipo de biomasa, como la forma de la combustión.

El estudio del PM procedente de los episodios de quema de la biomasa proporciona una oportunidad para obtener una caracterización química detallada de este tipo de emisiones bajo condiciones relativamente controladas, puesto que existen muy pocos estudios en los que se aborden este tipo de muestras (Hays y cols., 2005). Además, en la mayoría de los casos en los que se trabaja con muestras procedentes de la quema de biomasa, la recogida del PM suele hacerse en zonas muy próximas a la fuente de emisión para caracterizar los perfiles de emisión, sin embargo de esta manera no se caracteriza la mezcla de aerosol a la que está expuesta la población. En este caso, el área metropolitana de Valencia con 2.464.000 de habitantes está aproximadamente a 10 km del punto de muestreo y por ello estará afectada por las emisiones de la quema de biomasa.

Se pretende caracterizar exhaustivamente la composición de las emisiones de PM procedentes de la quema de rastrojos de los arrozales, para una posterior comparación con los datos encontrados en otras publicaciones. Así como, establecer en que medida las emisiones de la quema de biomasa afectan al PM por comparación con resultados en los que no se registraron episodios de quema.

El área de estudio se sitúa en la Comunidad Valenciana, al este de España, abarca una extensión de entre 6 y 10 km de ancho por unos 40 km de largo al sur de la ciudad de Valencia en el valle del Turia. La zona incluye un pinar y un lago costero rodeado por extensos arrozales (17400 ha). Las muestras se recogen en El Saler, zona próxima al Parque

Natural de L'Albufera (9 km al sur de Valencia). En la figura VI.4 se puede observar una vista satélite del área de estudio.

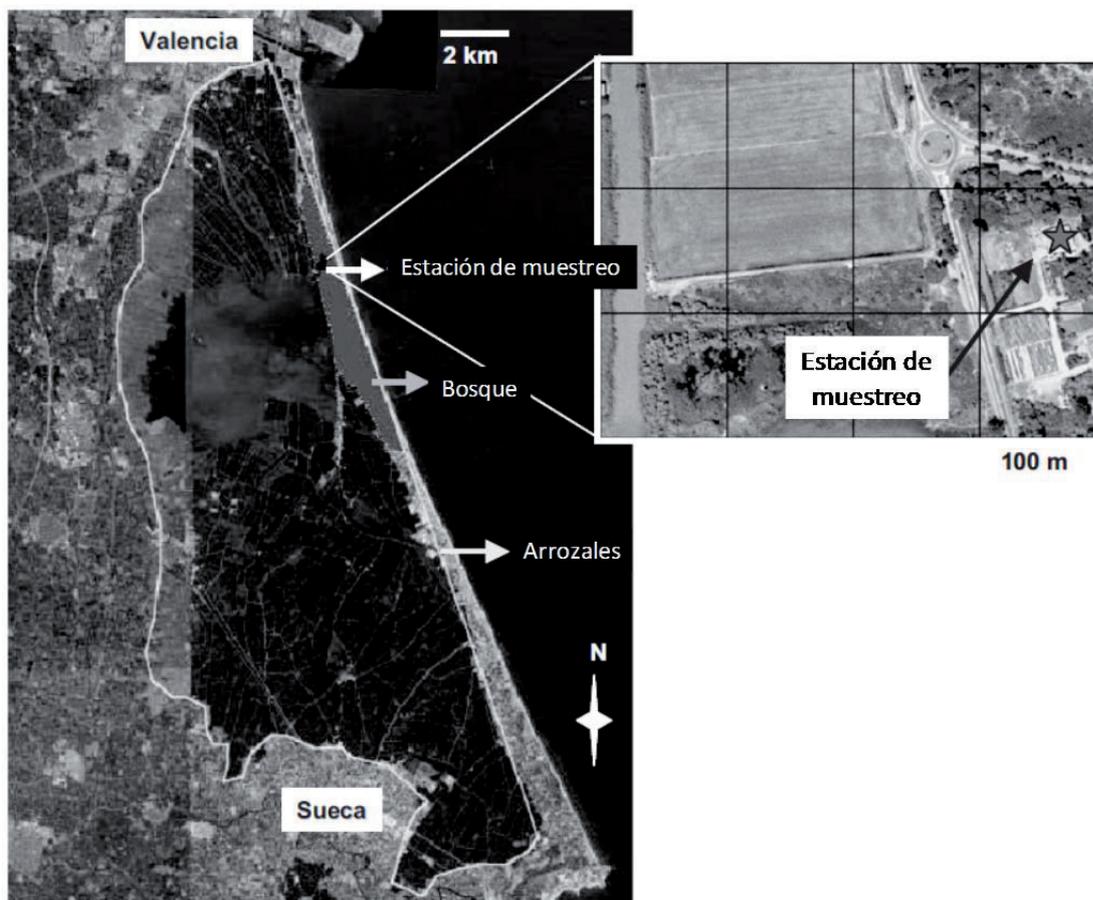


Figura VI.4. Localización de la estación de muestreo de El Saler

El periodo de muestreo de PM_{10} abarca desde el 11 de septiembre hasta el 19 de octubre de 2006. La quema de los residuos de los arrozales está permitida desde el 27 de septiembre de 2006, pero debido a las precipitaciones sucedidas desde el 24 al 26 de septiembre ya se detectaron algunos fuegos en los días del 19 hasta el 21 de septiembre.

Los periodos de muestreo fueron de 24 horas, utilizando un captador de alto volumen DH80-Digitel, operando a un caudal constante de $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Las muestras se recogieron sobre filtros de fibra de cuarzo (Schleicher & Schuell QF20) de 15 cm de diámetro.

En total se obtienen 38 muestras de PM_{10} con las que llevar a cabo el estudio.

A lo largo del periodo de muestreo se clasifican las muestras en tres categorías: P1 incluye aquellas muestras en las que no se ha detectado la presencia de fuegos en el entorno de la zona de muestreo (desde el 11 hasta el 17 y desde el 24 al 26 septiembre de 2006), sin

embargo no es posible descartar totalmente la influencia de quema de biomasa procedente de la agricultura en lugares lejanos al punto de muestreo; P2 engloba las muestras de particulado en las que se ha constatado la presencia de fuegos próximos al punto de muestreo (desde el 19 al 22 y desde el 27 hasta el 30 de septiembre de 2006); y P3 recoge las muestras en las que la influencia de procesos de quema de biomasa no está suficientemente claro.

Como se ha mencionado anteriormente se analiza una amplia gama de compuestos orgánicos (n-alcenos, HAP, n-alcenoles, ácidos n-alcenoicos, ácidos n-alcenoicos, y marcadores moleculares específicos de quema de biomasa) en las muestras de PM_{10} recogidas. Para obtener una visión clara de los resultados se agrupan las muestras de acuerdo con los tres periodos anteriormente mencionados (P1, P2 y P3). Puesto que el periodo P3 presenta una mezcla de contribuciones que no están totalmente claras, este periodo no se compara con P1 y P2. Por otra parte, las relaciones entre P2/P1 corresponden al enriquecimiento de cada una de las especies durante los episodios de quema con respecto a los periodos en los que no se producen quemaduras. Se considera un enriquecimiento significativo cuando la relación P2/P1 se superior a 2.

Además del análisis de la fracción orgánica del PM_{10} se analizan otras especies inorgánicas, algunas de las cuales pueden responder positivamente como indicadores de procesos de quema de biomasa. La discusión de los resultados obtenidos para estos compuestos se detalla en profundidad por Viana y cols. en 2008.

Como era de esperar las concentraciones de levoglucosano en el periodo P2 (129 ng m^{-3}) fueron significativamente superiores a aquellas obtenidas para el periodo P1 (58 ng m^{-3}), obteniéndose así un valor de P2/P1 de 2,2, indicando que este compuesto efectivamente es un buen trazador que procesos de quema de biomasa.

Otros compuestos orgánicos como el ácido oleico ($C_{18:1}$) (P2/P1 = 5,2) y el n-alceno C_{31} (P2/P1 = 2,3) presentan también valores significativamente superiores durante el periodo P2 que durante P1.

Es destacable mencionar el caso de ácido dehidroabiético, un compuesto ampliamente utilizado como marcador molecular de procesos de quema de biomasa, que sin embargo en estos análisis no presenta variaciones significativas entre los dos periodos (P2/P1 = 0,9). Este compuesto se ha relacionado típicamente con emisiones procedentes de la quema de coníferas y de maderas blandas (Hays y cols., 2005; Leithhead y cols., 2006), pero no en procesos de quema de rastrojos de arrozales. Solamente se observa un aumento significativo de la concentración de DHAA en la muestra del 17 de octubre de 2006,

sugiriendo el impacto de un proceso de combustión de alguna especie de maderas blandas durante este día en la zona de muestreo.

2.1. n-Alcanos

Los n-alcanos representan un 4,3% de la composición orgánica cuantificada. La concentración media para la suma de n-alcanos varía desde 5,44 hasta 33,1 ng m^{-3} .

Los n-alcanos presentan una distribución bimodal con un primer máximo centrado en el hidrocarburo C_{19} un un segundo máximo centrado entre los hidrocarburos C_{29} y C_{31} . Los hidrocarburos de bajo peso molecular, en torno al C_{19} pueden relacionarse con residuos de lubricación de vehículos (Simoneit, 1986). Por otra parte los hidrocarburos de mayor peso molecular, en los que es más evidente una predominancia de los homólogos con un número impar de átomos de carbono pueden asociarse a ceras vegetales. En la figura VI.5 se muestra la concentración y distribución de los n-alcanos en cada uno de los periodos.

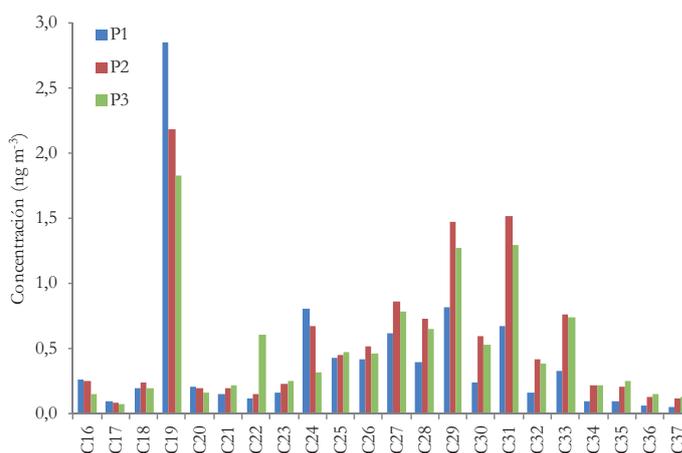


Figura VI.5. Concentración y distribución de los n-alcanos en el PM_{10}

En la tabla VI.1 se presentan las concentraciones promedio individuales de cada uno de los n-alcanos para cada uno de los periodos así como la relación entre la concentración durante el periodo P2 y el periodo P1.

Tabla VI.1. Concentraciones ($ng\ m^{-3}$) promedio de los n-alcenos en PM_{10}

Compuesto	n-alcenos			
	P1	P2	P3	P2/P1
C ₁₆	0,25	0,25	0,15	0,97
C ₁₇	0,09	0,08	0,07	0,84
C ₁₈	0,20	0,24	0,19	1,23
C ₁₉	2,85	2,18	1,83	0,76
C ₂₀	0,20	0,19	0,15	0,96
C ₂₁	0,15	0,19	0,21	1,32
C ₂₂	0,11	0,14	0,60	1,25
C ₂₃	0,15	0,22	0,24	1,44
C ₂₄	0,80	0,67	0,32	0,84
C ₂₅	0,43	0,45	0,47	1,05
C ₂₆	0,41	0,51	0,45	1,26
C ₂₇	0,62	0,86	0,77	1,39
C ₂₈	0,39	0,73	0,64	1,87
C ₂₉	0,82	1,47	1,27	1,80
C ₃₀	0,24	0,59	0,52	2,48
C ₃₁	0,67	1,52	1,29	2,28
C ₃₂	0,16	0,41	0,38	2,53
C ₃₃	0,33	0,76	0,74	2,31
C ₃₄	0,09	0,21	0,21	2,21
C ₃₅	0,09	0,21	0,24	2,28
C ₃₆	0,05	0,13	0,14	2,45
C ₃₇	0,04	0,11	0,12	2,61

Todos los n-alcenos mayores de C₃₀ presentan una relación de concentraciones entre P2/P1 superior a 2, lo que indica que su origen puede estar relacionado con la quema de los rastrojos de los arrozales.

La presencia compuestos asociados a emisiones antropogénicas pueden relacionarse tanto con los vehículos utilizados en las labores agrícolas como con el tráfico de una importante vía de circulación a pocos km del punto de muestreo. Por otra parte, la fracción relacionada con fuentes biogénicas puede encontrarse en las muestras de los tres periodos, los CPI obtenidos son 2,2, 2,0 y 2,0 respectivamente para P1, P2 y P3. Además de la quema de biomasa, otro tipo de emisiones antropogénicas como el uso de lubricantes en vehículos agrícolas, como las emisiones producidas por el tráfico de vehículos de una vía de circulación cercana a la zona de muestreo, junto con otras emisiones biogénicas como la abrasión mecánica durante la recolección, o bien procesos de evaporación durante la

quema, que debido a las bajas temperaturas de los fuegos, estos compuestos procedentes de las ceras vegetales pasan a formar parte de los humos sin alteraciones químicas.

2.2. HAP

A pesar de que son una fracción minoritaria, puesto que representan tan solo un 0,4% de la concentración total de compuestos orgánicos analizados, debido a su toxicidad es importante su estudio.

La concentración promedio para la suma de los HAP en las muestras es de $1,09 \text{ ng m}^{-3}$, siendo significativamente superior en el periodo con quemas de biomasa que en el periodo en que no se producen ($1,20$ y $0,27$ respectivamente para P2 y P1). En el periodo P3 también se encuentran niveles elevados de HAP, incluso superiores al periodo P1 ($1,47 \text{ ng m}^{-3}$). En la figura VI.6 se presenta la concentración y distribución de los HAP para los tres periodos.

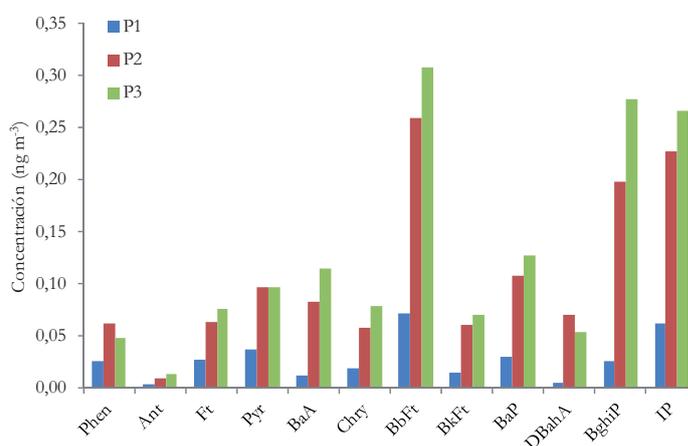


Figura VI.6. Concentración y distribución de los HAP en el PM₁₀

La distribución de los HAP procedentes de los humos de la quema de los arrozales, presenta BbFt, BghiP, IP y BaP como los compuestos mayoritarios. Con concentraciones significativamente menores se presenta Pyr, BaA, Ft y Chry, que pueden asignarse a los procesos de quema de biomasa. HAP de elevado peso molecular normalmente están relacionados con la quema combustibles fósiles como los motores de gasoil. La proximidad de una vía de vehículos de tráfico intenso en una zona relativamente próxima a la zona de estudio puede explicar la presencia de estos HAP de elevado peso molecular.

Tabla VI.2. Concentraciones ($ng\ m^{-3}$) promedio de los HAP en PM_{10}

Compuesto	HAP			
	P1	P2	P3	P2/P1
Phen	0,03	0,06	0,05	2,44
Ant	< 0,01	0,01	0,01	3,10
Ft	0,03	0,06	0,08	2,39
Pyr	0,04	0,10	0,10	2,68
BaA	0,01	0,08	0,11	7,21
Chry	0,02	0,06	0,08	3,11
BbFt	0,07	0,26	0,31	3,61
BkFt	0,01	0,06	0,07	4,08
BaP	0,03	0,11	0,13	3,65
DBahA	< 0,01	0,07	0,05	14,9
BghiP	0,03	0,20	0,28	7,78
IP	0,06	0,23	0,27	3,70

Los HAP es la familia de compuestos que presenta mayores diferencias de concentración entre los periodos P1 y P2. Tal como indican las relaciones P2/P1 todos los HAP pueden ser buenos indicadores de los procesos de quema de arrozales en la zona de El Saler.

Estudios anteriores sobre quema de rastrojos de arrozales presentan valores para relaciones de HAP, características de este tipo de fuentes. Así para la relación BaP/BghiP se presenta un valor de 2,0 y para IP/[IP+BghiP] se presenta un valor de 0,64. Los valores obtenidos en este estudio son relativamente similares, siendo de 1,4-2,0 y de 0,6-0,7 respectivamente para BaP/BghiP y para IP/[IP+BghiP] para el periodo P2. Por otra parte estas relaciones entre HAP en los periodos en los que no se produce quema de biomasa coinciden con las relaciones obtenidas para muestras cuya principal fuente de emisión es el tráfico de vehículos (Yang y cols., 2006).

La relación entre IP/[IP+BghiP] para las muestras anteriores al periodo de quema, como las de las muestras del periodo de quema son muy similares, lo que implica que los procesos de quema, o bien pueden haber empezado antes del 19 de Septiembre de 2006, o bien que las emisiones diesel de vehículos son también detectables durante el periodo P2. La relación IP/[IP+BghiP] no es adecuada para discriminar entre estas dos fuentes, porque el rango de valores para las emisiones diesel (0,3-0,7) y el valor de referencia para la quema de rastrojos de arrozales (0,64) se solapan.

En la figura VI.7 se representan algunas de las relaciones diagnóstico características de algunos HAP.

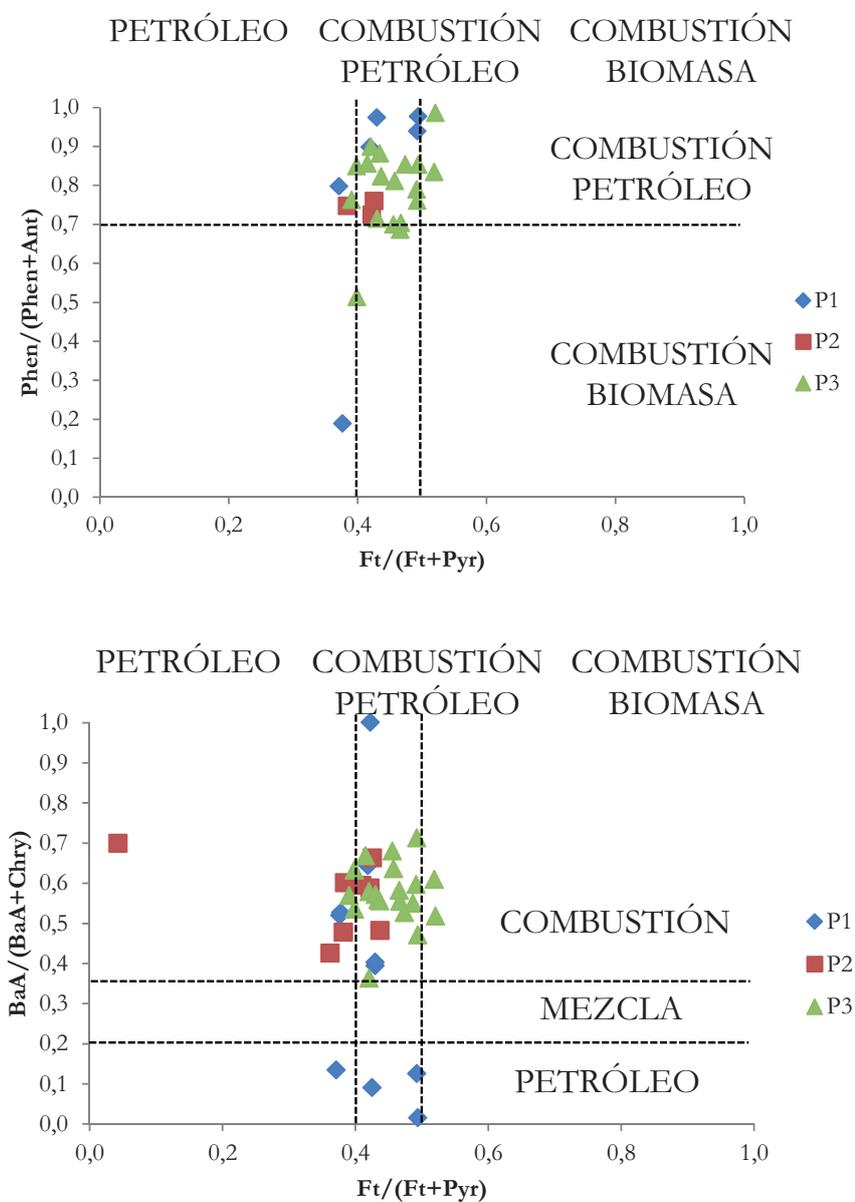


Figura VI.7. Relaciones características de algunos HAP en El Saler

2.3. n-Alcanoles

Es una de las familias de compuestos mayoritarias, su concentración supone un 29,5% del total de compuestos orgánicos estudiados. El promedio de la suma de los n-alcanoles es de $74,4 \text{ ng m}^{-3}$. La concentración promedio de la suma de los n-alcanoles para el periodo de quema de arrozales es de $88,0 \text{ ng m}^{-3}$, ligeramente superior que el de las muestras sin procesos de quema, cuyo valor promedio es $63,7 \text{ ng m}^{-3}$. La serie presenta una

marcada predominancia de los compuestos con número de carbonos par (CPI = 7,9-8,8). El compuesto mayoritario es con diferencia el C₃₀-OH, seguido del C₁₈-OH (figura VI.8).

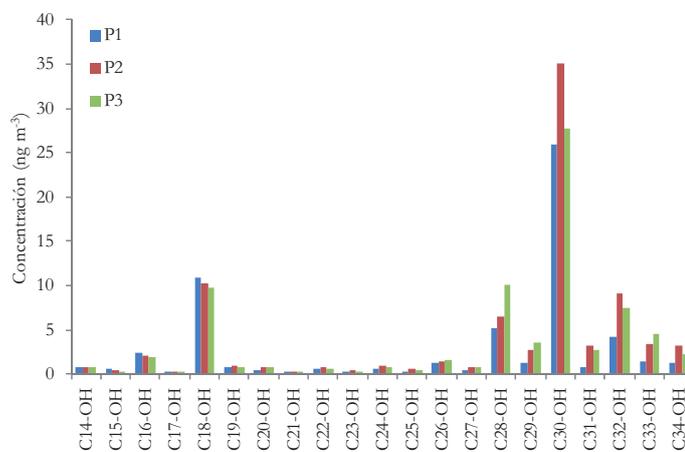


Figura VI.8. Concentración y distribución de los n-alcanoles en el PM₁₀

En la tabla VI.3 se presentan las concentraciones promedio de cada n-alcanol para cada uno de los periodos, así como la relación entre P2/P1.

Tabla VI.3. Concentraciones (ng m⁻³) promedio de los n-alcanoles en PM₁₀

Compuesto	n-alcanoles			
	P1	P2	P3	P2/P1
C ₁₄ -OH	0,83	0,83	0,74	1,01
C ₁₅ -OH	0,62	0,52	0,20	0,84
C ₁₆ -OH	2,41	2,06	1,96	0,86
C ₁₇ -OH	0,23	0,31	0,36	1,31
C ₁₈ -OH	10,9	10,2	9,81	0,94
C ₁₉ -OH	0,72	0,97	0,82	1,36
C ₂₀ -OH	0,51	0,81	0,79	1,60
C ₂₁ -OH	0,22	0,35	0,25	1,56
C ₂₂ -OH	0,54	0,78	0,63	1,44
C ₂₃ -OH	0,28	0,41	0,30	1,46
C ₂₄ -OH	0,65	0,97	0,74	1,50
C ₂₅ -OH	0,33	0,68	0,48	2,06
C ₂₆ -OH	1,25	1,35	1,59	1,08
C ₂₇ -OH	0,39	0,85	0,78	2,16
C ₂₈ -OH	5,16	6,46	10,01	1,25
C ₂₉ -OH	1,33	2,77	3,61	2,09
C ₃₀ -OH	25,9	35,1	27,7	1,36
C ₃₁ -OH	0,78	3,30	2,67	4,22
C ₃₂ -OH	4,23	9,13	7,45	2,16
C ₃₃ -OH	1,47	3,32	4,48	2,25
C ₃₄ -OH	1,28	3,20	2,31	2,50

Solamente los n-alcanoles C₂₅-OH, C₂₇-OH, C₂₉-OH, C₃₁-OH, C₃₂-OH, C₃₃-OH y C₃₄-OH presentan relaciones P2/P1 superiores a 2. Los compuestos de más de 20 átomos de carbono pueden atribuirse a un origen marcadamente biogénico (suponiendo en torno al 74% de los n-alcanoles). Además se aprecian correlaciones significativas entre estos compuestos y el levoglucosano. Por otra parte los compuestos de menos de 20 átomos de carbono pueden relacionarse con fuentes microbiales, puesto que no son compuestos mayoritarios en las ceras de origen vegetal.

2.4. Ácidos n-Alcanoicos

Son la familia de compuestos mayoritaria en las muestras procedentes de la quema de rastrojos de los arrozales, suponen un 32,9% del total de la fracción orgánica identificada. La concentración promedio es de 82,9 ng m⁻³, siendo significativamente superior en el periodo P2, que en el P1 (105,4 y 59,5 ng m⁻³ respectivamente).

En la figura VI.9 se presenta la distribución y concentración de los ácidos n-alcanoicos para los tres periodos.

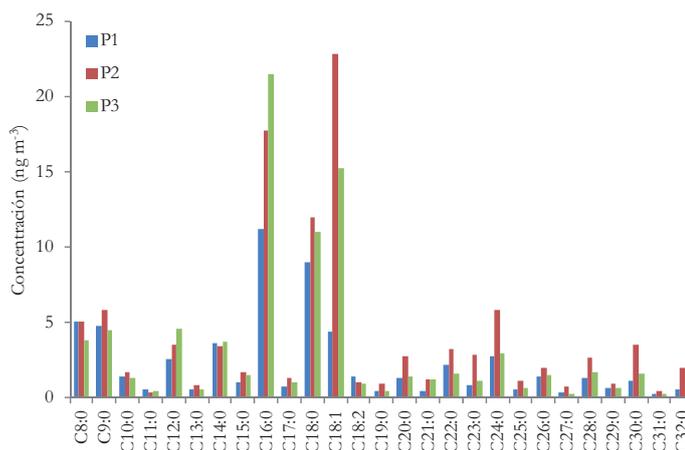


Figura VI.9. Concentración y distribución de los ácidos n-alcanoicos en el PM₁₀

Los compuestos mayoritarios de la serie homóloga son los ácidos C_{16:0} y C_{18:0}, representan entre un 37% y un 46% del total de los ácidos n-alcanoicos. El valor elevado que presenta el CPI (CPI > 3) sugiere que su origen es principalmente biogénico. Se ha encontrado una correlación significativa entre los ácidos n-alcanoicos de elevado peso molecular con el levoglucosano en las muestras posteriores a los periodos de quema. Los ácidos n-alcanoicos son unidades básicas de las grasas de las plantas, aceites y fosfolípidos.

Además de los ácidos n-alcanoicos saturados, cabe destacar también la presencia de elevadas concentraciones (tabla VI.4) de ácidos insaturados: C_{18:1} y C_{18:2}, compuestos ya encontrados en elevadas concentraciones en la combustión de rastrojos de arrozales por otros autores (Hays y cols., 2005).

Tabla VI.4. Concentraciones ($ng\ m^{-3}$) promedio de los ácidos n-alcanoicos en PM_{10}

Compuesto	Ácidos n-alcanoicos			
	P1	P2	P3	P2/P1
C _{8:0}	5,03	5,01	3,79	1,00
C _{9:0}	4,78	5,81	4,50	1,21
C _{10:0}	1,38	1,68	1,28	1,21
C _{11:0}	0,53	0,37	0,39	0,69
C _{12:0}	2,51	3,50	4,53	1,40
C _{13:0}	0,49	0,77	0,54	1,58
C _{14:0}	3,56	3,44	3,66	0,97
C _{15:0}	0,99	1,69	1,46	1,70
C _{16:0}	11,2	17,7	21,4	1,58
C _{17:0}	0,71	1,27	1,04	1,78
C _{18:0}	8,95	11,9	11,0	1,33
C _{18:1}	4,38	22,8	15,3	5,20
C _{18:2}	1,42	0,98	0,88	0,69
C _{19:0}	0,40	0,90	0,39	2,26
C _{20:0}	1,26	2,71	1,39	2,16
C _{21:0}	3,72	3,25	5,20	0,87
C _{22:0}	0,47	1,23	1,25	2,60
C _{23:0}	2,21	3,21	1,58	1,45
C _{24:0}	0,82	2,84	1,07	3,44
C _{25:0}	2,71	5,80	2,93	2,14
C _{26:0}	0,53	1,07	0,60	2,02
C _{27:0}	1,38	1,93	1,46	1,40
C _{28:0}	0,33	0,68	0,27	2,06
C _{29:0}	1,30	2,68	1,72	2,06
C _{30:0}	0,58	0,93	0,60	1,60
C _{31:0}	1,06	3,49	1,59	3,28
C _{32:0}	0,28	0,40	0,26	1,42

Se obtiene un valor muy elevado de la relación P2/P1 para el C_{18:1}, indicando una relación directa entre este compuesto y la quema de los rastrojos de los arrozales. Por otra parte también se obtienen relaciones superiores a 2 para esta relación para los ácidos n-alcanoicos C_{19:0}, C_{20:0}, C_{22:0}, C_{24:0}, C_{25:0}, C_{26:0}, C_{28:0}, C_{29:0} y C_{31:0}. Los ácidos n-alcanoicos de elevado peso molecular (>C_{20:0}) suelen relacionarse con emisiones de origen natural procedentes de plantas superiores, sobre todo los compuestos con un número de átomos de carbono par. El origen de los ácidos n-alcanoicos de bajo peso molecular no está muy claro. Algunos autores indican que una gran parte de los ácidos n-alcanoicos de menos de 20 átomos de carbono proceden de emisiones directas de cocinas (Schauer y cols., 1999;

He y cols., 2004); mientras otros defienden la postura de que son de origen microbial, o incluso pueden proceder de emisiones de vehículos (Simoneit, 1986). En otros artículos también se defiende la posibilidad de que estos ácidos pueden proceder de procesos de quema de biomasa (Oros y Simoneit, 2001a; Oros y Simoneit, 2001b; Hays y cols., 2005).

2.5. Resinas acidas

El ácido dehidroabiético (DHAA), es un compuesto característico de procesos de quema de biomasa (Simoneit y cols., 1999; Oros y Simoneit, 2001b), su concentración promedio de todas las muestras analizadas es de $4,4 \text{ ng m}^{-3}$, lo que supone un 1,7% del total de la fracción orgánica analizada.

La concentración obtenida para el DHAA en las muestras analizadas es muy superior que la encontrada para otros estudios de quema de rastrojos de arrozales, lo que hace pensar que la procedencia de este compuesto es más bien debida a la quema biomasa de otras especies como el pino, que a los propios arrozales.

2.6. Esteroles

El colesterol es el esteroles mayoritario identificado en las muestras, representa un 0,6% del total de compuestos orgánicos analizados. Su concentración promedio en las muestras es de $1,60 \text{ ng m}^{-3}$, y no se aprecian diferencias significativas entre los periodos P1 y P2 (0,52 y 0,48 respectivamente).

Las principales fuentes de emisión del colesterol son el cocinado de carnes y las emisiones directas de las algas (Simoneit, 2002). Debido a la localización cercana a la costa mediterránea, es frecuente que se emplee como agua de regadío una mezcla de agua fresca con agua de mar. La presencia de agua de mar puede explicar tanto las elevadas concentraciones de colesterol en las muestras como que su valor permanezca relativamente constante a lo largo del estudio.

2.7. Anhidroazúcares

El levoglucosano, como ya se ha indicado anteriormente es un compuesto característico de quema de biomasa, el cual proviene de la descomposición térmica de la celulosa. Por lo que no resulta sorprendente que su concentración promedio en estas muestras sea de $74,3 \text{ ng m}^{-3}$, suponiendo esto un 29,4% del total de compuestos orgánicos caracterizados.

La relación entre ciertas especies trazadoras ha sido usada por algunos autores para describir las características del proceso de quema, así como para diferenciar tipos de fuegos y de combustibles (Schkolnik y cols., 2005). Por ejemplo, la relación levoglucosano/K (el K es también un marcador inorgánico de procesos de combustión de biomasa) encontrada

para fuegos de bosques es 9 (Ward y cols., 2006); y es de 18 para fuegos domésticos (Fine y cols., 2001); en nuestro caso la relación es mucho mayor, siendo 292 y 277, respectivamente para los periodos P2 y P1.

La relación Levoglucosano/OC durante el periodo P2 es de 2,8%, significativamente inferior que otros mencionados en otras publicaciones, principalmente asociados a la quema de bosques (4,0-16,8%) (Leithead y cols., 2006). Lo que confirma que los perfiles de emisión de la combustión de los rastrojos de los arrozales es claramente diferenciable de las emisiones provocadas por la quema de bosques.

De este estudio cabe mencionar que las especies orgánicas no presentan diferencias muy marcadas entre los periodos P1, P2 y P3; al contrario de lo que ocurre con otras especies inorgánicas analizadas. Esto sugiere que los trazadores orgánicos son más sensibles a la influencia de emisiones de quema de biomasa indirectas que los trazadores inorgánicos. A escala regional (aproximadamente 50 km) se han producido fenómenos de quema de biomasa durante todo el estudio, tanto antes como después del periodo de estudio. Por lo que es probable que la influencia del transporte de larga distancia de compuestos procedentes de la quema de biomasa haya sido detectada en la zona de estudio, aumentando los niveles de fondo de los trazadores orgánicos y haciendo complicada la distinción clara de los periodos en los que se produce la quema de residuos.

3. A CORUÑA (SAN JUAN, 2008)

Durante el año 2008 se ha desarrollado un estudio del comportamiento de los contaminantes orgánicos de las partículas, haciendo hincapié en los compuestos relacionados con la quema de biomasa. Paralelamente al análisis de la composición de las partículas se han utilizado datos de contaminantes gaseosos en la zona de muestreo.

Se escoge como zona de muestreo un entorno suburbano, en un área residencial, en los alrededores de la ciudad de A Coruña, rodeada de zonas verdes, con edificios de poca altura y sobre todo viviendas unifamiliares. El muestreo se realiza en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) de la Universidad de A Coruña, en el Pazo de Lóngora, en Lians, perteneciente al ayuntamiento de Oleiros (43,2°N, 8,17°W). Este emplazamiento es representativo de un área suburbana y residencial, con posibles aportes de emisiones directas de tráfico por la presencia de una carretera secundaria a unos 500 metros de la estación de muestreo y con muy bajos aportes tanto de emisiones urbanas de A Coruña, así como de las actividades industriales que se desarrollan en su entorno, aunque dependen en gran medida de la dirección del viento. Debido a la proximidad geográfica de la estación de muestreo con el mar, esta zona está ampliamente influenciada por las brisas marinas.

Se recogen muestras tanto de PM_{10} como de $PM_{2,5}$ en dos periodos claramente diferenciados (Tabla VI.5). En una primera etapa se recogen muestras de particulado atmosférico durante once días durante el mes de febrero de 2008, desde el día 8 hasta el día 23 (8, 10-14, 16-19 de febrero). Posteriormente, durante el mes de junio del mismo año se recogen muestras durante otros ocho días, desde el día 12 hasta el día 27 (12-13, 20-24, 27).

Tabla VI.5. Calendario de muestreo para la caracterización de muestras afectadas por combustión de biomasa

Febrero 2008							Junio 2008						
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
				1	2	3							1
4	5	6	7	8	9	10	2	3	4	5	6	7	8
11	12	13	14	15	16	17	9	10	11	12	13	14	15
18	19	20	21	22	23	24	16	17	18	19	20	21	22
25	26	27	28	29			23	24	25	26	27	28	29

Las épocas de muestreo se seleccionan en base a que pueden presentar grandes aportes de fenómenos de quema de biomasa. Durante el mes de febrero, debido a las bajas temperaturas, se emplean sistemas de calefacción domésticos que en muchos de los casos usan madera como combustible, mientras que en junio estos sistemas suelen permanecer apagados. Además, en la región de estudio, está prohibida la quema de residuos de la agricultura desde el 15 de junio hasta el 15 de septiembre, por lo tanto la quema de residuos agrícolas solamente podrá apreciarse en las muestras recogidas durante el mes de febrero. Durante el mes de junio se puede destacar un episodio importante de quema de biomasa, en la noche del 24 de junio, con motivo de la festividad de San Juan, en la que cientos de hogueras se queman en la ciudad y sus alrededores. Las hogueras se prenden en algún caso ya durante la tarde del día 23 y continúan ardiendo durante las primeras horas del día 24.

Además de los datos meteorológicos, se utilizarán datos horarios de SO_2 , NO_x , O_3 , CO , PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 y compuestos orgánicos volátiles (VOC, *Volatile Organic Compounds*)

Las muestras de particulado atmosférico se recogen con dos muestreadores automáticos de alto volumen Digtel en filtros QF20 de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro. Los muestreadores operan a un caudal de $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ durante 24 horas. Antes del muestreo los filtros se someten a 400°C durante 12 horas para eliminar posibles fuentes de contaminación, transcurridas 48 horas de acondicionamiento a temperatura ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) y humedad ($50 \pm 5\%$) se pesan, de acuerdo con la norma EN12341.

Después del muestreo los filtros se colocan en sobres de aluminio, previamente calentados también a 400°C , para protegerlos de la luz solar, y se almacenan en el

congelador a -18°C hasta su análisis para prevenir la evaporación de los compuestos orgánicos de menor peso molecular. Después de la determinación gravimétrica de la materia particulada de los filtros se emplean para el análisis de la fracción orgánica del particulado.

En la figura VI.10 se representan los niveles de PM para las dos fracciones granulométricas estudiadas. En general durante el mes de febrero la concentración de partículas es más elevada que durante el mes de junio, siendo los días 11, 12, 13, 16 y 17 de febrero los de mayor concentración, superándose el valor límites diario para protección de la salud de $50\ \mu\text{g m}^{-3}$ durante el día 16.

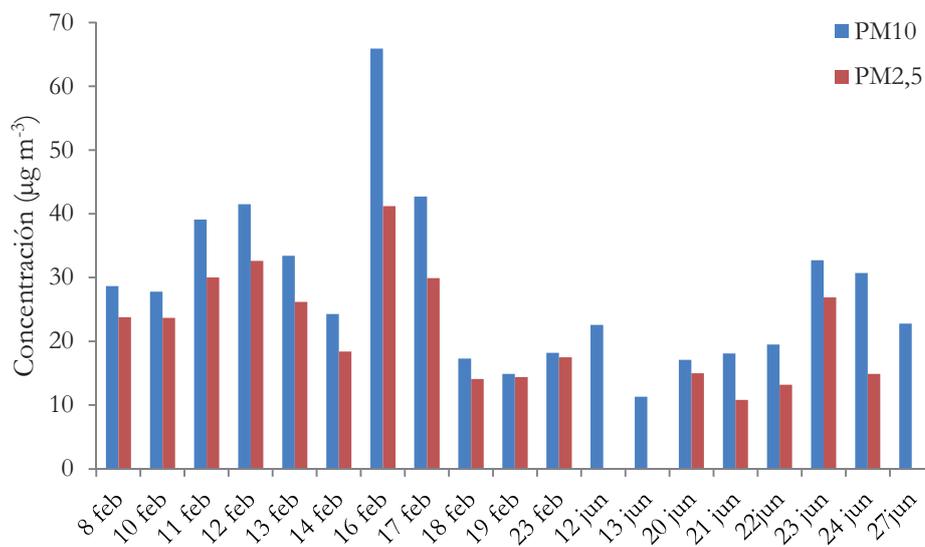


Figura VI.10. Concentración de PM durante la campaña de A Coruña en 2008

El mes de febrero de 2008 fue un mes bastante seco, con varias jornadas anticiclónicas que no permitieron una limpieza de la atmósfera por arrastre de la lluvia y durante los días de muestreo de junio, solamente se registró precipitación durante el día 20. Además los días 16, 17 y 23 de febrero, el noroeste peninsular estuvo afectado por episodios de transporte de partículas desde la región del Sáhara.

A pesar de que las concentraciones de PM durante el mes de junio son significativamente menores que las del mes de febrero, se puede observar un máximo en los niveles de PM durante los días 23 y 24, coincidiendo con los episodios de quema de biomasa de la festividad de San Juan.

3.1. Fracción orgánica del PM

Las mayores diferencias de masa entre las dos fracciones granulométricas se presentan en las muestras del 16 de febrero (66 y $41 \mu\text{g m}^{-3}$) y para la muestra del 23 de junio (33 y $27 \mu\text{g m}^{-3}$). Basándonos principalmente en la concentración de levoglucosano, se clasifican los días de muestreo en “días de quema” y “días sin quema”, puesto que este compuesto está reconocido como un importante trazador de fuentes de quema de biomasa en aerosoles. Sus estereoisómeros, galactosano y manosano también se han empleado como trazadores de este tipo de fuentes, pero el levoglucosano es con diferencia el más abundante de ellos. Otros compuestos como el ácido dehidroabiético también puede ser un trazador muy válido, para procesos de quema de maderas blandas, especialmente de coníferas (Viana y cols., 2008).

Para las muestras de PM_{10} los n-alcenos suponen un 7,1% de todos los compuestos orgánicos analizados en el particulado en las muestras recogidas durante el mes de febrero, mientras que este porcentaje aumenta hasta el 20% para las muestras del mes de junio. Los HAP representan un 2,3% y un 1,7% respectivamente para las muestras de febrero y junio. Estos porcentajes para los n-alcenoles suponen un 8,0% y un 17%; mientras que para los ácidos n-alcenoicos son del 14% y del 27%. Los anhidroazúcares son los compuestos mayoritarios, representan un 59% y un 23%. Finalmente, la contribución que supone el ácido dehidroabiético al total de compuestos orgánicos es del 9,3% para las muestras de febrero y 9,1% para las muestras del mes de junio.

En $\text{PM}_{2,5}$ los n-alcenos representan un 6,9% y un 22%, respectivamente para febrero y junio. Mientras que los HAP suponen un 5,0% y un 1,8%; los n-alcenoles un 17% y un 19%, los ácidos n-alcenoicos un 29% y un 27%. Los anhidroazúcares representan un 20% durante febrero y un 20% durante el mes de junio. Y finalmente el ácido dehidroabiético representa un 21% de la fracción orgánica en las muestras de febrero y un 8,1% durante el mes de junio.

Los mayores niveles de los trazadores de quema de biomasa se obtienen durante las muestras del mes de febrero, muy por encima de los encontrados en el mes de junio. Lo mismo ocurre con los n-alcenos, los HAP, n-alcenoles y ácidos n-alcenoicos.

En la figura VI.11 se presentan las concentraciones obtenidas para los principales marcadores de quema de biomasa en las muestras analizadas.

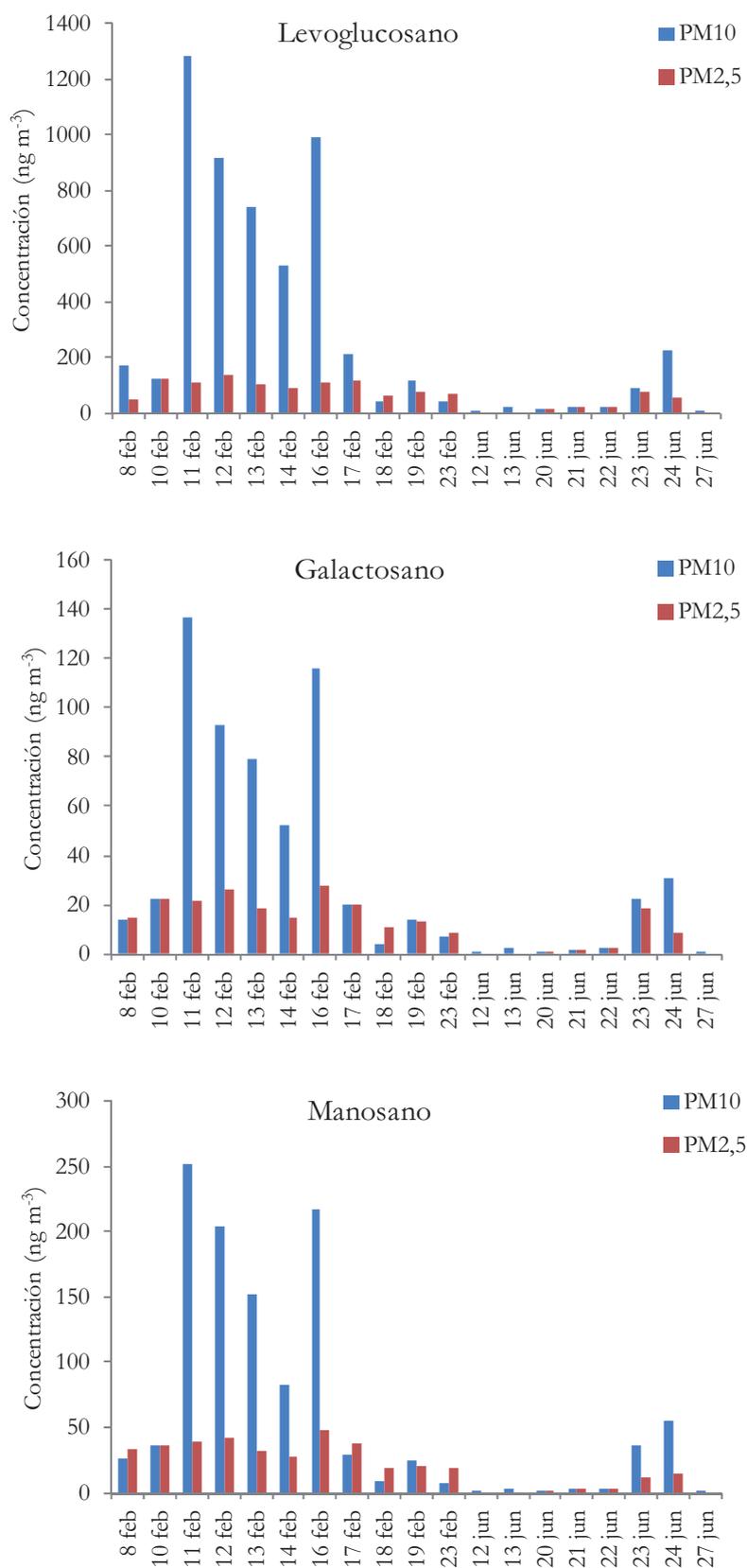


Figura VI.11. Concentración de Lev, Gal y Man para PM₁₀ y para PM_{2,5}

Desde el 11 al 16 de febrero se presentan las mayores concentraciones de los trazadores de la quema de biomasa (Lev: 532-1285 ng m⁻³; Gal: 53-116 ng m⁻³; Man: 83-252 ng m⁻³; DHAA: 63-213 ng m⁻³). Durante el mes de junio, las mayores concentraciones se presentan en los días 23 y 24 haciendo evidente el efecto de las hogueras del San Juan (Lev: 91 y 226 ng m⁻³; Gal: 23 y 31 ng m⁻³; Man: 36 y 55 ng m⁻³; DHAA: 75 y 118 ng m⁻³). Por lo tanto los días del 11 al 16 de febrero y los días 23 y 24 de junio se consideran como “días de quema”. Es destacable que en los días en los que los niveles de los marcadores de biomasa son máximos, estos compuestos están principalmente asociados a la fracción gruesa del PM, mientras que cuando las concentraciones de estos compuestos son bajas principalmente se unen a la fracción de PM_{2,5}.

En los “días de quema” las concentraciones de todos los grupos de compuestos son mayores que en los “días sin quema”. Además los “días sin quema” presentan mayores concentraciones en febrero que en junio. Dentro de los “días de quema” las mayores concentraciones de HAP y de trazadores de quema de biomasa aparecen también durante el mes de febrero. En los “días de quema” las concentraciones de n-alcenos y n-alcenoles en PM₁₀ son mayores en junio que en febrero, mientras que en PM_{2,5} las mayores concentraciones aparecen en el mes de febrero. Los ácidos n-alcenoicos presentan concentraciones similares para los “días sin quema” en PM₁₀ durante el mes de febrero que en el mes de junio; mientras que en PM_{2,5} se observan mayores concentraciones en el mes de febrero.

Los n-alcenos de bajo peso molecular (<C₁₅) aparecen en concentraciones muy elevadas. Normalmente C₁₁ o C₁₂ son los mayoritarios. Por otra parte, es el C₂₉ el mayoritario de los n-alcenos de alto peso molecular, indicando que su origen es principalmente de plantas superiores. Todas las muestras presentan predominancia de los n-alcenos con un número de carbonos impar, sobre todo en el rango C₂₅-C₃₁, corroborando esto la presencia de ceras vegetales como causantes de las emisiones de n-alcenos. Esta predominancia de los n-alcenos con número de carbonos impar es más evidente en las muestras de febrero y durante los días 23 y 24 de junio (figura VI.12).

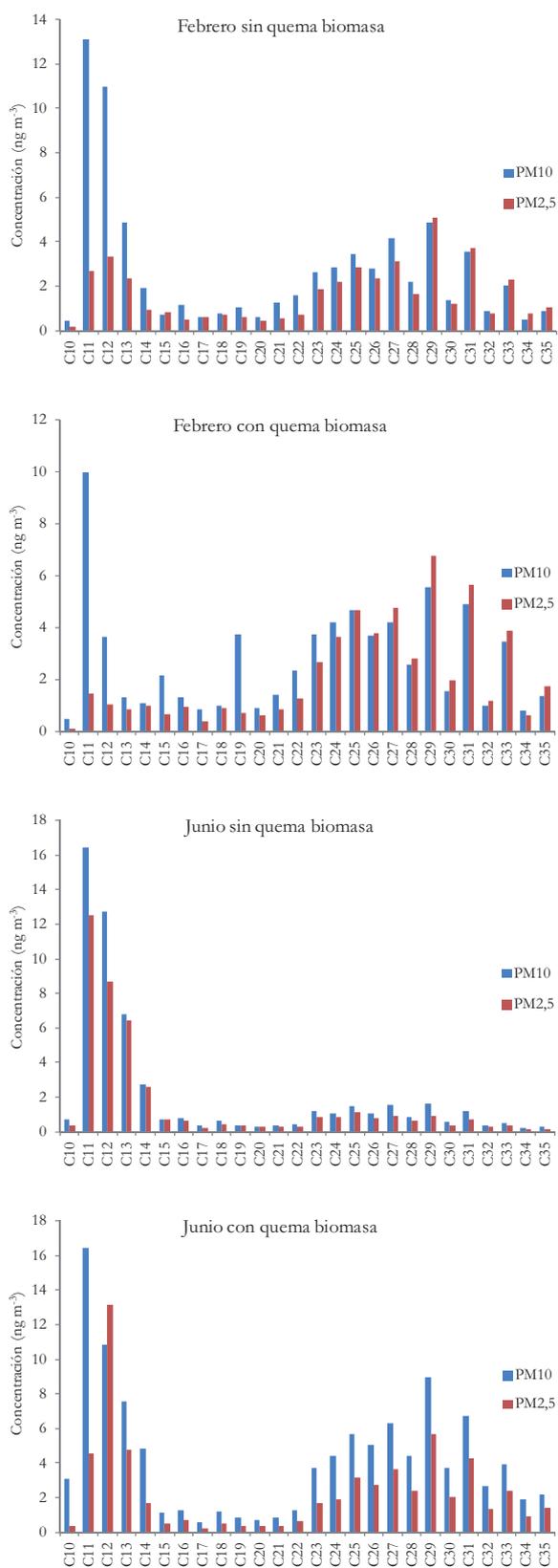


Figura VI.12. Concentración y distribución de los n-alcenos

Prácticamente la totalidad de los n-alcenos están unidos a la fracción de $PM_{2,5}$, solamente los n-alcenos de menor peso molecular presentan valores significativamente superiores en PM_{10} , y sobre todo durante el mes de febrero. La distribución de los n-alcenos no varía para los cuatro periodos en los que se dividen las muestras, siendo significativamente superiores durante febrero en comparación con el mes de junio. Durante los días 23 y 24 de junio las concentraciones de los n-alcenos ascienden, presentando concentraciones similares a las que se obtienen durante el mes de febrero.

La distribución de los HAP durante el mes de febrero es similar para los “días con quema” y los “días sin quema”, solamente se observan diferencias considerables en la concentración de los compuestos, puesto que en los días de quema de biomasa aproximadamente 3 veces superiores. Una misma distribución de compuestos indica un origen común, y puesto que la zona de estudio es un área suburbana, con bajos aportes antropogénicos de HAP, lleva a pensar que la presencia de estos compuestos en las muestras de “días sin quema” es también producto de los procesos de quema de biomasa, que permanecen en la atmósfera. Los compuestos mayoritarios durante el mes de febrero son BbFt, BghiP e IP.

Durante el mes de junio las concentraciones de HAP son mucho menores que en las muestras analizadas del mes de febrero. Las diferencias entre los días 23 y 24 de junio con respecto al resto de muestras del mes es más marcada. Todos los compuestos experimentan un aumento de concentración, pero es más pronunciado para BaA, BkFt, BghiP e IP.

En la figura VI.13 se presentan las concentraciones promedio de cada uno de los HAP analizados.

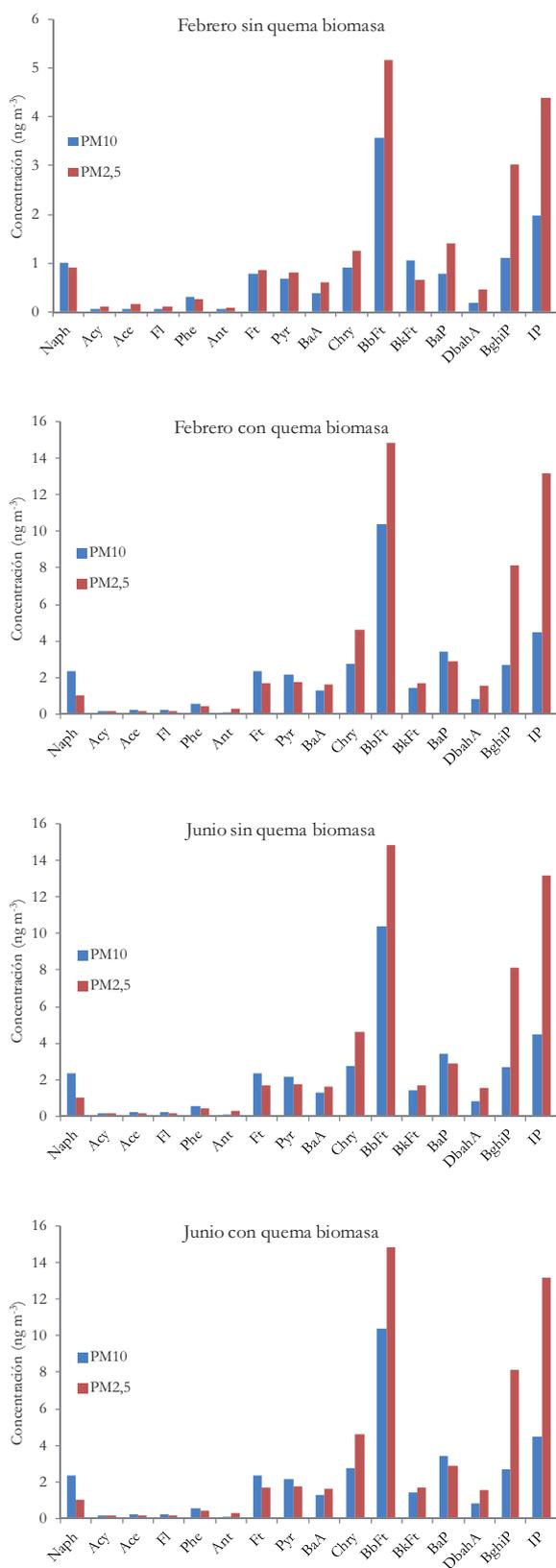


Figura VI.13. Concentración y distribución de los HAP

Existe gran número de publicaciones en las que se usan relaciones diagnóstico entre HAP como indicadores de posibles fuentes de emisión de los mismo. Las relaciones $(IP/IP+BghiP)$ y $Ft/(Ft+Pyr)$ son dos de las más usadas. Valores superiores a 0,55 para $IP/(IP+BghiP)$ son característicos de quema de maderas, rastrojos o carbón (Ding y cols., 2007; Gao y cols., 2011).

Los valores obtenidos para las relaciones características entre los HAP para diagnóstico de fuentes indican un origen claramente relacionado con la quema de biomasa ($IP/BghiP+IP = 0,61$; $Ft/(Ft+Pyr) = 0,51$ y $Phen/Phen+Ant = 0,75$).

En la figura VI.14 se representan los valores obtenidos para algunas de las relaciones de HAP comúnmente empleadas.

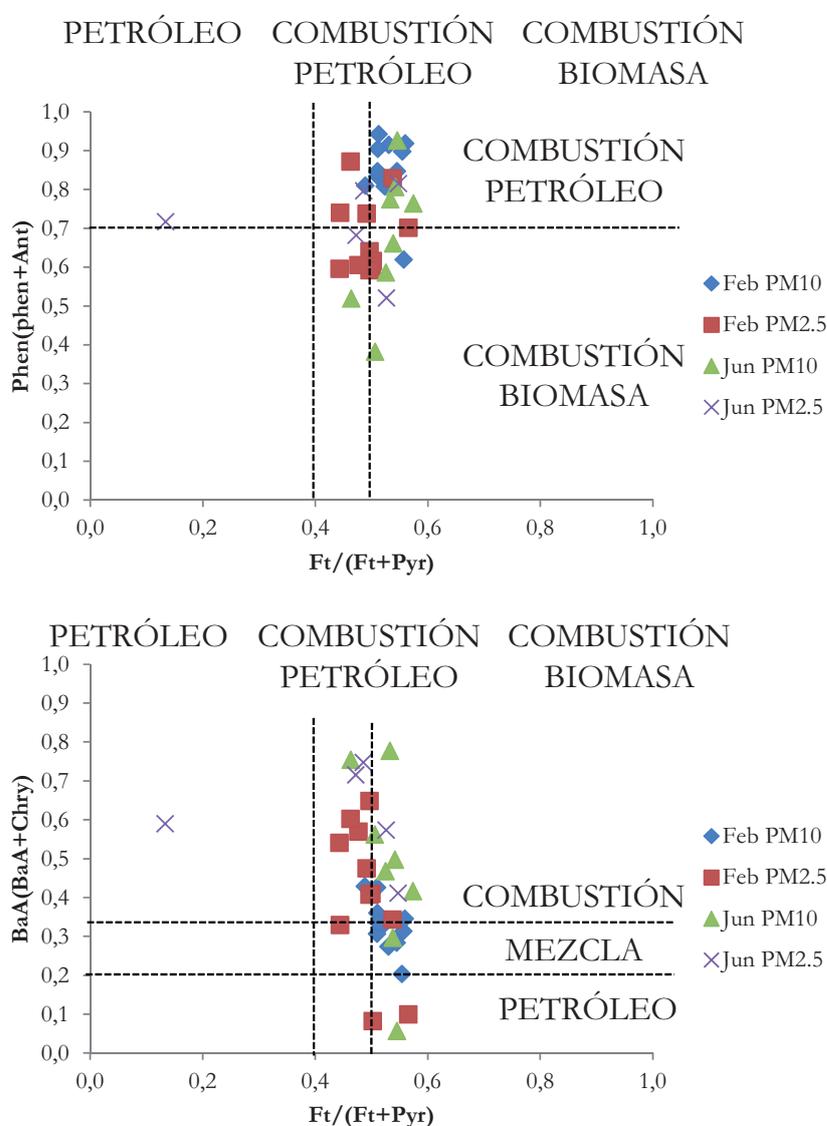


Figura VI.14. Relaciones características de HAP para muestras de quema de biomasa

Los niveles de n-alcanoles son similares en todas las muestras de “días de quema”, con concentraciones mayores que aquellas encontradas en las muestras de junio en los días que no se aprecian efectos de quema de biomasa. Estos compuestos presentan una clara predominancia de compuestos con un número de carbonos par en los compuestos más pesados de la serie homóloga, correspondientes a los aportes de ceras vegetales. Normalmente es el C₃₀-OH el compuesto mayoritario de la serie. Solamente en las muestras del mes de junio en donde no se producen fenómenos de quema de biomasa son mayoritarios los compuestos de bajo peso molecular (figura VI.15).

Tanto para PM₁₀ como para PM_{2,5} en todas las muestras se aprecia una clara predominancia de los n-alcanoles con un número átomos de carbono par, sobre todo en los compuestos mayores que el C₂₀-OH, lo que indica que el origen de estos compuestos es principalmente de origen natural. Los procesos de quema de biomasa durante el mes de junio elevan las concentraciones de n-alcanoles a niveles similares a los obtenidos para las muestras de febrero, mientras que en los días en los que no se produce quema de biomasa durante el mes de junio las concentraciones de este tipo de compuestos es muy baja.

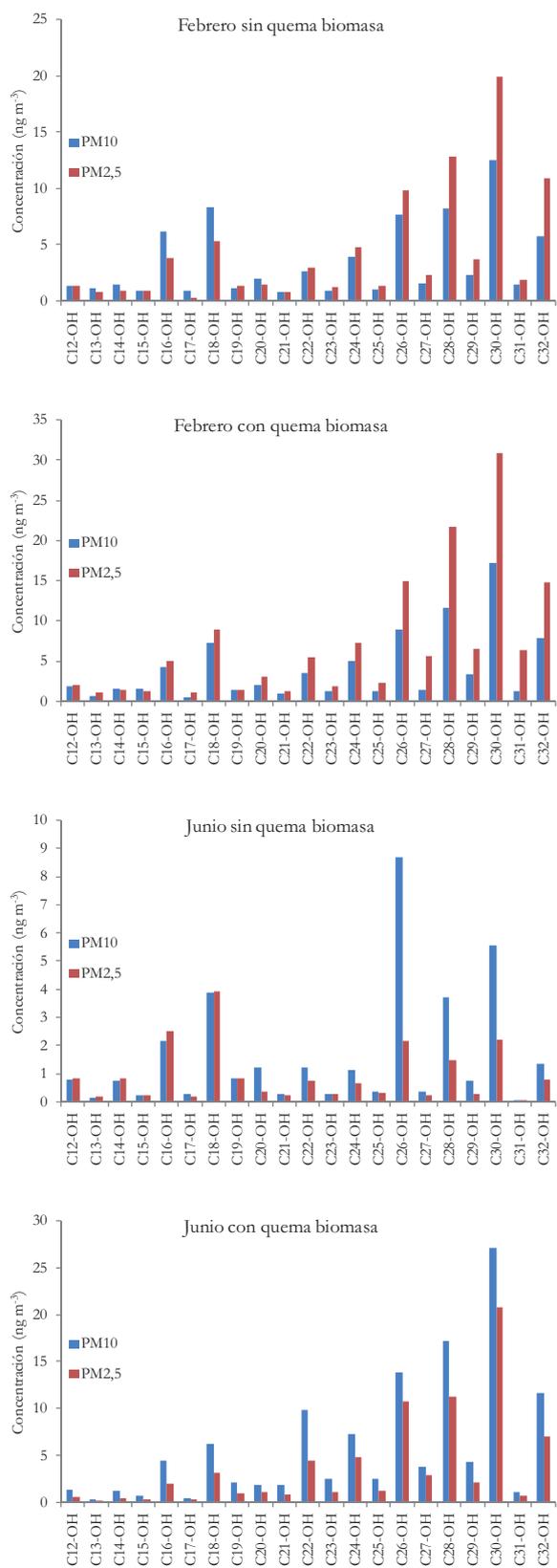


Figura VI.15. Concentración y distribución de los n-alkanoles

A continuación en la figura VI.16 se presenta la distribución y la concentración de los ácidos n-alcanoicos para los cuatro períodos seleccionados.

Para los cuatro grupos de muestra se aprecia una predominancia clara de los compuestos con número de carbonos par, sobre todo para los compuestos más pesados de la serie homóloga. Prácticamente la totalidad de los ácidos n-alcanoicos están asociados al $PM_{2,5}$, excepto para las muestras del 23 y 24 de junio en las que una mayor proporción de estos ácidos están asociados a la fracción de PM_{10} .

Los compuestos mayoritarios son $C_{16:0}$ y $C_{18:0}$ en el PM_{10} , excepto las muestras de “días de quema” de febrero en donde es $C_{24:0}$ el compuesto mayoritario. Algo similar ocurre con el $PM_{2,5}$, en donde las muestras de febrero presentan el $C_{24:0}$ como compuesto mayoritario, y durante junio el compuesto mayoritario es el $C_{16:0}$. Los ácidos n-alcanoicos de elevado peso molecular pueden asociarse a plantas superiores.

Como conclusión del estudio de las familias de compuestos podemos indicar que este comportamiento puede relacionarse con un aumento de las fuentes de emisión: la quema de residuos agrícolas, que solamente se permite durante los meses de invierno, junto con el efecto de la quema de maderas para el calentamiento de las viviendas en el entorno de la zona de muestreo; junto con la menor dispersión de contaminantes en la atmósfera debido a las bajas alturas de la capa de mezcla y la presencia frecuente de inversiones térmicas durante los meses de invierno en la zona hacen que la concentración de contaminantes sea mucho mayor durante el mes de febrero.

Como se ha venido comentando la combustión de biomasa afecta tanto a la concentración como a la distribución de todos los compuestos analizados. Sin embargo estos compuestos, a excepción de levoglucosano, galactosano, manosano y ácidos dehidroabiético, por si solos no tienen la capacidad de actuar como marcadores moleculares de estos procesos, puesto que existen otras muchas fuentes de emisión con las que se pueden relacionar. Sin embargo, el estudio de otros parámetros, como el CPI, o las relaciones entre alguno de los compuestos si puede dar una idea acerca del origen de los mismos.

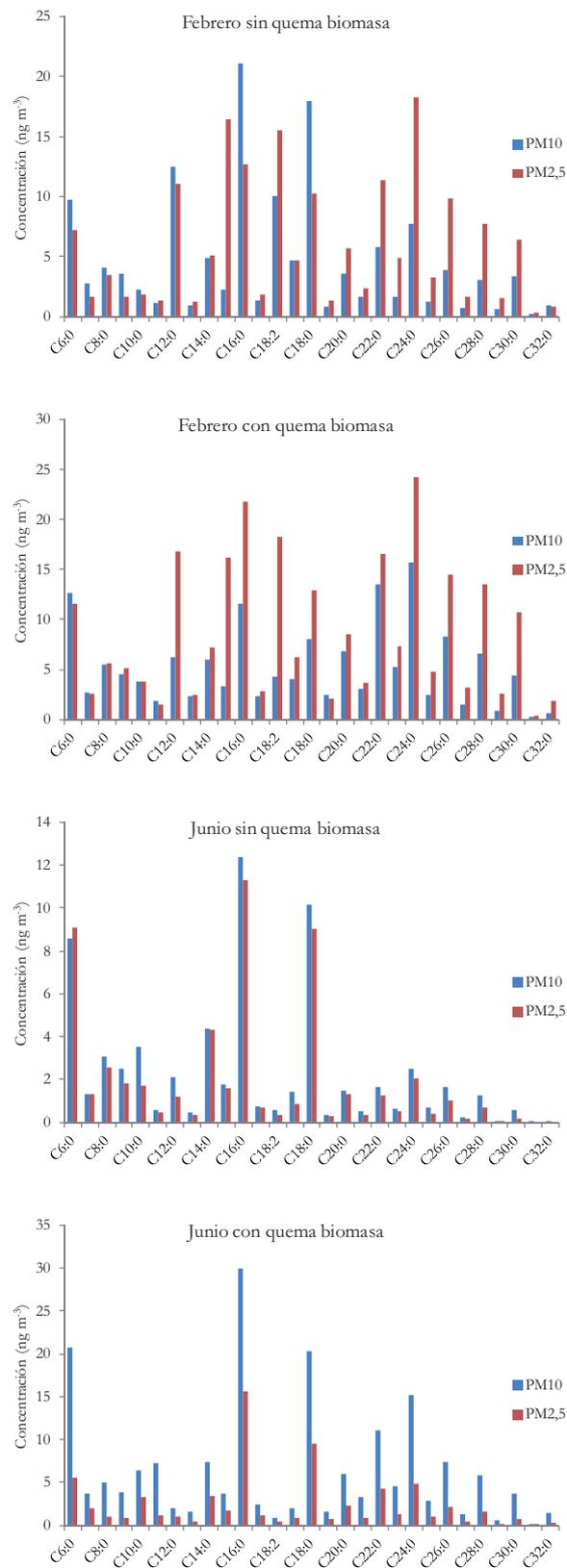


Figura VI.16. Concentración y distribución de los ácidos n-alcanoicos

RESUMEN DE TABLAS

<i>Tabla VI.1. Concentraciones (ng m⁻³) promedio de los n-alcános en PM₁₀.....</i>	<i>245</i>
<i>Tabla VI.2. Concentraciones (ng m⁻³) promedio de los HAP en PM₁₀.....</i>	<i>247</i>
<i>Tabla VI.3. Concentraciones (ng m⁻³) promedio de los n-alcános en PM₁₀.....</i>	<i>250</i>
<i>Tabla VI.4. Concentraciones (ng m⁻³) promedio de los ácidos n-alcánoicos en PM₁₀</i>	<i>252</i>
<i>Tabla VI.5. Calendario de muestreo para la caracterización de muestras afectadas por combustión de biomasa.....</i>	<i>255</i>

RESUMEN DE FIGURAS

<i>Figura VI.1. Localización de la estación de muestreo de El Arenosillo usado para la recogida de PM durante la campaña de muestreo del 2006.....</i>	<i>236</i>
<i>Figura VI.2. Evolución de las concentraciones de la suma de los n-alcanos, HAP, n-alcanoles y ácidos n-alcanoicos en PM10 durante la campaña de El Arenosillo 2006</i>	<i>238</i>
<i>Figura VI.3. Evolución de las concentraciones de los marcadores moleculares que quema de biomasa (Lev, Gal, Man, DHAA) en PM10 durante la campaña de El Arenosillo 2006.....</i>	<i>240</i>
<i>Figura VI.4. Localización de la estación de muestreo de El Saler</i>	<i>242</i>
<i>Figura VI.5. Concentración y distribución de los n-alcanos en el PM10.....</i>	<i>244</i>
<i>Figura VI.6. Concentración y distribución de los HAP en el PM10.....</i>	<i>246</i>
<i>Figura VI.7. Relaciones características de algunos HAP en El Saler.....</i>	<i>248</i>
<i>Figura VI.8. Concentración y distribución de los n-alcanoles en el PM10.....</i>	<i>249</i>
<i>Figura VI.9. Concentración y distribución de los ácidos n-alcanoicos en el PM10</i>	<i>251</i>
<i>Figura VI.10. Concentración de PM durante la campaña de A Coruña en 2008</i>	<i>256</i>
<i>Figura VI.11. Concentración de Lev, Gal y Man para PM10 y para PM2,5</i>	<i>258</i>
<i>Figura VI.12. Concentración y distribución de los n-alcanos.....</i>	<i>260</i>
<i>Figura VI.13. Concentración y distribución de los HAP.....</i>	<i>262</i>
<i>Figura VI.14. Relaciones características de HAP para muestras de quema de biomasa.....</i>	<i>263</i>
<i>Figura VI.15. Concentración y distribución de los n-alcanoles.....</i>	<i>265</i>
<i>Figura VI.16. Concentración y distribución de los ácidos n-alcanoicos.....</i>	<i>267</i>

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alastuey, A.; Querol, X.; Castillo, S.; Escudero, M.; Avila, A.; Cuevas, E.; Torres, C.; Romero, P.M.; Expósito, F.; García, O.; Díaz, J.P.; Dingenen, V.V.; Putaud, J.P. (2005). Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment*, 39, 4715-4728.
- Artiñano, B.; Querol, X.; Salvador, P.; Rodríguez, S.; Alonso, D.G.; Alastuey, A. (2001). Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmospheric Environment*, 35, S43-S53.
- Ding, X.; Wang, X.M.; Xie, Z.Q.; Xiang, C.H.; Mai, B.X.; Sun, L.G.; Zheng, M.; Sheng, G.Y.; Fu, J.M.; Pöschl, U. (2007). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification. *Atmospheric Environment*, 41, 2061-2072.
- Escudero, M.; Castillo, S.; Querol, X. Avila, A.; Alarcón, M.; Viana, M.M.; Alastuey, A.; Cuevas, E.; Rodríguez, S. (2005). Wet and dry african dust episodes over esatern Spain. *Journal of Geophysical Research*, 110, D18S08, doi: 10.1029/2004JD004731.
- Escudero, M.; Querol, X.; Avila, A.; Cuevas, E. (2007). Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 730-744.
- Fine, P.M.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. (2001). Chemical characterization of fine particulate emissions from th fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, 35, 2665-2675.
- Gangoiti, G.; Millán, M.M.; Salvador, R.; Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the Project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment*, 35, 6267-6276.
- Gao, B.; Yu, J.Z.; Li, S.X.; Ding, X.; He, Q.F.; Wang, X.M. (2011). Roadside and rooftop measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in urban Guangzhou: Evaluation of vehicular and regional combustion source contributions. *Atmospheric Environment*, 45, 7184-7191.
- He, L.Y.; Hu, M.; Huang, X.F.; Yu, B.D.; Zhang, Y.H.; Liu, D.Q. (2004). Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking. *Atmospheric Environment*, 38, 6557-6564.
- Hays, M.D.; Fine P.M.; Geron, C.D.; Kleeman, M.J.; Gullett, B.K. (2005). Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment*, 39, 6747-6764.
- Leithead, A.; Lia, S.; Joff, R.; Cheng, Y.; Brook, J. (2006). Levoglucosan and dehydroabietic acid: evidence of biomass burning impact on aerosols in the Lower Fraser Valley. *Atmospheric Environment*, 40, 2721-2734.
- Millán, M.; Salvador, R.; Mantilla, E.; Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, 102, 8811-8823.
- Oros, D.R.; Simoneit, B.R.T. (2001a). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, 16, 1513-1544.

- Oros, D.R.; Simoneit, B.R.T. (2001b). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, 16, 1545-1565.
- Pey, J.; Querol, X.; de la Rosa, J.; González-Castanedo, Y.; Alastuey, A.; Gangoiiti, G.; Sánchez de la Campa, A.; Alados-Arboledas, L.; Sorribas, M.; Pio, C.; Cachorro, V.; Piñeiro, M.; López-Mahía, P.; García-Gacio, D. (2008). Characterization of a long range transport pollution episode affecting PM in SW Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 1158-1171.
- Querol, X.; Alastuey, A.; Puigercus, A.; Mantilla, E.; Miro, J.V.; López-Soler, A.; Plana, F.; Artiñano, B. (1998). Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32, 1963-1978.
- Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, T.; Viana, M.M.; Castillo, S.; Pey, J.; Rodríguez, S.; Artiñano, B.; Salvador, P.; Sánchez, M.; García dos Santos, S.; Herce Garraleta, M.D.; Fernández-Patier, F.; Moreno-Grau, S.; Negral, L.; Minguillón, M.C.; Monfort, E.; Sanz, M.J.; Palomo-Marín, R.; Pinilla-Gil, E.; Cuevas, E.; de la Rosa, J.; Sánchez de la Campa, A. (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment*, 42, 3964-3979.
- Rinehart, L.R.; Fujita, E.M.; Chow, J.C.; Magliano, K.; Zielinska, B. (2006). Spatial distribution of PM_{2.5} associated organic compound in central California. *Atmospheric Environment*, 40, 290-303.
- Rodríguez, S.; Querol, X.; Alastuey, A.; Kallos, G.; Kakaliagou, O. (2001). Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2347.
- Rúa, A.; Hernández, E.; de las Parras, J.; Martín, I.; Gimeno, L. (1998). Sources of SO₄²⁻, NO_x and NO₃⁻ in the air of four spanish remote stations. *Journal of the air and waste management association*, 48, 838-845.
- Schauer, J.J.; Kleeman, M.J.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. (1999). Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology*, 33, 1566-1577.
- Schkolnik, G.; Falkovich, A.H.; Rudich, Y.; Maenhaut, W.; Artaxo, P. (2005). New analytical method for the determination of levoglucosan, polyhydroxy compounds and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples. *Environmental Science and Technology*, 39, 2744-2752.
- Simoneit, B.R.T. (1986). Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 23, 207-237.
- Simoneit, B.R.T.; Schauer, J.J.; Nolte, C.G.; Oros, D.R.; Elias, V.O.; Fraser, M.P.; Rogge, W.F.; Cass, G.R. (1999). Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 33, 173-182.
- Simoneit, B.R.T. (2002). Biomass burning- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17, 129-162.
- Viana, M.; López, J.M.; Querol, X.; Alastuey, A.; García-Gacio, D.; Blanco-Heras, G.; López-Mahía, P.; Piñeiro-Iglesias, M.; Sanz, M.J.; Sanz, F.; Chi, X.; Maenhaut, W. (2008). Tracers and impact of open burning of rice Straw residues on PM in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 42, 1941-1957.

- Ward, T.J.; Ward, T.J.; Hamilton Jr., R.F.; Dixon, R.W.; Paulsen, M.; Simpson, C.D. (2006). Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: results from the 2003 Montana wildfire season. *Atmospheric Environment*, 40, 7005-7017.
- Yang, H.H.; Tsai, C.H.; Chao, M.R.; Su, Y.L.; Chien, S.M. (2006). Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmospheric Environment*, 40, 1266-1274.

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

En la presente memoria se han desarrollado diversos métodos de análisis para la determinación de los principales compuestos orgánicos presentes en el particulado atmosférico, optimizando cada una de las etapas del proceso analítico, tanto las etapas de preparación de muestra como en la etapa de determinación cromatográfica. A continuación se resumen las conclusiones más relevantes extraídas del trabajo realizado:

1. Se ha desarrollado un método de análisis de los principales constituyentes orgánicos del particulado atmosférico que consiste en la extracción de muestras aplicando energía de microondas; con un posterior fraccionamiento del extracto obtenido para conseguir la separación de n-alcános, HAP, n-alcánóles y ácidos n-alcánóicos en cuatro extractos diferentes para su posterior determinación por GC-FID (n-alcános, n-alcánóles y ácidos n-alcánóicos) y por HPLC (HAP). Los métodos han demostrado ser adecuados para el análisis de muestras reales, tanto de PM_{10} , como de $PM_{2,5}$; presentan buenas recuperaciones analíticas para todos los compuestos, buena reproducibilidad, con unos límites de detección y cuantificación suficientemente bajos.
2. Se han comparado diferentes métodos de determinación para los compuestos de mayor polaridad (n-alcánóles y ácidos n-alcánóicos), discutiendo en cada caso la conveniencia o no de la utilización de la derivatización para la cuantificación de estos compuestos.
3. Para el análisis de muestras de la calidad del aire del entorno de A Coruña se ha seleccionado el método de determinación cromatográfica directa de los n-alcánóles y de los ácidos n-alcánóicos, sin recurrir a ningún proceso de derivatización, pues a pesar de ser aplicable a un menor número de compuestos es un método menos laborioso para el analista, en el que la manipulación de la muestra y por consiguiente, la variabilidad de los resultados es menor.
4. El estudio de la serie de muestras recogidas en el entorno de A Coruña, muestra valores superiores tanto de PM_{10} , como de $PM_{2,5}$, como de BaP a los que propone la directiva 2008/50/CE para el 2010 tanto en el entorno urbano como en el entorno industrial. El estudio de la distribución granulométrica de los compuestos orgánicos muestra que prácticamente la totalidad de n-alcános y HAP están asociadas principalmente con el $PM_{2,5}$. Por otra parte los n-alcánóles y los ácidos n-alcánóicos, principalmente en la zona industrial muestran que aproximadamente un 50% de estos compuestos están asociados a partículas de $PM_{2,5-10}$. El estudio de la distribución y concentraciones tanto de los n-alcános como de los HAP muestran que principalmente su origen se debe a procesos de combustión de derivados del petróleo.

Por otra parte los n-alcoholes y los ácidos n-alcanoicos presentan un origen mayoritariamente biogénico.

5. La utilización de datos climatológicos, así como modelos de predicción meteorológica son herramientas claves para la comprensión de la variabilidad de contaminantes atmosféricos, puesto que su variabilidad dependen en gran medida de estas variables. Además, el empleo de herramientas estadísticas básicas como el Análisis de Componentes Principales es de gran ayuda para agrupar especies cuya varianza es similar y por lo tanto se pueden atribuir a orígenes comunes.
6. Para poder llevar a cabo la caracterización ciertos marcadores moleculares de fuentes específicas de contaminación, cuya polaridad es diferente para cada uno de ellos resulta complicado hacerlo con una etapa de fraccionamiento de muestra. La utilización del GC-MS para la determinación permite la cuantificación aproximadamente 100 compuestos de diferentes polaridades. Este procedimiento permite reducir la manipulación de la muestra por parte del analista aunque implique la derivatización de los compuestos de mayor polaridad para hacer posible la determinación conjunta de todos los compuestos.
7. Los límites de detección y cuantificación son similares para n-alcanos, n-alcoholes y ácidos n-alcanoicos con los métodos propuestos por GC-FID y GC-MS. Para los HAP son significativamente superiores empleando la determinación por GC-MS, pero suficientemente bajos para permitir la cuantificación de todos los compuestos en las concentraciones normales en el particulado atmosférico, incluso en zonas de fondo regional. La precisión intermedia de los diferentes métodos también son satisfactorias. El rango lineal para todos los compuestos, superior a dos órdenes de magnitud, permite que los métodos sean aplicables a muestras de rangos de concentración muy diferentes.
8. Esta metodología se ha aplicado con éxito a un gran número de muestras, tanto de PM₁₀ como de PM_{2,5}, de diferentes áreas geográficas de España, entre las que se encuentran A Coruña, El Saler (Valencia) y El Arenosillo (Huelva).
9. Se ha realizado un ejercicio interlaboratorio para la determinación de uno de los marcadores moleculares procedentes de la quema de biomasa (levoglucosano) con resultados satisfactorios, ratificando la buena precisión y exactitud del método de análisis.