

Estudio Anual de la Composición Orgánica del PM2.5 en Chapinería

O. Pindado
R. M^a. Pérez
S. García



Estudio Anual de la
Composición Orgánica del
PM2.5 en Chapinería

O. Pindado
R. M^a. Pérez
S. García

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -26385-2011

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 721-13-020-3

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

AEROSOLS; SAMPLING; RURAL AREAS ; ALCOHOLS; CHROMATOGRAPHY;
ORGANIC COMPOUNDS; ATMOSPHERIC CHEMISTRY; POLLUTANTS

Estudio Anual de la Composición Orgánica del PM2.5 en Chapinería

Pindado, O.; Pérez, R. M^a.; García, S.

117 pp. 26 fig. 76 refs.

Resumen:

Se presenta el estudio anual de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en una zona rural de Madrid. Se han identificado y cuantificado alrededor de 90 compuestos orgánicos, entre hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y especies polares como alcoholes y ácidos presentes en la fracción PM2.5. Estos compuestos se encontraban en concentraciones comprendidas entre los $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ y $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Se ha estudiado su variabilidad estacional y se ha comparado con los resultados publicados en otras zonas.

Annual Study of the PM2.5 Organic Composition in Chapinería

Pindado, O.; Pérez, R. M^a.; García, S.

117 pp. 26 fig. 76 refs.

Abstract:

The annual study of organic fraction of atmospheric aerosol in a rural area of Madrid is shown. Almost 90 organic compounds, among them aliphatic hydrocarbons, PAH and polar species such as alcohols and acids have been identified and quantified in PM2.5 fraction. Compounds concentration ranged between $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. The seasonal variability and also a comparison to others studies have been studied

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Fracción orgánica del aerosol atmosférico.....	1
1.1.1. Compuestos alifáticos.....	2
Tabla 2: Valores de CPI en función de la fuente de emisión.....	6
1.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	9
1.1.3. Alcoholes.....	16
del levoglucosan.....	19
1.1.4. Ácidos carboxílicos.....	19
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
2.1. Materiales y Reactivos.....	27
2.1.1. Material de muestreo.....	27
2.1.2. Equipos cromatográficos.....	27
2.1.2.1. Cromatografía de gases.....	27
2.1.2.2. Cromatografía de líquidos.....	28
2.1.3. Equipos auxiliares.....	28
2.1.4. Programas informáticos.....	29
2.1.5. Patrones, reactivos y disolventes.....	29
2.1.6. Material volumétrico.....	30
2.1.7. Material no específico.....	31
2.2. Muestreo.....	31
2.4.1 Definición del plan de muestreo.....	31
2.3. Tratamiento de las muestras.....	35
2.3.1. Procedimiento de extracción.....	35
2.3.2. Fraccionamiento y purificación o “clean-up” de los extractos.....	37
2.3.3. Etapa de derivatización.....	39
2.4. Análisis cromatográfico.....	40
2.4.1. Cromatografía de gases.....	40
2.4.1.1. Condiciones de operación del GC/MS.....	40
2.4.1.2. Calibrados.....	41
2.4.2. Cromatografía de líquidos.....	44
2.6.2.1. Condiciones de operación HPLC.....	44
2.6.2.2. Calibrados.....	44
3. RESULTADOS.....	46
3.1.1. Análisis de correlaciones.....	48
3.1.2. Comparación con otras zonas.....	49
3.1.3. Variación del PM2.5 en función del día muestreado.....	50
3.2. Estudio de la fracción orgánica.....	52
3.2.1. Compuestos alifáticos.....	52
3.2.2. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.....	56
3.2.3. Compuestos alcohólicos.....	59
3.2.4. Compuestos ácidos.....	63
3.2.5. Variación estacional y semanal de la fracción orgánica.....	67
3.2.6. Comparación con otras zonas.....	82
4. CONCLUSIONES.....	87
4.1. Hidrocarburos alifáticos.....	88
4.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	89
4.3. Compuestos alcohólicos.....	89

4.4. Compuestos ácidos	90
ANEXOS	95

1. INTRODUCCIÓN.

El material particulado puede cambiar de tamaño y composición. Debido a varios mecanismos de formación y crecimiento de partículas. Si a estos mecanismos se añaden los procesos de deposición y la diversidad de fuentes existentes, la variabilidad en la composición del aerosol atmosférico en la troposfera es muy amplia.

La composición del material particulado se divide en dos grupos principales, la fracción inorgánica y la fracción orgánica. Los principales componentes inorgánicos del material particulado son las sales inorgánicas solubles en agua, carbón elemental, metales, NO_3^- , SO_4^{2-} y polvo mineral. Los compuestos orgánicos presentes en el material particulado son hidrocarburos alifáticos (alcanos y alquenos), hidrocarburos aromáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos, ácidos dicarboxílicos, nitratos, ésteres, fenoles, dioxinas y ftalatos ⁽¹⁻⁵⁾.

La proporción de la fracción orgánica varía en función del aerosol atmosférico, representando el 20 % de la masa total en las zonas más remotas de aerosol marino y alcanzando el 90 % de la masa total en las zonas boscosas ^(3, 5-8).

Debido al gran número de especies que forman parte de la fracción orgánica del aerosol atmosférico y a las dificultades analíticas que conlleva su estudio, únicamente se conoce la composición de una parte de la fracción orgánica del aerosol. Algunos autores han estimado que se conoce solamente el 20 % de la totalidad de la fracción orgánica ^(7, 9).

1.1. Fracción orgánica del aerosol atmosférico.

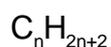
Entre las familias de compuestos orgánicos que pueden formar parte de la fracción orgánica del aerosol atmosférico se encuentran los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos, ésteres, quinonas, ftalatos y dioxinas entre otros. Sin embargo, no todos estos compuestos están en la misma proporción. Los más abundantes son ácidos e hidrocarburos alifáticos, pero no por ello son los más importantes, ya que otras

especies como los PAH son muy estudiadas debido a las propiedades nocivas que tienen para el medio ambiente y el ser humano.

1.1.1. Compuestos alifáticos.

Los compuestos alifáticos, más concretamente los *n*-alcanos, son uno de los principales constituyentes de la fracción orgánica del aerosol atmosférico. El interés en analizar estos compuestos, se debe a que se emplean como trazadores de la contaminación producida por los derivados del petróleo.

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:



Donde *n* es el número de átomos de carbono, pudiendo variar entre 1 y decenas de átomos de carbono.

Las propiedades químicas de estos compuestos se caracterizan por su elevada estabilidad, ya que son compuestos muy inertes. A diferencia de otros hidrocarburos como los clorados o los PAHs, los *n*-alcanos se caracterizan por su baja toxicidad y persistencia en la biota. Dentro de la familia de *n*-alcanos, no se han descrito propiedades mutagénicas o cancerígenas para el ser humano, ni tampoco ningún tipo de toxicidad, únicamente la inhalación de elevadas concentraciones de alcanos puede producir efectos anestésicos.

Los *n*-alcanos son productos naturales que se encuentran muy diseminados en la Tierra. La presencia de estos compuestos en la atmósfera está estrechamente relacionada con la quema de combustibles fósiles (origen antropogénico) y por las emisiones producidas por la vegetación (emisiones biogénicas). Algunos autores han englobado las principales fuentes de los *n*-alcanos en dos grupos; las fuentes antropogénicas incluyen la combustión incompleta de combustibles fósiles (gasolina, diesel, carbón), la quema de madera y el empleo de lubricantes, mientras que las ceras emitidas por las plantas, la suspensión directa de polen, microorganismos e insectos, son las principales fuentes biogénicas ^(10, 11).

La presencia de algunos hidrocarburos alifáticos ramificados, como es el caso del Fitano y Pristano, es un indicador del aporte antropogénico al aerosol atmosférico, ya que estos compuestos (Figura 1) son productos obtenidos en la quema de combustibles fósiles.

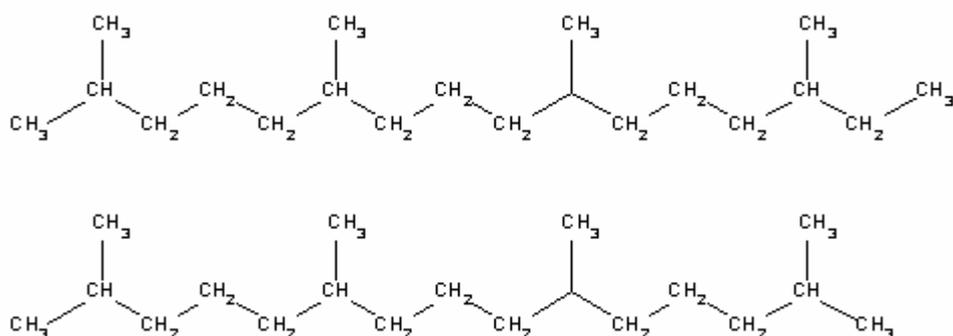


Figura 1: Estructura del pristano (arriba) y fitano (abajo).

Algunos autores han señalado que un aumento de la velocidad del viento produce una mayor abrasión en las plantas, lo que produce un aumento de *n*-alcanos de origen biogénico ^(12, 13). Otros autores han relacionado los episodios de lluvia con la baja concentración de partículas, debido al proceso de limpieza que sufre la atmósfera ^(2, 14).

Debido al interés que presentan estos compuestos, se han realizado numerosos estudios sobre los *n*-alcanos presentes en el material particulado del aerosol atmosférico. Algunos de los últimos trabajos que se han publicado sobre los hidrocarburos alifáticos se han recogido en la Tabla 1.

Tabla 1: Recopilación de los estudios publicados sobre *n*-alcanos presentes en aerosoles atmosféricos.

Zona de muestreo	Época de muestreo	Matriz	Compuestos	Técnica análisis	Referencia
Giesta (Portugal)	Agosto 97	PM10 rural	C ₁₃ -C ₃₈	GC/MS	(15)
Atenas (Grecia)	Julio 00	TSP urbano rural	C ₁₄ -C ₃₃	GC/MS	(16)
Santiago & Temuco (Chile)	Agosto a octubre 98	PM2.5 urbano	C ₁₄ -C ₃₅	GC/MS	(17)
Big Bend Park (EEUU)	Julio a octubre 99	PM2.5 rural	Alcanos	GC/MS	(18)
Guangzhou (China)	Abril a junio 01	PM10 urbano	C ₁₂ -C ₃₅	GC/MS	(14, 19)
Prato (Italia)	Mayo 00 a enero 01	PM10 industrial	C ₁₃ -C ₃₄	GC/MS	(20)
Cuenca río Eordes (Grecia)	Enero a octubre 01	TSP industrial	C ₁₅ -C ₃₅	GC/MS	(2)
Guangzhou (China)	Enero 02	PM10 urbano rural	C ₁₅ -C ₃₅	GC/MS	(6)
Nanjing (China)	Febrero septiembre 01	PM2.5 urbano	C ₁₆ -C ₃₆	GC/MS	(21)
Kaohsiung (Taiwán)	Junio 00 a julio 01	PM1 PM10 urbano	C ₁₉ -C ₃₃	GC/FID	(22)
Qingdao (China)	Junio 01 a mayo 02	PM2.5 tormenta rural	C ₁₄ -C ₃₆	GC/MSD	(12, 23)
Portugal Francia Alemania Austria y Hungría	Julio 02 a Septiembre 03	PM2.5 montaña marino y rural	C ₁₃ -C ₃₄	GC/MS	(24)
Auckland (Nueva Zelanda)	Enero febrero junio julio 01	PM10 suburbano	C ₁₅ -C ₃₁	GC/MS	(25)
Lower Fraser Valley (Canadá)	Agosto 01	PM2.5 rural urbano	C ₁₄ -C ₃₃	GC/FID & GC/MS	(26)
Beijing (China)	Agosto 01 a julio 02	PM2.5 urbano	C ₁₆ -C ₃₅	GC/MS	(27)
Philadelphia	Enero abril agosto octubre 00	PM2.5 urbano	C ₂₅ -C ₃₂	GC/ITMS	(28)
Beijing (China)	Verano otoño invierno 02-03	PM2.5 urbano	C ₁₄ -C ₃₆	GC/MS	(29)
Beijing (China)	Julio noviembre 02	PM2.5 urbano	C ₁₄ -C ₃₆	GC/MS	(30)
Goldlauter (Alemania)	Octubre 02	PM10, 2.5, 1 rural	C ₂₀ -C ₃₁	GC/MS	(31)
Nueva Zelanda	Junio a agosto 83	Aerosol marino	C ₁₇ -C ₄₀	GC/FID	(32)
Univers. de Malaya (Malasia)	Septiembre 97	TSP quema biomasa	C ₂₀ -C ₃₆	GC/MS	(33)
Birmingham (UK)	Agosto 99 a agosto 00	TSP urbano	C ₁₆ -C ₃₄	GC/MS	(34)
Campos Goytacazes (Brasil)	Diciembre 96 a noviembre 97	TSP urbano	C ₁₇ -C ₃₃	GC & GC/MS	(35)
Taipei (Taiwán)	Septiembre 97 a febrero 98	PM2.5 urbano	C ₁₇ -C ₃₆	GC/FID & GC/MS	(36)
Alabama Georgia Mississippi Florida (EEUU)	Abril julio octubre 99 enero 2000	PM2.5 urbano suburbano rural	C ₂₄ -C ₃₃	GC/MS	(37)
Houston (EEUU)	Marzo 97 a marzo 98	PM2.5 industrial rural	C ₆ -C ₃₃	GC/MS	(38)
Miami (EEUU)	Junio 94 a marzo 95	TSP deposición	C ₁₈ -C ₃₅	GC/MS	(39)

Todos los trabajos recogidos en la Tabla 1 se caracterizan por identificar un elevado número de compuestos alifáticos en distintas fracciones de material particulado, recogiendo muestras en diferentes lugares y periodos del año. Es destacable el elevado número de trabajos realizados en China, debido al importante problema de contaminación que tienen sus ciudades. Por otro lado, dentro de la amplia búsqueda bibliográfica realizada en esta Memoria, son pocos los trabajos publicados en España con características similares. Uno de ellos es el publicado por Méndez y colaboradores en el año 1993⁽⁴⁰⁾ sobre la contaminación producida en Madrid por hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Muchos de los trabajos se han centrado en estudiar compuestos alifáticos recogidos en zonas urbanas, realizándose muestreos en periodos de tiempo relativamente cortos. Esto ha imposibilitado evaluar como varía la concentración a lo largo del año, o conocer los aportes de las diferentes fuentes de compuestos alifáticos. El número de trabajos que han realizado estudios anuales en zonas poco contaminadas, como son las zonas rurales, son escasos, a pesar de ser la contribución biogénica una de las principales fuentes de alcanos en el material particulado. Por lo tanto, un estudio como el que se presenta, amplía el conocimiento de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en zonas rurales.

Se han empleado distintos tipos de parámetros y relaciones para intentar identificar las fuentes del material particulado. Uno de los primeros autores que emplearon y definieron estos parámetros fue Simoneit⁽⁴¹⁻⁴⁷⁾.

El Índice de Preferencia de Carbono, conocido por su acrónimo en inglés CPI, es un parámetro que se ha definido como la relación que existe entre la concentración de *n*-alcanos con número impar de carbono y los *n*-alcanos con número par de carbonos. La ecuación matemática para calcularlo es:

$$\text{CPI} = \left(\frac{\sum_{11 \leq i \leq 35} \text{Alcanos 'impares'}}{\sum_{12 \leq i \leq 34} \text{Alcanos 'pares'}} \right) \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Este parámetro representa una medida muy precisa de los compuestos sintetizados biológicamente. Se ha observado un predominio de los *n*-alcanos con número impar de carbono frente a los *n*-alcanos con número par de carbono en algunos materiales biológicos, como es el caso de la cera superficial de las hojas de los árboles, y se debe a la presencia de una enzima específica que regula los procesos biosintéticos que producen los componentes de la planta con estructuras discontinuas ⁽⁴⁷⁾. Así, las emisiones biogénicas se caracterizan por emitir, predominantemente compuestos con número impar de átomos de carbono, fundamentalmente los de 29 y 31 átomos, llegándose a detectar compuestos con 40 átomos de carbono. Sin embargo para las emisiones antropogénicas como pueden ser las emisiones producidas por la quema de combustibles fósiles, se emiten de forma equivalente tanto compuestos pares como impares. Los estudios realizados por Simoneit ⁽⁴¹⁻⁴⁷⁾ establecieron los valores del CPI en función de diferentes tipos de fuentes de emisión de alcanos (Tabla 2).

Tabla 2: Valores de CPI en función de la fuente de emisión.

Valor CPI	Fuente asignada
6 - 30	Cera de las plantas
10	Incendios forestales
1.2 - 5	Incendios
0.93 – 1.20	Motores de vehículos diesel o gasolina
0.96 – 1.01	Derivados del petróleo: crudo, aceites o combustible diesel

De manera más general y a partir de los datos anteriormente enumerados, se estableció que los valores de CPI superiores a 3 indican que los *n*-alcanos medidos provienen principalmente de fuentes biogénicas, mientras que valores de CPI próximos a la unidad implica que los *n*-alcanos identificados derivan de los productos del petróleo o de la combustión incompleta de éstos, es decir, de fuentes antropogénicas.

Algunos estudios más recientes, han calculado distintos tipos de CPI en función de la serie de *n*-alcanos estudiados ^(6, 7, 15, 19, 48). Si se calcula el CPI en la serie que va desde el alcano de 10 átomos de carbono al de 25 átomos de carbono, se

estudia el aporte de las bacterias y algas, mientras que si se estudia la serie comprendida entre el alcano de 25 átomos de carbono y el alcano de 34 átomos de carbono, se obtiene el aporte de las ceras de las plantas.

De forma más cuantitativa, se puede calcular la contribución de la cera de las hojas con el parámetro $WaxC_n$. Este parámetro nos da la concentración de alcano que procede de la cera de las hojas.

$$WaxC_n = [C_n] - \frac{([C_{n-1}] + [C_{n+1}])}{2} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Mientras que el tanto por ciento de n -alcanos procedente de la cera de las hojas se calcula con la siguiente expresión:

$$\%WNA = \left(\frac{\sum WNAC_n}{\sum NA} \right) \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Siendo NA la concentración total de n -alcanos.

Este parámetro ha sido evaluado en los diferentes trabajos que estudian los hidrocarburos alifáticos presentes en el aerosol atmosférico ^(6, 11, 12, 16, 17, 20, 24, 27, 30, 33, 36).

La mezcla de compuestos sin resolver, cuyo acrónimo en inglés es UCM, aparece en todos los cromatogramas de la serie de hidrocarburos alifáticos como una pequeña joroba o "hump", que hace aumentar la línea base del cromatograma. Está compuesta por hidrocarburos alifáticos ramificados y cíclicos que no se han resuelto. La presencia de UCM es característica de las fuentes antropogénicas, ya que estos compuestos se generan principalmente durante la combustión incompleta de los combustibles fósiles ⁽³⁰⁾.

La forma de cuantificar la UCM, en el caso de trabajar con un detector de espectrometría de masas, consiste en medir el área total obtenida en el cromatograma de iones totales. Este parámetro es usado como una medida

aproximada del nivel de contaminación producida por los residuos de petróleo ^(2, 3, 7, 14, 15, 19, 20, 24, 27, 35, 39, 48)

La relación $U:R$, definida como la mezcla de los hidrocarburos alifáticos sin resolver frente a los hidrocarburos alifáticos resueltos, se emplea como un indicador de la contribución antropogénica al aerosol atmosférico. Valores comprendidos entre 2.3 – 3.9 se corresponden con la quema de madera o carbón, mientras que los valores superiores a 4 se identifican con emisiones producidas por los vehículos a motor ^(14, 19, 30). El estudio realizado por Almeida Azevedo y colaboradores ⁽³⁵⁾, estableció los valores de $U:R$ en función del área de muestreo. Así, valores comprendidos entre 0.2 – 4 corresponden con una zona rural, valores comprendidos entre 0.9 – 25 a una zona urbana, mientras que los valores comprendidos entre 1.4 – 3.4 se corresponde con una zona mixta.

La identificación del C_{max} , entendiéndose como el alcano que presenta una concentración más elevada, proporciona información adecuada para evaluar la extensión de los aportes antropogénicos y biogénicos al aerosol atmosférico. Valores de C_{max} superiores al alcano de 27 átomos de carbono, supone un aporte principalmente biogénico al aerosol atmosférico, valores de C_{max} inferiores al alcano de 23 átomos de carbono sugieren un aporte principalmente de los derivados del petróleo, mientras que los valores intermedios de C_{max} presentan al aerosol atmosférico con un origen mixto ^(11, 14, 35).

El parámetro ACL "Average Chain Length", definido como la longitud media de la cadena de los alcanos detectados, proporciona una información muy similar al C_{max} , pero es menos empleado debido a que es más complicado de calcular. La expresión matemática es ⁽²⁾:

$$ACL = \left(\frac{23[C_{23}] + 24[C_{24}] + \dots + 35[C_{35}]}{[C_{23}] + [C_{24}] + \dots + [C_{35}]} \right) \quad \text{(Ecuación 4)}$$

1.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son una de las familias de compuestos que más se han estudiado en el aerosol atmosférico, debido a las propiedades mutagénicas y cancerígenas que presentan algunos de sus isómeros. Los PAHs están diseminados por todo el medio ambiente, teniendo su origen en la combustión incompleta de materia orgánica, tanto de origen natural como antropogénica, habiéndose aumentado considerablemente las emisiones antropogénicas durante los dos últimos siglos.

Se entiende por hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), la familia de compuestos formados por la condensación de dos o más anillos aromáticos de seis átomos de carbono con la generación de estructuras muy diversas. Todos los congéneres presentan características comunes como su baja solubilidad en agua y elevada solubilidad en disolventes orgánicos.

Los PAHs pueden clasificarse de diferentes formas, siendo las más comunes la clasificación en función de las propiedades de los electrones de los anillos monocíclicos o en función de los anillos aromáticos fusionados. Para nombrar los PAHs, suelen emplearse nombres comunes, que no reflejan las propiedades y la estructura del compuesto. En la Figura 2 se presenta la estructura de los 16 PAHs que la US-EPA incluye en su lista de contaminantes prioritarios.

Los PAHs son sólidos cristalinos, con elevados puntos de fusión y bajas presiones de vapor. Poseen carácter neutro, apolar y una gran estabilidad, que aumenta con el número de anillos y el grado de insaturación. También presentan una gran afinidad por adsorberse en superficies, asociándose al material particulado.

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos, hacen que puedan encontrarse en fase gaseosa o adsorbidos en las partículas en función de la temperatura, el peso molecular y la concentración. Normalmente los de menor peso molecular están enriqueciendo la fracción gaseosa del aerosol, mientras que los de 5 ó 6 anillos están totalmente adsorbidos en las partículas. Se han llegado a detectar

más de 100 PAHs en el material particulado atmosférico ^(49, 50) o en emisiones de calefacción de carbón ⁽⁵¹⁾, llegándose a detectar más de 200 especies en humo de tabaco ⁽⁴⁹⁾.

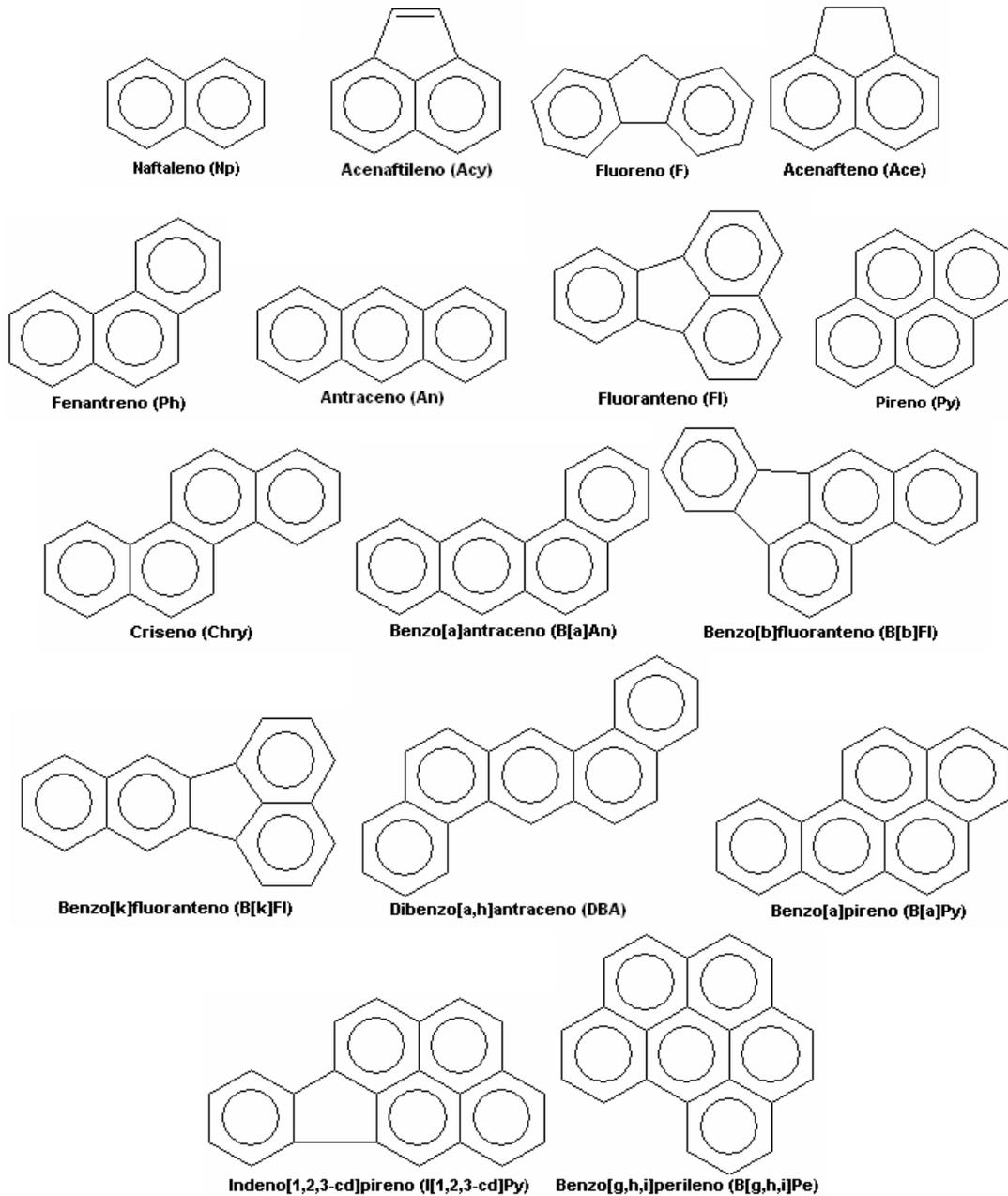


Figura 2: PAHs que la US-EPA incluye en la lista de contaminantes prioritarios.

Debido a su naturaleza lipofílica, los PAHs tienden a acumularse en los sedimentos y en la materia orgánica, pudiendo permanecer largos periodos de tiempo. Además, su gran estabilidad hace que sean degradados lentamente y terminen acumulándose en plantas, peces e invertebrados, pudiéndose incorporar a

la cadena alimentaria. Únicamente en presencia de luz y oxígeno se produce una rápida fotooxidación de estos compuestos cuando están en disolución. La biodisponibilidad de estos compuestos hace que puedan incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o absorción dérmica.

Una de las características más significativas para esta familia de compuestos, es el carácter mutagénico y cancerígeno que tienen algunos de sus isómeros. Se ha demostrado que la exposición prolongada a estos compuestos está relacionada con la formación de tumores cancerígenos. En la Tabla 3 se indica el poder cancerígeno relativo de los PAHs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la EPA.

Tabla 3: Poder cancerígeno de los PAHs.

PAHs	Poder cancerígeno relativo	Poder cancerígeno relativo a humanos
An	Desconocido	Inclasificable como cancerígenos
Ace	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos
Acy	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos
BaAn	Débil	Probablemente cancerígeno
BbFl	Moderado	Posible actividad cancerígena
BkFl	Inactivo	Posible actividad cancerígena
BaP	Activo	Probablemente cancerígeno
BghiPe	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos
Chr	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos
DBA	Activo	Probablemente cancerígeno
F	Desconocido	Inclasificable como cancerígenos
Fl	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos
InP	Débil	Posible actividad cancerígena
Np	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos
Ph	Desconocido	Inclasificable como cancerígenos
Py	Inactivo	Inclasificable como cancerígenos

Como se puede observar en esta tabla, la actividad cancerígena depende de la estructura, siendo más importante para las moléculas de 4, 5 ó 6 anillos que para las pequeñas de 2, 3 anillos y las mayores de 7 anillos. Además, las estructuras angulares tienen una actividad cancerígena mayor que las especies con estructura lineal y más condensada.

Como se mencionó anteriormente, los PAH se forman por la combustión incompleta de materia orgánica. El mecanismo más importante es la pirólisis de los

hidrocarburos. La zona más caliente de la llama se encuentra entre 500 y 800 °C, y los hidrocarburos que se encuentran en la zona reductora pueden ser atacados por radicales libres, formándose moléculas aromáticas que condensan en las zonas más frías de la llama.

Las fuentes de PAHs en la atmósfera pueden ser tanto de origen biogénico como antropogénico. Como fuentes naturales destacan los fuegos naturales en los que se quema materia orgánica, los yacimientos de petróleo y el carbón. En cuanto a las fuentes antropogénicas, pueden citarse la combustión de carbón en centrales térmicas, el humo producido por los automóviles, la quema de combustibles (gas natural, gasóleo) para calefacción, la quema de material orgánico relacionado con la agricultura, las plantas de producción de asfalto, la incineración de residuos sólidos urbanos y otras fuentes más puntuales, como el humo del tabaco y la comida muy quemada o cocinada a la brasa.

Otro hidrocarburo aromático policíclico que está presente en el aerosol atmosférico es el reteno. La importancia de su identificación se debe a que su presencia en el aire es un indicativo de los fuegos forestales, ya que es un producto principal de la pirólisis de las coníferas. El reteno (Figura 3) se emplea como marcador de la madera quemada.

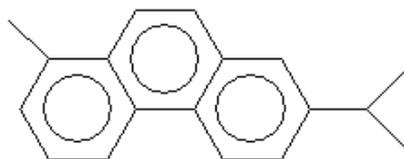


Figura 3: Estructura del reteno.

Algunos de los últimos trabajos que han estudiado los PAHs en el material particulado del aerosol atmosférico, la mayoría de ellos en zonas urbanas, están recogidos en la Tabla 4. De este modo, los niveles de PAHs generados por el tráfico están ampliamente estudiados, pero no así, en zonas más remotas o rurales, donde la influencia del tráfico es mucho menor. En estas zonas, los PAHs generados por la quema incompleta de biomasa y por incendios forestales, son más importantes.

Tabla 4: Resumen de los trabajos publicados sobre PAHs presentes en aerosoles atmosféricos.

Zona de muestreo	Época de muestreo	Matriz	Compuestos	Técnica análisis	Ref.
Prato (Italia)	Mayo 2000 a enero 2001	PM10 industrial	Fl/Ph/An/Fi/Py/BaAn/Chr/BbKfI/BkFf/BaP/DBA/BghiPe/ InP	HPLC	(20)
Río Eordea (Grecia)	Enero a octubre 2001	TSP rural urbano	Ph/An/Fi/Py/BaAn/Chr/BeP/BbFf/BkFf/BaP/DBA/ BghiPe/InP	HPLC	(2)
Guangzhou (China)	Enero 2002	PM10 urbano rural	AcY/F/Ph/An/Ace/Py/BaFf/BbFf/IR et/BghiFf/BcPh/BaAn/Chr/BbKfI/BaP/BeP/Pe/dBahAn/BghiPe Ph/Fi/Py/BghiFf/BaAn/Chr/ BbKfI/BaFf/BeP/BaP/Per/InP/BghiPe/Cor	GC/MS	(6)
Quingdao (China)	Primavera 2002	PM2.5 urbano	BbKfI/BaFf/BeP/BaP/Per/InP/BghiPe/Cor	GC/MSD	(12, 23)
Portugal Francia Alemania Austria y Hungría	Julio 2002 a septiembre 2003	PM 2.5 montaña marino y rural	Fl/Py/BaAn/Chr/BbKfI/BePy/ BaBy/InP/BghiPe	GC/MS	(24)
Beijing (China)	Agosto 2001 a julio 2002	PM2.5 urbano	Ph/An/Fi/Py/BghiFf/BaAn/Chr/ BbFf/BkFfI/BaFf/BeP/BaP/Per/ InP/BghiP/DBA	GC/MS	(27)
Philadelphia (EEUU)	Enero abril agosto octubre 2000	PM10 urbano	BbFfI/BkFfI/BeP/InP/InF	GC/ITMS	(28)
Beijing (China)	Julio agosto octubre noviembre 02 y enero 03	PM2.5 urbano	Ph/An/Fi/Py/BghiFf/BaAn/Chr/BbFf I/BkFf/BeP/BaP/Pe/InP/ BghiP/DBA/Cor	GC/MS	(29)
Beijing (China)	Julio noviembre 2002	PM2.5 urbano	Ph/An/Fi/Py/BghiFf/BaA/Chr/ BbKfI/BaFf/BeP/BaP/Pe/InF/ InP/BghiPe/Cor	GC/MS	(30)
Universidad de Malaya (Malasia)	Septiembre 1997	TSP urbano	BaA/Chr/BbFf/BkFfI/BeP/BaP/Per/ InP/Cor	GC/MS	(33)
Birmingham (UK)	Agosto 1999 a agosto 2000	TSP urbano	Ph/BaP	GC/MS	(34)
Guangzhou (China)	Abril a junio 2001	TSP urbano	Py/Fi/BaAn/Chr/BbKfI/BeP/ BaP/InP/BghiPe	GC/MS	(19, 52)
Nanjing (China)	Invierno verano 2004	PM2.5 urbano	PAHs/OH-PAHs	GC/MS	(52)
China	Marzo a abril 2004	PM2.5 tormenta polvo	Np/Ace/Fi/An/Fi/Py/BaA/Chr/ BbFfI/BkFfI/BaP/DBA/ BghiPe/InP	GC/MS	(53)
Nanjing (China)	Febrero septiembre 2001	PM2.5 urbano suburbano	F/Fi/Ph/Py/BaA/Chr/BbFfI/BkFfI/Be P/BaP/Pe/InP/DBA/Pic. BghiPe	GC/MS	(21)
Brisbane (Australia)	Junio julio 2002	TSP PM2.5 urbano	Np/Ace/AcY/F/Ph/An/Fi/Py/ChrBa A/BbFfI/BaP/InP/DBA/ BghiP	GC/MS	(22)
Canadá	Enero 2000 a diciembre 2001	PM	BaA/Chr/BeP/BbFfI/BkFfI/BaP/Bghi Pe/In/DBA	GC/MS	(54)

Existen varias relaciones entre los isómeros de los PAHs que pueden usarse como trazadores de las fuentes de emisión. Estas relaciones deben emplearse con precaución, ya que los perfiles de las diferentes fuentes de PAHs, es decir, las concentraciones emitidas de cada compuesto, son muy similares y es difícil discernirlas, pudiendo además variar éstas por reacción con otras especies atmosféricas como el NO_x y el O_3 ⁽⁵⁵⁾.

La relación $[\text{BeP}/\text{BeP}+\text{BaP}]$ puede utilizarse como un indicador de la edad del aerosol, debido a que el BeP y el BaP son emitidos en la misma proporción por las diferentes fuentes, pero el BaP se oxida más rápidamente por la acción de la luz. Así, valores próximos a la unidad indican que el aerosol es antiguo, mientras que para valores próximos a 0.5 el aerosol ha sido emitido recientemente ^(6, 12, 14, 17, 19, 24, 56). Normalmente esta relación es mayor en verano, debido a que la eliminación de BaP es más rápida ya que su reacción de degradación está más favorecida.

La relación $[\text{IcdPy}/\text{IcdPy}+\text{BghiP}]$ se emplea normalmente para distinguir entre fuentes de emisiones móviles (vehículos) y fuentes de emisiones estacionarias (calefacción doméstica de carbón y leña). Nos aporta información sobre los combustibles fósiles que han generado los PAH, debido a que el BghiP es emitido en mayor proporción por los vehículos y casi no es emitido por la quema de carbón. Así, valores de 0.18, 0.37, 0.56 y 0.62 son representativos de la emisión producida por coches de gasolina, diesel, carbón y leña respectivamente ^(6, 14, 17, 19, 24, 56).

La relación $[\text{BghiP}/\text{BeP}]$ se emplea para evaluar la influencia de la contaminación producida por el tráfico ^(14, 19). Valores elevados de este parámetro son indicativos de un gran aporte de emisiones producidas por el tráfico. Algunos autores establecieron valores de 0.8 para el carbón y 2.0 para la gasolina ⁽⁵²⁾, mientras que Xinhui Bi y colaboradores establecieron valores de 0.62 para los vehículos diesel pesados y 2.35 para los automóviles con catalizador ⁽⁶⁾.

La relación $[\text{BaA}/\text{BaA}+\text{Chr}]$ ha sido muy usada por numerosos autores para identificar las fuentes de los PAHs ^(17, 56). Valores comprendidos entre 0.17 – 0.36 son típicos de emisiones diesel, valores de 0.28 – 1.2 son característicos de gasolinas, y valores próximos a 1.0 – 1.2 son representativos de la combustión de carbón ⁽⁵³⁾. Las

emisiones producidas a partir del crudo de petróleo presentan unos valores de 0.16 ± 0.12 ^(6, 14, 19).

El parámetro $[CPAHs/TPAHs]$ se emplea como un valor característico de los PAHs producidos en los procesos de combustión. Este parámetro se calcula como la relación de los principales compuestos no alquilados producidos en la combustión (Fl, Py, BaAn, Chr, BbFl, BkFl, BeP, BaP, IncdPy, BghiPe) frente a la concentración total de PAHs ^(16, 17, 56). Valores de este parámetro de 0.41, 0.51 y 0.3 son característicos de emisiones de automóviles sin catalizador, automóviles con catalizador y camiones con motor diesel, respectivamente ⁽¹⁴⁾.

El parámetro $[BaP/BghiPe]$ es utilizado para identificar las fuentes de emisión ⁽⁵⁷⁾. En trabajos anteriormente publicados, se estableció que los valores comprendidos entre 0.30 – 0.44 se atribuyen a emisiones producidas por vehículos, mientras que los valores comprendidos entre 0.9 – 6.6 se atribuyen a la quema de carbón ^(21, 39).

La relación $[Fl/Fl+Py]$ ha sido calculada en diversos trabajos ^(2, 6, 14, 16, 17, 19, 24, 56). Los valores de este parámetro comprendidos entre 0.36 – 0.40 se atribuyen a los automóviles que utilizan catalizador.

La relación $[IncdPy/BghiPe]$ puede emplearse como trazador de las emisiones producidas por los vehículos, debido a que el BghiPe es el PAH emitido en mayor proporción por estas fuentes. Valores de este parámetro comprendidos entre 0.1 – 0.22 son atribuidos a vehículos con motores de gasolina, valores de 0.50 a motores diesel, mientras que valores de 1.3 se corresponden a la quema de carbón ^(20, 52, 53).

El parámetro $[MePh/Ph]$ es un indicador del origen de los PAHs, ya que los valores comprendidos entre 1 – 8, se atribuyen a la contaminación producida por los combustibles derivados del petróleo, mientras que valores inferiores a la unidad se corresponden a fuentes estacionarias de combustión ^(6, 14, 16, 17, 56).

1.1.3. Alcoholes.

El interés en estudiar los compuestos alcohólicos presentes en el aerosol atmosférico se debe a que son, junto a alcanos y ácidos grasos, los constituyentes principales de la cera presente en las hojas de las plantas, que, como se citó anteriormente, son una de las principales fuentes biogénicas de material particulado.

Los alcoholes son los derivados hidroxilados de los hidrocarburos alifáticos, al sustituir un átomo de hidrógeno por un grupo –OH. Las características de este enlace marcarán las propiedades físicas y químicas de estos compuestos. Los alcoholes de cadena larga se caracterizan por poseer una cadena hidrocarbonada apolar con el extremo polar. Estos compuestos al ser menos volátiles estarán enriqueciendo la fracción particulada del aerosol.

En cuanto a su reactividad química, estos compuestos son muy reactivos, debido al grupo hidroxilo que presentan en su estructura. Los alcoholes poseen cierto carácter básico, gracias a los electrones presentes en el átomo de oxígeno. Otro tipo de reacciones en las que pueden participar los alcoholes son la rotura heterolítica del enlace entre el átomo de carbono y el grupo hidroxilo o las reacciones de oxidación del grupo hidroxilo.

Las principales fuentes de alcoholes en la fracción particulada del aerosol atmosférico son las ceras presentes en las hojas de las plantas. Éstas son responsables de la presencia de alcoholes con más de 20 átomos de carbono, principalmente los congéneres con número par de carbono, mientras que los alcoholes con menos de 20 átomos de carbono se atribuyen a fuentes microbiológicas ^(7, 13, 15). Entre las fuentes antropogénicas de estos compuestos se encuentran algunos derivados del petróleo, siendo estas fuentes menos importantes que las biogénicas.

Los trabajos que han identificado este tipo de compuestos en la fracción particulada del aerosol atmosférico son menos numerosos que en el caso de alcanos y PAHs, debido a la dificultad analítica que conlleva su análisis. Para su

estudio es necesario establecer etapas de derivatización que transformen estos compuestos en sustancias más volátiles susceptibles a ser analizadas por GC. En la Tabla 5 quedan reflejados algunos de los últimos trabajos que han identificado estos compuestos en la fracción particulada del aerosol.

Para identificar el posible origen de los alcoholes, se han empleado parámetros similares a los empleados para los *n*-alcanos, principalmente el índice de preferencia de carbono (CPI) y el porcentaje de alcoholes proveniente de la cera de las hojas (%WNAL) (7, 10, 16, 24, 34, 48, 58). El CPI de alcoholes se ha definido como la relación de los alcoholes con un número par de carbonos frente a los alcoholes con un número impar de carbonos, mientras que el % WNAL se definió de igual forma que para los alcanos. Las fórmulas matemáticas para calcularlos son:

$$\text{CPI} = \left(\frac{\sum_{12 \leq i \leq 30} \text{Alcoholes 'pares'}}{\sum_{11 \leq i \leq 29} \text{Alcoholes 'impares'}} \right) \quad \text{(Ecuación 5)}$$

$$\text{WNALC}_n = [\text{C}_n] - \frac{([\text{C}_{n-1}] + [\text{C}_{n+1}])}{2} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

$$\% \text{WNAL} = \left(\frac{\sum \text{WNALC}_n}{\sum \text{NAL}} \right) \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Otro parámetro que nos ayuda a identificar el origen de los alcoholes en el material particulado, es la identificación de C_{max} , entendiéndose como el alcohol con concentración más elevada.

Tabla 5: Recopilación de los estudios sobre los alcoholes presentes en el aerosol atmosférico.

Zona de muestreo	Época de muestreo	Matriz	Compuestos	Técnica análisis	Referencia
Grecia	Julio agosto 1997	TSP rural	C ₁₀ -C ₃₅	GC/MS	(15)
Giesta (Portugal)	Agosto 1997	PM10 rural	C ₁₀ -C ₃₂	GC/MS	(48)
Aveiro Andina Tabua (Portugal)	Agosto 1996	PM10 rural urbano	C ₁₆ -C ₃₃	GC/MS	(7)
Hong Kong (China)	Octubre 1996 a septiembre 1997	PM2.5 urbano	C ₁₆ -C ₃₂	GC/MS GC/FID	(13)
Portugal Francia Alemania Austria Hungría	Julio 2002 a septiembre 2003	PM2.5 montaña marino rural	C ₁₂ -C ₃₀	GC/MS	(24)
Auckland & Christchurch (Nueva Zelanda)	Enero febrero junio julio 2001	PM10 urbano	C ₁₄ C ₁₆ C ₁₈	GC/MS	(25)
Pekín (China)	Julio noviembre 2002	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₃₂	GC/MS	(30)
Goldlauter (Alemania)	Octubre 2001 octubre 2002	PM10 PM2.5 PM1 rural	C ₁₆ C ₁₈	GC/MS	(31)
Nueva Zelanda	Junio a agosto 1983	Aerosol marino	C ₁₃ -C ₃₆	GC/FID	(32)
Universidad de Malaya (Malasia)	Septiembre 1997	TSP urbano	C ₁₈ -C ₃₄	GC/MS	(33)
Birmingham (UK)	Agosto 1999 a agosto 2000	TSP urbano	C ₁₀ -C ₂₉	GC/MS	(34)
Campos dos Goytacazes (Brasil)	Diciembre 1996 a noviembre 1997	TSP urbano	C ₁₄ -C ₃₂	GC/MS	(35)
Creta (Grecia)	1997	TSP marino	C ₁₁ -C ₃₁	GC/MS GC/FID	(56)
Grecia	Agosto 1997	TSP rural	C ₁₂ -C ₃₅	GC/MS	(59)
Tabua (Portugal)	Agosto 1996	TSP rural	C ₂₀ -C ₃₂	GC/MS	(60)

El levoglucosan (Figura 4), un compuesto alcohólico derivado de la glucopiranososa, ha sido estudiado en la fracción orgánica del aerosol por ser un excelente marcador de los incendios forestales o de la quema de biomasa, ya que se genera en la combustión de vegetación, siendo identificado como un producto de la pirólisis de la celulosa. Son varios los autores que han identificado levoglucosan en muestras de material particulado, principalmente en zonas rurales ^(1, 29, 35, 37, 38, 46, 61). En algunas ocasiones, la concentración de levoglucosan medida en el material particulado, es inferior a la de otros marcadores. En el trabajo de Brown y colaboradores ⁽¹⁸⁾ se propone un mecanismo de eliminación del levoglucosan mediante una hidrólisis específica, responsable de la disminución en la concentración del levoglucosan, que no afecta al resto de marcadores como el reteno, la vainillina o el 4-etilenglicol.

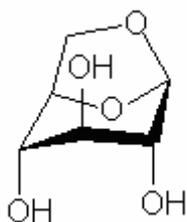
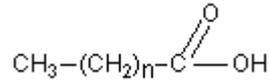


Figura 4: Estructura del levoglucosan.

1.1.4. Ácidos carboxílicos.

Los ácidos carboxílicos son ubicuos en las muestras medioambientales, siendo constituyentes principales de la biota. Precisamente, los ácidos carboxílicos son los constituyentes principales de las cera de las plantas epicuticulares, pudiendo pasar a integrar la fracción particulada del aerosol atmosférico. Los ácidos son la familia de compuestos orgánicos extraíbles más abundantes de la fracción orgánica del aerosol atmosférico.

Los ácidos carboxílicos saturados son hidrocarburos que han sustituido un hidrógeno por un grupo carboxílico, siendo la estructura general:



Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos, al igual que ocurría con los alcoholes, viene marcada por la presencia de un grupo polar en la cadena alifática.

Varios autores han enumerado y clasificado las fuentes de los ácidos carboxílicos ^(24, 27-29, 33, 35, 48, 61):

Los ácidos carboxílicos $>C_{20}$ son componentes principales de la cera de las hojas y de algunos desechos biológicos. Las plantas se caracterizan por emitir predominantemente ácidos carboxílicos con número par de carbono, posibilitando así, la identificación de las fuentes.

Los ácidos carboxílicos $<C_{20}$ pueden tener tanto origen biogénico como antropogénico. Así, la quema de biomasa, la cocción y preparación de alimentos, los motores de gasolina o diesel, el desgaste de neumáticos, los aceites y el humo del tabaco son las principales fuentes antropogénicas, mientras que como fuente biogénica cabe destacar la actividad microbiológica.

Los ácidos grasos han sido identificados en muestras de material particulado, provenientes de fuentes primarias como la cocción de alimentos, la quema de combustibles fósiles o los procesos biogénicos ⁽²⁸⁾. En la Tabla 6, se enumeran algunos de los últimos trabajos publicados que han identificado ácidos grasos en la fracción particulada del aerosol atmosférico. Varios de estos autores han reflejado que los ácidos grasos presentan menor variabilidad estacional que los hidrocarburos alifáticos, presentando las menores concentraciones en primavera y máximas durante el invierno ^(12, 35).

Tabla 6: Clasificación de los trabajos que han estudiado los ácidos presentes en el aerosol atmosférico.

Zona de muestreo	Época de muestreo	Matriz	Compuestos	Técnica análisis	Referencia
Grecia	Julio agosto 97	TSP rural	C ₇ -C ₃₅	GC/MS	(15)
Giesta (Portugal)	Agosto 97	PM10 rural	C ₇ -C ₃₅	GC/MS	(48)
Argel (Argelia)	Mayo a septiembre 98	TSP urbano	C ₁₄ -C ₃₀	GC/MS	(10)
Argel (Argelia)	Marzo a mayo 98	TSP industrial	C ₉ -C ₂₄	GC/MS	(58)
Santiago & Temuco (Chile)	Agosto a octubre 98	PM2.5 urbano	C ₉ -C ₃₀	GC/MS	(17)
Aveiro Anadia Tabua (Portugal)	Agosto 96	PM10 rural urbano	C ₁₂ -C ₃₄	GC/MS	(7)
Qingdao (China)	Junio 01 a mayo 02	TSP urbano	C ₇ -C ₃₂	GC/MS	(12)
Portugal Francia Alemania Austria Hungría	Julio 02 a septiembre 03	PM2.5 montaña rural	C ₁₂ -C ₃₀	GC/MS	(24)
Auckland (Nueva Zelanda)	Enero febrero junio Julio 01	PM10 urbano	C ₈ -C ₂₈	GC/MS	(25)
Beijing (China)	Agosto 01 a Julio 02	PM2.5 urbano	C ₅ -C ₃₂	GC/MS	(27)
Philadelphia (EEUU)	Enero abril agosto octubre 00	PM10 urbano	C ₁₀ -C ₃₀	GC/ITMS	(28)
Beijing (China)	Verano otoño invierno 02/03	PM2.5 urbano	C ₆ -C ₃₂	GC/MS	(29)
Beijing (China)	Julio a noviembre 02	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₃₂	GC/MS	(30)
Quigdao (China)	Primavera 02	PM2.5 tormenta polvo	C ₇ -C ₃₂	GC/MS	(23)
Universidad Malaya (Malasia)	1997	TSP episodio callina	C ₁₆ -C ₃₄	GC/MS	(33)
Birmingham (UK)	Agosto 99 a agosto 00	TSP urbano	C ₈ -C ₂₉	GC/MS	(34)
Campos Goytacazes (Brasil)	Diciembre 96 noviembre 97	TSP urbano	C ₁₄ -C ₂₆	GC/MS	(35)
Alabama Georgia Mississippi Florida (EEUU)	Abril julio octubre 99 enero 00	PM2.5 urbano rural	C ₁₄ -C ₃₀	GC/MS	(37)
Houston (EEUU)	Marzo 97 a marzo 98	PM2.5 industrial rural	C ₁₀ -C ₂₆	GC/MS	(38)
Miami (EEUU)	Junio 94 a marzo 95	TSP urbano	C ₁₂ -C ₃₄	GC/MS	(39)
China	Marzo abril 04	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈	GC/MS	(53)
Creta (Grecia)	97	TSP marino	C ₈ -C ₃₂	GC/MS FID	(56)
Hong Kong	Octubre 96 a septiembre 97	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₃₂	GC/MS FID	(13)
Grecia	Agosto 97	TSP rural	C ₁₂ -C ₃₅	GC/MS	(59)
Houston (EEUU)	Agosto septiembre 00	PM2.5 urbano	C ₁₃ -C ₃₄	GC/MS	(61)
Hong Kong	Invierno verano 03	PM2.5 urbano	Difuncionales	GC/MS	(62)
Lower Fraser Valley (EEUU)	Agosto 01	PM2.5 urbano rural	C ₆ -C ₂₀	GC/MS FID	(63, 64)

Al igual que ocurre con los alcoholes, las emisiones biogénicas se caracterizan por el predominio de los compuestos con número par de átomos de carbono. Se puede proponer, de un modo más o menos cualitativo, la extensión de las emisiones biogénicas con el empleo de los mismos parámetros que para el caso de los alcoholes; CPI, WNACI y C_{max} . En este caso, las expresiones matemáticas son:

$$CPI = \left(\frac{\sum_{12 \leq i \leq 30} \text{Acidos 'pares'}}{\sum_{11 \leq i \leq 29} \text{Acidos 'impares'}} \right) \quad \text{(Ecuación 8)}$$

$$WNACI C_n = [C_n] - \frac{([C_{n-1}] + [C_{n+1}])}{2} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

$$\%WNACI = \left(\frac{\sum WNACI C_n}{\sum NACI} \right) \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Otro parámetro de interés, es la relación de concentración entre el ácido esteárico y el ácido palmítico (C_{18}/C_{16}), ya que puede emplearse para la identificación de fuentes. Valores inferiores a 0.5 son típicos de emisiones producidas por vehículos, quema de biomasa o de la vegetación ⁽²⁴⁾.

Otros compuestos de gran interés en la fracción orgánica del aerosol, son los ácidos carboxílicos insaturados y los ácidos dicarboxílicos. Dentro de los ácidos insaturados los más abundantes en el aerosol atmosférico son los ácidos oleico, linoleico, y palmitoleico. En la Figura 5 se presenta la estructura de estos compuestos.



Figura 5: Estructura de los ácidos oleico, palmitoleico y linoleico.

Los microorganismos, como el fitoplancton y las bacterias, son las principales fuentes biogénicas de los ácidos grasos insaturados ⁽²⁴⁾. Otras fuentes son las plantas, a través de las semillas, los orgánulos celulares, las propias células vegetales y el polen, que a diferencia con la cera de las hojas, están enriquecidas en ácidos grasos insaturados ⁽¹⁵⁾. Por otro lado, el tratamiento, degradación y cocción de alimentos, tanto de origen animal como vegetal, y la quema de biomasa, son las principales fuentes antropogénicas de ácidos grasos insaturados, principalmente oleico y palmitoleico.

Los ácidos grasos insaturados son muy inestables en la atmósfera, debido a que son rápidamente degradados. El doble enlace es muy susceptible a ser atacado por O₃, radicales libres u otros oxidantes atmosféricos, generándose aldehídos, ácidos dicarboxílicos o ácidos de menor peso molecular ^(12, 24, 27, 29). Debido a esta reactividad, son varios los trabajos que han empleado la relación C₁₈/C_{18:1} para determinar la edad del aerosol atmosférico ^(12, 24, 29). Los valores elevados de este parámetro indican que los ácidos insaturados ya han sido degradados en la atmósfera, por lo que han sido emitidos hace tiempo o se ha producido el transporte del aerosol atmosférico. Oliveira y colaboradores establecieron valores comprendidos entre 2.27 y 7.90 para distintas zonas rurales de Francia y Portugal ⁽²⁴⁾. En cuanto a la concentración de estos ácidos insaturados, se han medido concentraciones más elevadas en invierno, siendo la época del año en la que sufren menos procesos de degradación, gracias a que existe una menor concentración de O₃ u otros oxidantes y menor cantidad de luz solar ⁽³⁰⁾.

Los ácidos dicarboxílicos son otra de las familias de compuestos que están presentes en el aerosol atmosférico. Las especies que se encuentran comprenden desde al ácido dicarboxílico de dos átomos de carbono hasta el de diez átomos de carbono. Son compuestos que tienen baja presión de vapor, por lo que tienden a acumularse en la fracción particulada del aerosol. La presencia de estos compuestos en la atmósfera tiene dos orígenes muy diferentes ⁽²⁹⁾:

- Fuentes primarias: La pirólisis de materia orgánica, los motores diesel o gasolina, que emiten ácidos dicarboxílicos comprendidos entre el C_2 - C_{10} y la cocción de alimentos, que emite ácidos dicarboxílicos en el rango C_4 - C_8 ⁽²⁹⁾.
- Fuentes secundarias: Se forman a través de reacciones fotoquímicas de oxidación de los ácidos grasos, normalmente en atmósferas urbanas.

De todos los compuestos dicarboxílicos, el ácido azeláico (Figura 6) es uno de los más estudiados. Su presencia en la atmósfera se debe a que es un producto de la degradación de ácidos carboxílicos insaturados, principalmente de la reacción del ácido oleico y linoleico con el ozono ^(17, 38, 65) y por tanto compone el aerosol orgánico secundario.

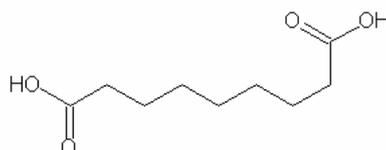


Figura 6: Estructura del ácido azeláico.

Este compuesto ha sido identificado por varios autores en diferentes muestras de material particulado ^(17, 38, 65).

Otros compuestos de interés, son los productos de degradación de terpenos, especialmente del α y β -pineno (Figura 7). Algunos ejemplos son el ácido pínico, el ácido pinónico, el ácido norpinónico y la nopinona, que son productos de degradación del α -pineno, y cuya importancia se debe a que forman parte del aerosol orgánico secundario.

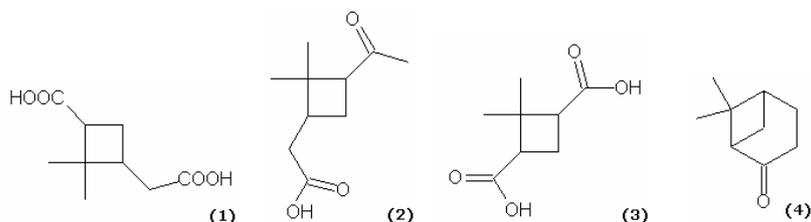


Figura 7: Estructura química del ácido pínico (1); ácido pinónico (2); ácido norpinónico (3); nopinona (4).

El trabajo realizado por Jerker Fick y colaboradores ⁽⁶⁶⁾ se centró en identificar algunos de los productos de la ozonólisis del α -pineno en un sistema de

ventilación. Ente ellos, fueron identificados el ácido pínico, ácido pinónico, ácido norpinónico, aldehído pinónico y aldehído pínico. Otro trabajo de gran interés fue el realizado por el equipo de Atkinson ⁽⁶⁷⁾, en el cual, se presentan las cinéticas y los mecanismos de reacción que sufre, entre otros, el α -pineno en la troposfera.

El equipo de Pío ⁽¹⁵⁾ detectó el ácido pínico en muestras reales de aerosol atmosférico y lo identificó como el producto de la reacción del α -pineno con ozono y del β -pineno con O_3/NO_x .

El ácido pinónico, al igual que el ácido pínico, ha sido identificado como producto de degradación del α -pineno al reaccionar con O_3 y radiales OH ^(15, 66-68). Además, al tratarse de un cetoácido, este compuesto puede presentar dos isómeros diferentes, el ácido cis-pinónico y el ácido trans-pinónico. Algunos autores han podido identificar el ácido pinónico en muestras de aerosol atmosférico ^(15, 64), destacando el trabajo publicado por Kavouras y colaboradores ⁽⁶⁰⁾, donde se estableció una interconversión entre los dos isómeros del ácido pinónico.

El ácido norpinónico, al igual que el ácido pínico, es un ácido dicarboxílico, pero con la diferencia de poder presentar dos isómeros distintos, el ácido cis-norpinónico y el ácido trans-norpinónico. Junto con el ácido pínico y el ácido pinónico, el ácido norpinónico es un producto de degradación del α -pineno ^(66, 67, 69). El trabajo de Kavouras y colaboradores estableció que el ácido norpinónico poseía mayores concentraciones durante el día ⁽⁶⁰⁾.

La nopinona se ha identificado como un producto de degradación del β -pineno con O_3 , radical OH, NO_x o NO_x/SO_2 ⁽¹⁵⁾. Algunos autores lo han identificado en muestras de aerosoles atmosféricos ^(7, 15).

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales y Reactivos.

2.1.1. Material de muestreo.

- Captador de alto volumen CAV-A/HF (MCV, España) para la fracción PM2.5.
- Captador de alto volumen GMW Model 1200 (Graseby & Andersen, USA) para la fracción PM10.
- Filtros de fibra de cuarzo de 150 mm \varnothing (Schleicher & Schuell).
- Filtros de fibra de cuarzo de 203 x 254 mm (Schleicher & Schuell).

2.1.2. Equipos cromatográficos.

2.1.2.1. Cromatografía de gases.

- Cromatógrafo de gases Agilent 6890, acoplado a un detector de espectrometría de masas Agilent serie 5975 con inyector automático Agilent serie 7683.
- Cromatógrafo de gases Fisons GC 8000 series, acoplado a un detector de espectrometría de masas Fisons MD 800 con inyector automático Fisons AS 800.
- Columna cromatográfica de sílice fundida HP-5MS (30 m longitud x 0,25 mm diámetro interno x 0,25 μm fase estacionaria). Empleada en el cromatógrafo de gases Agilent.
- Columna cromatográfica de sílice fundida DB5-MS (30 m longitud x 0.25 mm diámetro interno x 0.25 μm fase estacionaria). Empleada en cromatógrafo de gases Fisons.
- Flujiómetro digital de He (GL Sciences LD 228).

2.1.2.2. Cromatografía de líquidos.

- Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia Hewlett Packard Series 1050 con detector de fluorescencia, con inyector automático Agilent 1100 series.
- Controlador de la temperatura de la columna cromatográfica Jones Chromatography model 7971.
- Columna cromatográfica Supelcosil LC-PAH (5 µm de espesor x 25 cm x 4.6 mm).

2.1.3. Equipos auxiliares.

- Dispositivo para la extracción automática Soxhlet; Büchi Extraction System B-811.
- Recirculador; Büchi Recirculating Chiller B-740.
- Rotavapor; Büchi R-200.
- Baño de calor; Büchi Heating Bath B-490.
- Recirculador de agua; Chrompack Cryo-bath.
- Ultrasonidos; Selecta Ultrasonics-H.
- Granatario; Mettler.
- Balanza Analítica; Sartorius BP 211 D y Denver Instrument Serie TB.
- Estufa; Selecta modelo Digitheat.
- Mufla; Heron serve.
- Placa calefactora.
- Bomba de vacío; Millipore Waters.
- Agitador; Heidolph Reax tip.
- Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno.
- Sistema de agua desionizada.

2.1.4. Programas informáticos.

- Programas de ofimática; Office 2003.
- Programas estadísticos; Statgraphics 5.0, Matlab y Origin 7.5.
- Programa bibliográfico; EndNote 6.
- Programas de diseño; MathType 5 y Chemic.

2.1.5. Patrones, reactivos y disolventes.

- DRH-FTRPH-SET: disolución patrón de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en hexano de *n*-alcanos comprendidos entre el C₈ y el C₄₀, más Pristano y Fitano (Sigma Aldrich).
- PAH-Mix9 de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en ciclohexano (Dr. Ehrenstorfer GMBH).
- PAH-Mix9 de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en acetonitrilo (Dr. Ehrenstorfer GMBH).
- Ácidos grasos de cadena lineal C₆-C₂₄ (Aldrich chemical company. N° de referencia 28.851-4).
- Alcoholes de cadena lineal C₆-C₂₂ (Accustandard, Inc).
- Ácido palmitoleico para GC al 99.0 % (Fluka).
- Ácido linoleico para GC al 99.0 % (Fluka).
- Ácido oleico para GC al 99.0 % (Fluka).
- Ácido azelaico al 99.0 % (Fluka).
- Ácido pínico (Aldrich).
- Ácido *cis*-pinónico al 98.0 % (Aldrich).
- Ácido *trans*-norpinónico (Aldrich).
- Ácido palmítico deuterado D31 (Aldrich).
- 1-Clorododecano (Aldrich).
- BSTFA; N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (Supelco).
- Hexano, diclorometano, acetonitrilo, acetato de etilo y acetona de calidad cromatográfica (SDS).

- Metanol de calidad cromatográfica (Scharlau).
- Isooctano de calidad cromatográfica (Merck).
- Ácido fórmico 98-100 % (Riedel-de Haën).
- Etilenglicol como refrigerante (Fluka).
- Gel de sílice 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck).
- Agua desionizada (Milli Q, Millipore).

2.1.6. Material volumétrico.

- Sistema Soxhlet compuesto por matraz redondo de 500 mL, recipiente de sifonado y refrigerante.
- Columnas cromatográficas de vidrio (10 cm x 1 cm \varnothing interno).
- Viales de vidrio de 1, 5 y 10 mL (transparentes y ámbar).
- Jeringas de 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 μ L para la inyección de muestra y preparación de patrones.
- Matraces aforados de 5, 10, 25, 50, 100 y 250 mL para la preparación de disoluciones.
- Matraces redondos de 100 y 250 mL para la concentración de muestras en el rotavapor.
- Pipetas de 1, 2, 5, 10, 25 y 50 mL.
- Probetas de 10, 25 y 250 mL.
- Vasos de precipitados de 5, 10, 50, 100, 250, 500 y 800 mL.
- Pipetas pasteur.

2.1.7. Material no específico.

- Cartuchos de extracción de celulosa 35 x 80 mm (ALBET) y 60 x 180 mm (WHATMAN).
- Gas helio, nitrógeno y aire de pureza del 99.999 % como gas portador, para la concentración de extractos mediante corriente de nitrógeno y gas auxiliar, respectivamente.
- Agitadores magnéticos.
- Papel aluminio y teflón.
- Material de vidrio (embudos, pesa sustancias, vidrios de reloj, barras agitadoras, frascos transparentes y ámbar)
- Desecadores.
- Soporte para columnas.
- Lana de vidrio.

2.2. Muestreo.

2.4.1 Definición del plan de muestreo.

Con el objetivo de caracterizar la composición química de una serie de contaminantes previamente escogidos, se procedió a realizar el muestreo del material particulado en una zona rural del área de Madrid. Para ello, se decidió utilizar un punto de la red de control de contaminación atmosférica que dispone la Comunidad de Madrid.

Esta red está dotada de una infraestructura que permite la monitorización, en tiempo real, de los niveles de distintos contaminantes en la atmósfera, así como de los parámetros meteorológicos. Las diferentes estaciones de control de calidad del aire constan de una caseta donde van instalados los equipos analizadores y la estación meteorológica.

Para la caracterización del material particulado, fue necesario instalar un captador de alto volumen para recoger la fracción PM_{2.5}, y poder analizarla en el laboratorio. Este captador se colocó dentro de la estación de control de la contaminación atmosférica de Chapinería (Figura 8), localidad situada al suroeste de la Comunidad de Madrid, que se caracteriza por ser una zona poco poblada y rodeada de vegetación típicamente mediterránea. En la Tabla 7 se presentan las características de la estación de control de la contaminación atmosférica de Chapinería.

Con el fin de unificar los días seleccionados para realizar los muestreos, éstos, fueron coordinados por los cuatro organismos partícipes del proyecto nacional. De este modo, el muestreo comenzó en abril del 2004, concretamente el miércoles 21 y finalizó el lunes 25 de abril de 2005. A partir del primer día de muestreo, se tomaron 2 muestras consecutivas de PM_{2.5}, repitiéndose el proceso cada 6 días. En la Tabla 8 se presenta el calendario anual del muestreo realizado en Chapinería.



Figura 8: Localización de la estación para el control de la contaminación atmosférica situada en Chapinería.

Tabla 7: Características de la estación de Chapinería.

SITUACIÓN DE LA ESTACIÓN			
MUNICIPIO: CHAPINERÍA		COD. ESTACIÓN: 28051001	
DIRECCIÓN: c/ Mirador del Águila c/ Rodetas			
SUPERFICIE:	LONGITUD: 4° 12' 15" W	LATITUD: 40° 22' 45" N	ALTURA: 675 metros
ZONA: Residencial	TIPO: Urbana de fondo	TRAFICO: Bajo	CALLE: Ancha
Distancia obstáculo más cercano: 10 metros			
Distancia vía de tráfico más cercana: 5 metros			
ANALIZADORES DE CONTAMINANTES			
CONTAMINANTE	TÉCNICA ANALÍTICA / ANALIZADOR		
NO	Quimioluminiscencia marca API modelo 200 A		($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
NO ₂	Quimioluminiscencia marca API modelo 200 A		($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
PM10	Absorción β marca METONE		($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
O ₃	Absorción UV marca API modelo 400 A		($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
PARÁMETROS METEOROLÓGICOS			
TMP	Temperatura media exterior		(°C)
DD	Dirección del viento		(vector)
VV	Velocidad del viento		($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
HR	Humedad relativa		(%)
RS	Radiación solar		($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
PRB	Presión barométrica		(mB)
LI	Precipitación		($\text{l}\cdot\text{m}^{-2}$)

Tabla 8: Calendario de muestreo.

Mayo (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

Junio (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

Julio (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

Agosto (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

Septiembre (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30			

Octubre (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

Noviembre (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

Diciembre (2004)						
L	M	X	J	V	S	D
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

Enero (2005)						
L	M	X	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

Febrero (2005)						
L	M	X	J	V	S	D
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28						

Marzo (2005)						
L	M	X	J	V	S	D
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

Abril (2005)						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

Cada muestra recogida de PM_{2.5} comprendía periodos de 24 horas, comenzando a recoger el material particulado en las primeras horas del día (8-9 h). Para ello, el captador de alto volumen hacía pasar una corriente de aire, caudal constante de 30 m³·h⁻¹, a través del filtro de fibra de cuarzo. Todas las muestras fueron clasificadas, reflejando las horas de inicio y finalización del muestreo, así como el volumen de aire succionado.

2.3. Tratamiento de las muestras.

2.3.1. Procedimiento de extracción.

La primera etapa consistió en realizar la extracción de los compuestos de interés retenidos en los filtros de fibra de cuarzo utilizados en el muestreo. La optimización de esta etapa fue realizada con anterioridad, quedando los resultados recogidos en el Informe Técnico CIEMAT 1090 titulado *“Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de componentes orgánicos del aerosol atmosférico”*.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de la etapa de extracción, se procedió a realizar la extracción de los filtros. Éstos fueron divididos en dos mitades. Una mitad fue empleada para realizar el análisis de la fracción inorgánica, mientras que la otra mitad se empleó en este estudio para la cuantificación de la fracción orgánica.

Los filtros cargados con muestra fueron cuarteados finamente y se depositaron en unos cartuchos de celulosa, aptos para realizar la extracción Soxhlet. Estos cartuchos fueron introducidos en el equipo automático Soxhlet (Figura 9), que es capaz de realizar cuatro extracciones simultáneas. Las condiciones de funcionamiento del equipo Soxhlet se recogen en la Tabla 19.



Figura 9: Dispositivo automático de extracción Soxhlet, modelo Büchi B-811.

Una vez terminado el proceso de extracción, los extractos ya enfriados, fueron transvasados a un matraz de 150 mL y se procedió a la evaporación del

disolvente mediante el empleo de un rotavapor (Figura 10), hasta obtener un volumen final de 1 mL. Las condiciones de operación del rotavapor se presentan en la Tabla 9.



Figura 10: Rotavapor, modelo Büchi R-200.

Tabla 9: Condiciones de operación de los sistemas de extracción Soxhlet y rotavapor

Soxhlet Büchi B-811			
Disolvente	Volumen (mL)	Tiempo (horas)	Posición calor
CH ₂ Cl ₂ /acetona (3:1)	150	8	6
Rotavapor Büchi R-200			
Disolvente	Temperatura (°C)	Presión vapor (mmHg)	
CH ₂ Cl ₂ /acetona (3:1)	40	700	

A continuación, los extractos se llevaron a sequedad empleando para ello una corriente de nitrógeno. Una vez los extractos estaban completamente secos, se encontraban listos para realizar la etapa de purificación y fraccionamiento.

2.3.2. Fraccionamiento y purificación o "clean-up" de los extractos.

El extracto orgánico obtenido es una mezcla compleja de compuestos, cuyo análisis directo por técnicas cromatográficas sería inviable. Por ello, debió someterse a un proceso de purificación y fraccionamiento de los compuestos de interés, con el fin de facilitar su análisis cromatográfico. De entre todos los métodos de "clean up" empleados en la bibliografía para los compuestos orgánicos, el más utilizado es la cromatografía en columna ^(7, 15, 56, 60, 64).

Una vez optimizadas las condiciones de la etapa de fraccionamiento se procedió a aplicar esta metodología a las muestras de material particulado.

De este modo, para realizar la etapa de fraccionamiento se emplearon columnas cromatográficas de vidrio (10 cm longitud y 1 cm de diámetro interno) rellenas con 1.5 gramos de adsorbente. Estas columnas fueron preparadas en el laboratorio siguiendo el siguiente procedimiento:

1. El adsorbente elegido, gel de sílice, se sometió a un proceso previo de activación-desactivación. Para activar la sílice, ésta permanecerá lavándose durante 24 horas con CH_2Cl_2 en un dispositivo Soxhlet y posteriormente se secó a 100 °C, con el fin de eliminar cualquier resto de agua. A continuación, la sílice se pesó, y se procedió a su desactivación parcial mediante la adición del 5 % de su peso en agua.
2. En todas las columnas se introdujo lana de vidrio, un material inerte para los compuestos orgánicos y que actuará como soporte, y 1.5 g de sílice perfectamente compactada, con el fin de evitar la formación de vías en la columna que impidan la retención de los diferentes compuestos presentes en la muestra.

Las columnas se prepararon inmediatamente antes de realizar el procedimiento de fraccionamiento, para evitar la adsorción de cualquier especie sobre la gel de sílice que pudiera interferir en el posterior análisis.

La etapa propiamente de fraccionamiento, consistió en depositar el extracto en cabeza de columna y a continuación, la adición de una serie de disolventes de polaridad creciente con el fin de fraccionar la muestra. El proceso completo fue el siguiente:

1. Adición del extracto concentrado a un volumen final de 100 μL de CH_2Cl_2 en cabeza de la columna.
2. Se añadieron 3 mL de hexano. Este disolvente eluyó los compuestos más apolares, los *n*-alcanos, que se recogieron en un vial de 5 mL.
3. A continuación, se añadió el segundo eluyente; 10 mL de una mezcla de hexano/ CH_2Cl_2 (4:1). De este modo, únicamente fueron eluidos los PAHs de la columna, que fueron recogidos en un vial de 10 mL.
4. El tercer eluyente, una mezcla de hexano/acetato de etilo (4:1), eluyó los alcoholes. Al igual que los PAHs, esta fracción se recogió en un vial de 10 mL.
5. Por último, se procedió a la elución de los compuestos más polares, los ácidos, con una mezcla de ácido fórmico al 5 % en MeOH. Esta fracción fue recogida en un matraz apto para la concentración en rotavapor.

Las cuatro fracciones recogidas se concentraron hasta sequedad, mediante el empleo de una ligera corriente de nitrógeno, siendo necesario el empleo previo del rotavapor (40 °C y 337 mmHg) para eliminar el disolvente de la cuarta fracción. Una vez que las cuatro fracciones estuvieron a sequedad, debieron ser reconstituidas con disolvente para proceder a su análisis cromatográfico. La primera fracción (contiene *n*-alcanos) se reconstituyó con 1 mL de hexano, la segunda fracción (incluye los PAHs) con 500 μL de acetonitrilo, mientras que la tercera y cuarta fracción (contienen alcoholes y ácidos respectivamente) se llevaron a un volumen final de 1 mL de CH_2Cl_2 .

2.3.3. Etapa de derivatización.

La derivatización de la tercera y cuarta fracción se realizó inmediatamente antes del análisis cromatográfico. Consistió en transformar los compuestos alcohólicos y ácidos presentes en compuestos más volátiles, susceptibles a ser analizados mediante GC/MS.

Se procedió a la adición de 100 μ L del patrón interno, ácido palmítico deuterado, a las dos fracciones y a continuación, se llevó completamente a sequedad con una corriente de nitrógeno. Esta etapa de eliminación de disolvente fue clave, ya que cualquier resto de humedad destruiría el agente derivatizante, y por tanto, no se produciría la derivatización de los compuestos.

A los extractos completamente secos se les añadieron 50 μ L de BSTFA, el agente derivatizante y 50 μ L de isooctano, con el fin de crear un medio de reacción apolar que facilitara la reacción de derivatización. Esta mezcla de reacción se agitó durante un minuto y se introdujo en un horno a 80 °C durante 1 hora.

Una vez consumido este tiempo, la mezcla de reacción fue enfriada y se procedió a eliminar el exceso de BSTFA con una corriente de nitrógeno. Finalmente, la mezcla de reacción se reconstituyó con 1 mL de isooctano y se procedió a su análisis cromatográfico.

2.4. Análisis cromatográfico.

2.4.1. Cromatografía de gases.

2.4.1.1. Condiciones de operación del GC/MS.

El equipo empleado para el análisis de muestras ha sido un cromatógrafo de gases (Agilent 6890N) con inyector automático (Agilent 7683B), acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent MDS 5975 B).

La columna cromatográfica empleada ha sido una HP - 5MS 5% fenil metil siloxano (30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro interno x 0.025 μm de espesor de fase estacionaria), trabajando a flujo constante de 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de He como gas portador.

El inyector empleado ha sido un PTV trabajando en modo "splitless", siendo el tiempo de la purga 1 minuto y el flujo de la purga 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El volumen de muestra inyectada fue de 1 μL , repitiéndose la inyección 5 veces con un retraso de 1 segundo entre cada inyección, inyectando un volumen final de 5 μL . El programa de temperatura empleado fue: temperatura inicial del inyector 60 $^{\circ}\text{C}$, que se mantuvo durante 0.50 minutos y una rampa de temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta los 350 $^{\circ}\text{C}$, temperatura que se mantuvo durante 5 minutos.

El detector de espectrometría de masas trabajó en modo de impacto electrónico, siendo la energía de la fuente de iones 70 eV, la temperatura de la fuente de iones 230 $^{\circ}\text{C}$ y la temperatura del cuadrupolo 150 $^{\circ}\text{C}$.

El programa de temperatura del horno y el modo de adquisición de datos del detector de masas variaron en función de la fracción estudiada. Las condiciones se encuentran reflejadas en la Tabla 10.

Tabla 10: Características del análisis mediante GC/MS.

Horno		Espectrómetro de masas			
Temp. Inicial	Programa temperatura	Tiempo análisis	Solvent delay	Modo adquisición	Rango masas
Alcanos					
50 °C	(I) Rampa 100 °C·min ⁻¹ hasta 90 °C. 5 min. (II) Rampa 5 °C·min ⁻¹ hasta 200 °C (III) Rampa 10 °C·min ⁻¹ hasta 300 °C. 23 min.	60.4 min	5 min	SIM	57, 71, 85
Alcoholes y ácidos					
50 °C	(I) Rampa 100 °C·min ⁻¹ hasta 90 °C. 1 min. (II) Rampa 10 °C·min ⁻¹ hasta 150 °C (III) Rampa 5 °C·min ⁻¹ hasta 290 °C. 5 min.	40.4 min	5 min	SCAN	50 – 550 u.m.a.

2.4.1.2. Calibrados.

Para el análisis de los alcanos fue necesario realizar un calibrado para todos los congéneres que forman la familia de *n*-alcanos, y para ello se empleó el patrón DRH-FTRPH-SET de 500 µg·mL⁻¹ que contenía los *n*-alcanos comprendidos entre el C₈ y C₄₀, más fitano y pristano. Mediante dilución se prepararon siete puntos, que fueron medidos por duplicado, y cuya concentraciones fueron: 0.1; 0.25; 0.5; 1; 2.5; 5 y 10 mg·L⁻¹ de cada compuesto. Se empleó como patrón interno 1-Clorododecano de 5 mg·L⁻¹.

Para realizar el calibrado de los alcoholes se midieron por duplicado las siguientes concentraciones: 0.1; 0.5; 1; 2.5; 5; 10; 25 y 50 mg·L⁻¹ de cada compuesto, como patrón interno se utilizó el ácido palmítico deuterado de 25 mg·L⁻¹. Finalmente, en el caso del calibrado de los ácidos se midieron por duplicado las

siguientes concentraciones: 0.1; 0.5; 1; 2.5; 5; 10; 25 y 50 mg·L⁻¹ de cada compuesto. Al igual que los alcoholes, se usó como patrón interno el ácido palmítico deuterado de 25 mg·L⁻¹.

En las Tablas 11, 12, 13 y 14 están recogidas las rectas de calibrado de alcanos, alcoholes, ácidos grasos saturados y del resto de compuestos ácidos, respectivamente.

Tabla 11: Rectas de calibrado de los *n*-alcanos.

Compuesto	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
Undecano	0.0713641	0.654318	7	0.9995	0.99900
Dodecano	0.021765	0.732194	7	0.99991	0.99982
Tridecano	-0.0896604	0.948709	7	0.9995	0.99900
Tetradecano	-0.173043	1.13057	7	0.9994	0.99880
Pentadecano	-0.170012	1.29729	7	0.9998	0.99960
Hexadecano	-0.127127	1.36918	7	0.99991	0.99982
Heptadecano	-0.123823	1.79884	7	0.99990	0.99980
Octadecano	-0.0438082	1.78838	7	0.9998	0.99960
Nonadecano	-0.0740136	1.68138	7	0.9998	0.99960
Eicosano	-0.031289	1.75798	7	0.9996	0.99920
Heneicosano	-0.00789835	1.92228	7	0.9991	0.99820
Docosano	-0.0304762	1.95764	7	0.9991	0.99820
Tricosano	-0.0297555	2.0005	7	0.998	0.99600
Tetracosano	-0.128141	2.0744	7	0.9994	0.99880
Pentacosano	-0.1469	2.08088	7	0.9993	0.99860
Hexacosano	-0.145792	2.00453	7	0.9992	0.99840
Heptacosano	-0.18749	2.05578	7	0.9993	0.99860
Octacosano	-0.20052	1.97007	7	0.9992	0.99840
Nonacosano	-0.228416	2.0045	7	0.9993	0.99860
Tricontano	-0.258053	1.89256	7	0.9994	0.99880
Hentriacontano	-0.255655	1.81271	7	0.9993	0.99860
Dotriacontano	-0.290976	1.67799	7	0.9994	0.99880
Tritriacontano	-0.30168	1.61795	7	0.9994	0.99880
Tetratriacontano	-0.303164	1.48034	7	0.9994	0.99880
Pentatriacontano	-0.305632	1.34577	7	0.9993	0.99860
Hexatriacontano	-0.332811	1.28399	7	0.9993	0.99860
Heptatriacontano	-0.333088	1.18913	7	0.9991	0.99820
Octatriacontano	-0.296522	1.01272	7	0.998	0.99600
Nonatriacontano	-0.294732	0.900564	7	0.998	0.99600
Tetracontano	-0.283109	0.774634	7	0.998	0.99600
Fitano	-0.139324	1.52138	7	0.99992	0.99984
Pristano	-0.117297	1.63019	7	0.99991	0.99982

Tabla 12: Rectas de calibrados de alcoholes.

Compuesto (Iones totales)	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
Dodecanol	0.125129	0.0737071	7	0.995	0.99002
Tridecanol	-0.101918	0.0781349	7	0.997	0.99401
Tetradecanol	-0.117043	0.085456	7	0.998	0.99600
Pentadecanol	-0.105912	0.0871856	7	0.998	0.99600
Hexadecanol	-0.0948812	0.0883589	7	0.998	0.99600
Octadecanol	-0.0950703	0.098208	7	0.998	0.99600
Eicosanol	-0.091142	0.0959278	7	0.998	0.99600
Docosanol	-0.0755443	0.0943696	7	0.998	0.9960
Compuesto (m/z 103)	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
Dodecanol	-0.006	0.0032	7	0.9940	0.9886
Tridecanol	-0.0042	0.0033	7	0.9970	0.9933
Tetradecanol	-0.0053	0.0037	7	0.9980	0.9961
Pentadecanol	-0.0042	0.0037	7	0.9979	0.9960
Hexadecanol	-0.0038	0.0037	7	0.9986	0.9973
Octadecanol	-0.034	0.0041	7	0.9991	0.9984
Eicosanol	-0.0025	0.0040	7	0.9995	0.9990
Docosanol	-0.002	0.0038	7	0.9990	0.9981

Tabla 13: Rectas de calibrado de ácidos carboxílicos.

Compuesto (Iones totales)	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
Ac. decanoico	-0.0346575	0.0427762	6	0.992	0.98406
Ac. undecanoico	-0.0476954	0.0563376	6	0.996	0.99201
Ac. dodecanoico	-0.0301736	0.0597312	6	0.998	0.99600
Ac. tridecanoico	-0.0357533	0.0682858	6	0.997	0.99400
Ac. tetradecanoico	-0.0485512	0.0765998	6	0.997	0.99400
Ac. pentadecanoico	-0.0488862	0.0786438	6	0.997	0.99400
Ac. hexadecanoico	-0.0324105	0.0838183	6	0.997	0.99400
Ac. heptadecanoico	-0.0493778	0.0835346	6	0.997	0.99400
Ac. octadecanoico	-0.0541262	0.0881155	6	0.997	0.99400
Ac. nonadecanoico	-0.0544573	0.0829758	6	0.997	0.99400
Ac. eicosanoico	-0.0670355	0.0849826	6	0.997	0.99400
Ac. heneicosanoico	-0.0586301	0.0795097	6	0.997	0.99400
Ac. docosanoico	-0.0586301	0.0739908	6	0.997	0.99400
Ac. tricosanoico	-0.0725998	0.0762064	6	0.996	0.99201
Ac. tetracosanoico	-0.0862982	0.0588905	6	0.997	0.99400

Compuesto (m/z 117)	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
Ac. decanoico	-0.0049	0.0046	5	0.991	0.9832
Ac. undecanoico	-0.0142	0.0073	6	0.997	0.9936
Ac. dodecanoico	-0.0099	0.0079	6	0.997	0.9942
Ac. tridecanoico	-0.0095	0.0086	6	0.998	0.9969
Ac. tetradecanoico	-0.0088	0.0093	6	0.9989	0.9979
Ac. pentadecanoico	-0.0088	0.0096	6	0.9989	0.9979
Ac. hexadecanoico	-0.0068	0.0101	6	0.9989	0.9980
Ac. heptadecanoico	-0.0090	0.0099	6	0.9989	0.9979
Ac. octadecanoico	-0.0082	0.0102	6	0.9991	0.9983
Ac. nonadecanoico	-0.0100	0.0097	6	0.9989	0.9978
Ac. eicosanoico	-0.0108	0.0098	6	0.9989	0.9980
Ac. heneicosanoico	-0.0120	0.0094	6	0.997	0.9951
Ac. docosanoico	-0.0131	0.0088	6	0.997	0.9935
Ac.tricosanoico	-0.0151	0.0090	6	0.996	0.9927
Ac. tetracosanoico	-0.0062	0.0056	6	0.996	0.9918

Tabla 14: Rectas de calibrado de ácidos.

Compuesto (m/z)	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
Ac. Pinónico (171)	0.008	0.0073	6	0.982	0.9611
Ac. Norpinónico (157)	0.0003	0.0095	6	0.993	0.9864
	0.0026	0.0057	6	0.988	0.9773
Ac. Pinico (171)	-0.0423	0.0202	6	0.996	0.9925
	-0.0138	0.0067	6	0.997	0.9941
Ac. Azeláico (317)	-0.0628	0.0313	6	0.997	0.9941
Ac. Palmitoleico (311)	-0.0224	0.0373	6	0.9998	0.9997
Ac. Linoleico (117)	-0.068	0.0404	6	0.994	0.9882
Ac. Oleico (117)	-0.0528	0.0464	6	0.991	0.983

2.4.2. Cromatografía de líquidos.

2.6.2.1. Condiciones de operación HPLC.

El análisis de los PAHs presentes en las muestras se realizó mediante HPLC, siguiendo la metodología previamente desarrollada en el laboratorio para el análisis de estos compuestos en agua y sedimentos ⁽⁷⁰⁾.

2.6.2.2. Calibrados.

En la Tabla 15 están recogidas las rectas de calibrado de los PAHs medidos mediante HPLC con detector de fluorescencia. Se midieron 12 concentraciones

comprendidas entre los 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se empleó una columna de C18 (250 cm x 4.6 mm x 5 μm) y una mezcla de acetonitrilo/agua como fase móvil.

Tabla 15: Rectas de calibrado de PAHs

Compuesto	Ordenada Origen	Pendiente	n	r	r ²
F	3.107	18.567	12	0.9997	0.99945
Ph	1.964	20.084	12	0.9998	0.99965
An	1.668	5.690	12	0.9999	0.99992
Fl	0.754	3.415	12	0.9999	0.99993
Py	1.302	5.948	12	0.9999	0.99979
BaA	0.760	1.937	12	0.9999	0.99989
Chr	3.088	23.490	12	0.9997	0.99939
BbF	1.003	3.531	12	0.9999	0.99992
BkF	5.783	30.515	12	0.9992	0.99843
BaP	2.599	3.816	12	0.9981	0.99625
DBA	1.401	3.662	12	0.9999	0.99987
BghiPe	1.305	4.032	12	0.9999	0.99986

3. RESULTADOS.

3.1. Análisis gravimétrico.

Se ha procedido al análisis de un total de 89 muestras de PM2.5, recogidas entre los meses de abril de 2004 y abril de 2005. En la Figura 11 se presentan los niveles de PM2.5 obtenidos a lo largo de los 13 meses de muestreo. No se aprecia una tendencia clara en las concentraciones obtenidas a lo largo del año, solamente picos de concentración en meses de otoño e invierno.

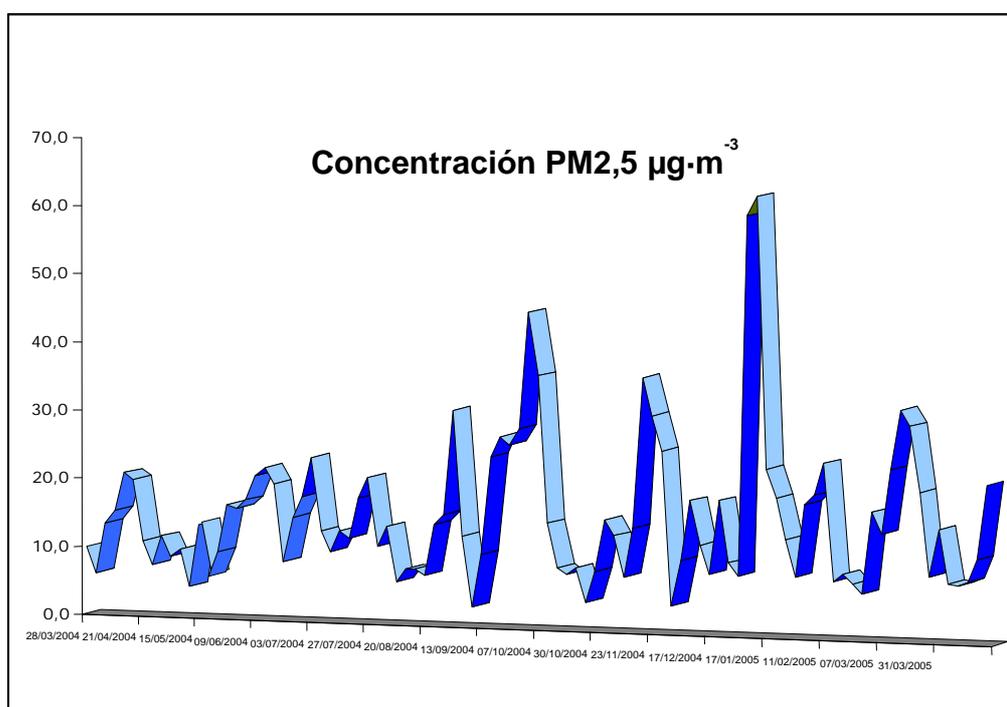


Figura 11: Concentración de PM2.5 obtenida en el muestreo desde Abril 2004 a Abril 2005.

En la Tabla 16 se recogen los intervalos de concentración obtenidos en el análisis gravimétrico, así como los valores medios obtenidos para cada mes y estación del año. En la normativa vigente, no existe un valor límite para los niveles de PM2.5, aunque la UE y la EPA han propuesto un valor límite diario de $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ que no podrá superarse en más de 35 ocasiones al año.

Tabla 16: Valores medios e intervalos de concentración de la fracción PM2.5, así como días muestreados y días que han presentado valores superiores a 35 µg·m⁻³.

Periodo muestreo	Muestras analizadas	Superaciones de PM2.5	Intervalo (µg·m ⁻³)	Media (µg·m ⁻³)
Abril 2004	4	0	7.6 – 11.9	9.9
Mayo 2004	6	0	4.7 – 16.8	10.2
Junio 2004	7	0	8.7 – 22.4	17.4
Julio 2004	8	0	10.4 – 24.1	16.5
Agosto 2004	8	0	6.3 – 16.4	13.5
Septiembre 2004	8	0	3.1 – 31.6	21.0
Octubre 2004	7	2	4.3 – 46.3	17.6
Noviembre 2004	7	1	8.2 – 37.3	21.4
Diciembre 2004	7	0	4.2 – 19.8	12.5
Enero 2005	7	2	8.9 – 64.1	29.0
Febrero 2005	8	0	6.9 – 25.7	14.8
Marzo 2005	5	0	15.6 – 33.7	24.5
Abril 2005	7	0	8.6 – 23.3	13.4
Primavera	23	0	4.7 – 23.3	13.4
Verano	24	0	3.1 – 31.6	14.8
Otoño	21	3	4.3 – 46.3	18.4
Invierno	21	2	4.2 – 64.1	21.8

Las concentraciones medias obtenidas durante el otoño e invierno son ligeramente superiores a las alcanzadas en verano e invierno. Debido a que los aportes biogénicos suelen ser mayores durante la primavera y verano (como consecuencia de una mayor polinización de las plantas), el hecho de obtener mayores concentraciones durante el otoño e invierno, se debe a un mayor aporte antropogénico en la zona de muestreo durante este periodo.

Son varias las razones que pueden aumentar considerablemente los niveles de PM2.5. Los fenómenos de estabilidad atmosférica favorecen los episodios de contaminación por PM2.5, ya que no se produce la dispersión de las partículas en la atmósfera. Estos episodios suelen producirse durante los meses de invierno, pudiendo ser responsables del aumento de los niveles de PM2.5 observados. Otros aportes extra de material particulado son causados por fenómenos de intrusión de polvo africano. Este hecho tiene una importancia mucho mayor en la fracción de PM10, aunque en el PM2.5 también puede contribuir ligeramente a un aumento de

sus niveles. Por último, debido a que la zona de muestreo se localiza en una zona rural, los incendios forestales pueden ser un origen de PM2.5.

Gómez-Comino y col. ⁽⁷⁾ señalan que en los meses de septiembre y octubre de 2004 se produjo un fenómeno de intrusión de polvo africano que, junto a un episodio de quema de biomasa, aumentó los niveles de material particulado en la zona de Chapinería. Estos datos deben de ser confirmados con el análisis de la composición química de la fracción orgánica del PM2.5, que se presenta en este estudio.

3.1.1. Análisis de correlaciones

Para conocer la influencia de las condiciones meteorológicas en los niveles de PM2.5 se ha realizado un estudio de correlaciones. Los resultados están recogidos en la Tabla 17.

Tabla 17: Correlaciones entre PM2.5 y las diferentes variables meteorológicas.

	Humedad	Precipitación	PM2.5	Presión	Radiación	Temperatura	Velocidad
Humedad	1						
Precipitación	0.48	1					
PM2.5	-0.07	-0.20	1				
Presión	-0.14	-0.44	0.44	1			
Radiación	-0.68	-0.29	-0.16	-0.04	1		
Temperatura	-0.53	-0.12	0.02	-0.01	0.70	1	
Velocidad	-0.21	0.01	-0.51	-0.46	0.20	-0.06	1

De acuerdo con las correlaciones obtenidas, la concentración de PM2.5 está poco influenciada por las condiciones meteorológicas. Únicamente la presión atmosférica y la velocidad del viento están relacionadas con el PM2.5. Existe una correlación positiva entre el nivel de PM2.5 y la presión atmosférica y una correlación negativa entre el PM2.5 y la velocidad del viento.

La ausencia de viento y las elevadas presiones atmosféricas son dos características asociadas a la estabilidad atmosférica. Algunos autores han demostrado que la dispersión de material particulado es mucho menor en

situaciones atmosféricas de gran estabilidad, de ahí que durante esos días los niveles de PM2.5 sean ligeramente superiores ⁽⁷¹⁾.

3.1.2. Comparación con otras zonas

Los resultados de PM2.5 obtenidos en este trabajo han presentado un valor medio de $16.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, que supera ligeramente el valor medio anual objetivo propuesto por la EPA ($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), pero no así el valor medio anual objetivo propuesto por la UE ($25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Los valores obtenidos en Chapinería son muy inferiores a los recogidos en algunas ciudades de China, que se caracterizan por ser zonas muy contaminadas. Por ejemplo en Nanjing se alcanzaron valores medios de $247 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en verano ⁽⁵²⁾, mientras que en Pekín ⁽²⁹⁾, se midieron concentraciones medias de 66, 78, $77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en verano, otoño e invierno, respectivamente, que siguen siendo más elevados que los recogidos en Chapinería.

En España se ha documentado extensamente el nivel de partículas presentes en atmósferas urbanas. Concretamente, el trabajo de Viana y col. ⁽⁷²⁾, relativo a una campaña de muestreo en Barcelona durante el verano e invierno de 2004 en una zona típicamente urbana. Utilizando un captador de alto volumen de características similares al empleado en este estudio, la concentración media en verano es de $16.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y en invierno de $25.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estos valores son ligeramente superiores a los obtenidos en nuestro estudio, debido al carácter urbano de la zona de Barcelona. Al igual que ocurre en Chapinería los valores obtenidos en invierno son superiores a los obtenidos en verano, ya que durante los meses de invierno hay un mayor aporte antropogénico al aerosol y una menor capacidad de mezcla de las capas inferiores de la atmósfera. Querol y colaboradores ⁽⁷³⁾ han medido los niveles de PM2.5 en Bemantes, una zona rural en la costa del mar Cantábrico, con un valor medio de $13.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el año 2001, siendo ligeramente inferior al recogido en esta Memoria, $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Otros estudios se han llevado a cabo en zonas rurales, como es el caso del realizado en "DEMOKRITOS" un centro de investigación situado en las afueras de

Atenas y rodeado de zonas boscosas ⁽⁷⁴⁾. Los valores medios obtenidos en la primavera, verano e invierno del 2003 son $25.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $21.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $14.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Como puede observarse, los valores obtenidos en verano y primavera son superiores a los medidos en la zona de Chapinería, atribuyéndose a un mayor aporte biogénico en la zona. En cambio, las muestras de invierno presentan menor nivel de PM2.5 que en Chapinería, posiblemente debido a que Chapinería está influenciada por fuentes antropogénicas inexistentes en los alrededores de Atenas.

La campaña realizada en el valle del Tennessee ⁽⁷⁵⁾ obtuvo las concentraciones de PM2.5 en una zona rural durante cuatro periodos del año 2001. Los valores obtenidos son $7.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $12.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $17.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $10.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el invierno, primavera, verano y otoño, respectivamente. Estos valores son ligeramente inferiores a los recogidos en este estudio, siendo los valores más elevados los alcanzados durante el verano, al contrario de lo que ocurre en Chapinería.

Con los datos obtenidos, podemos concluir que en Chapinería, las concentraciones medidas son típicas de una zona rural pero con ligeros aportes de antropogénicos durante los meses de invierno y otoño. El estudio de la fracción orgánica nos ayudará a estimar las fuentes probables de dichos aportes antropogénicos.

3.1.3. Variación del PM2.5 en función del día muestreado

La gran mayoría de las fuentes de material particulado, ya sean de origen antropogénico o biogénico, se caracterizan por aportar el material particulado de forma intermitente, pudiendo seguir un patrón preestablecido, y son pocos los casos en los que el aporte se realiza de forma constante.

Son numerosos los trabajos que han estudiado las diferencias de aporte de material particulado en función de la época del año. Es bien conocido que el aporte de PAH es mayor durante el invierno. En este apartado se estudiarán las diferencias de concentración de PM2.5 entre los días de la semana y los fines de semana.

En la Tabla 18 se presentan los valores medios medidos en el año y en cada estación. Puede observarse que los días muestreados correspondientes al fin de semana presentan valores inferiores a los obtenidos en los días de diario. Esta tendencia se cumple en todas las estaciones a excepción del verano, ya que el episodio ya citado de intrusión de polvo africano fue registrado en sábado y domingo.

Tabla 18: Valores medios obtenidos en función del día muestreado.

	Lunes - Viernes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fin de semana ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Anual	18.8	11.6
Primavera	15.3	9.1
Verano	14.7	15.0
Otoño	19.3	12.9
Invierno	25.9	8.8

En el resto de estaciones, ha habido un aporte extra de partículas los días entre semana. Este patrón de emisión es imposible que sea causado por una fuente biogénica, siendo únicamente la acción del hombre la causante de este aporte extra en los días de la semana. Una fuente muy probable de este material particulado es el tráfico, que aumenta los días entre semana en comparación con los días del fin de semana, aunque deberá ser confirmado con el análisis de la composición orgánica de la fracción PM2.5.

3.2. Estudio de la fracción orgánica.

En las Tablas A, B, C, D y E del Anexo se recogen las concentraciones de cada uno de los compuestos estudiados, a lo largo de los 13 meses de muestreo.

3.2.1. Compuestos alifáticos.

Se han cuantificado 25 congéneres de la familia de *n*-alcanos, concretamente los comprendidos entre el alcano de 17 átomos de carbono y el alcano de 41 átomos de carbono. Los *n*-alcanos con menos de 17 átomos de carbono se han identificado en varias muestras, pero no se han cuantificado ya que debido a su volatilidad su recuperación es baja. Además, en la mayoría de las muestras, se ha cuantificado fitano y pristano.

En las Figuras 12-15 se presentan los cromatogramas típicos de la fracción de compuestos alifáticos en las cuatro estaciones estudiadas.

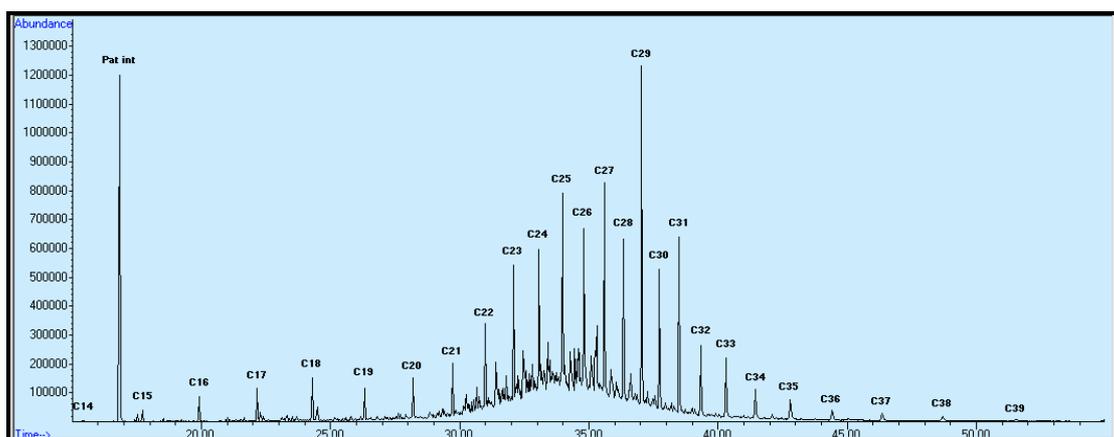


Figura 12: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 30/4/2004 (PRIMAVERA).

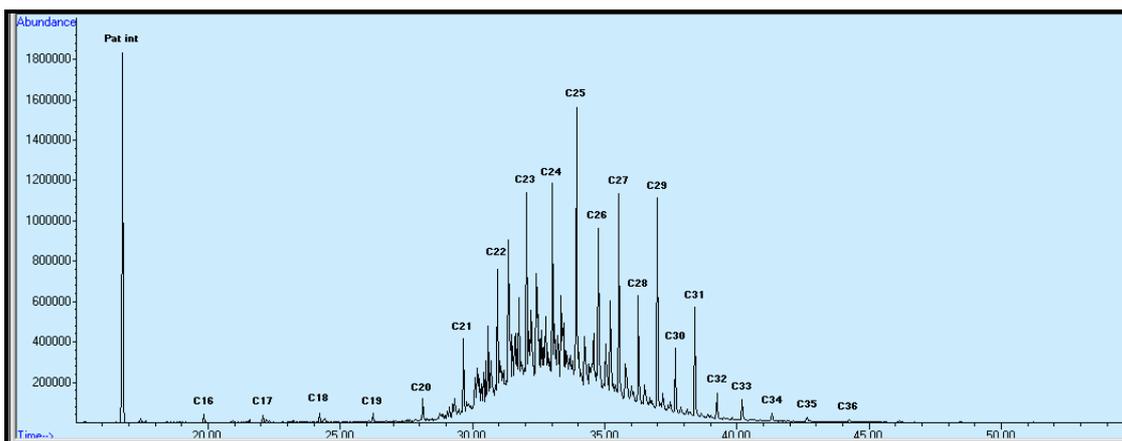


Figura 13: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 10/7/2004 (VERANO).

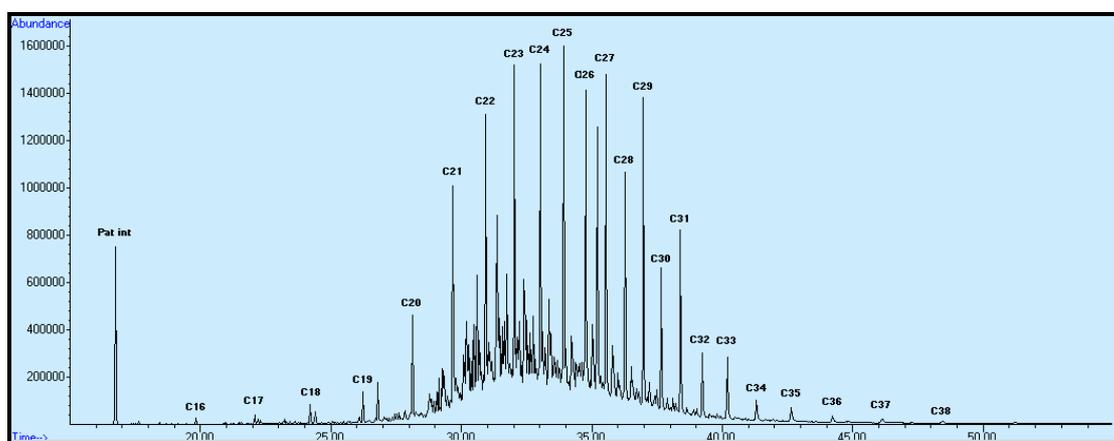


Figura 14: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 16/12/2004 (OTOÑO).

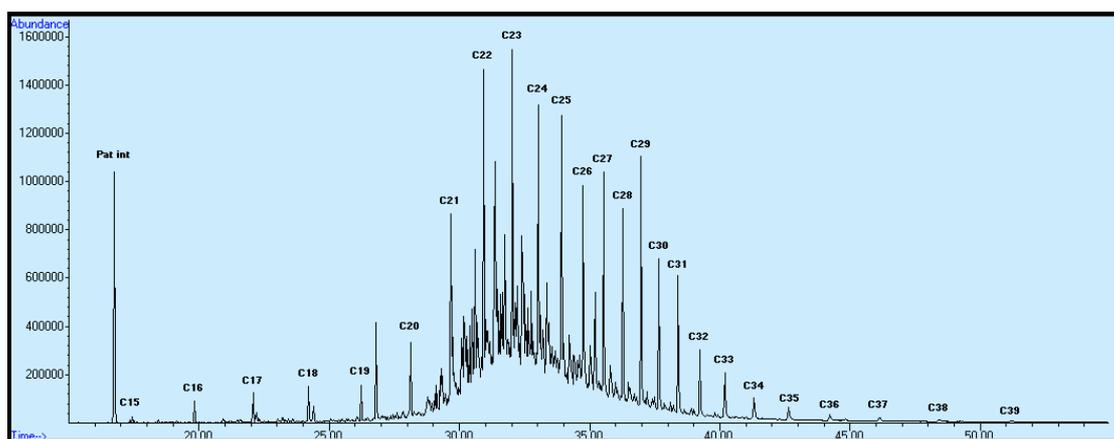


Figura 15: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 21/2/2005 (INVIERNO).

Todos los cromatogramas presentan el perfil característico de la serie homóloga de *n*-alcanos, con un aumento de la línea base entre los *n*-alcanos de 20 y 33 átomos de carbono, indicando la presencia de una mezcla de compuestos

ramificados e insaturados sin resolver, denominado según sus siglas en inglés UCM. La presencia de UCM es propia de las emisiones antropogénicas, y se cuantifica operando en modo SCAN.

Todos los cromatogramas, a excepción de la primavera, presentan los picos cromatográficos más intensos centrados en el alcano de 23 a 25 átomos de carbono, siendo el alcano de 29 átomos de carbono el más intenso en la primavera. Es destacable el predominio de los alcanos impares en los congéneres $>C_{25}$, principalmente durante la primavera y verano. Este predominio es una característica de las emisiones biogénicas, que se han producido en la zona de muestreo.

También se han cuantificado los alcanos ramificados fitano y pristano. Su presencia es característica de un aporte antropogénico en el aerosol de la zona, principalmente debido a la quema de combustibles fósiles.

En la Tabla 19 se presentan los valores medios anuales de los compuestos alifáticos estudiados.

Tabla 19: Valores medios anuales de los compuestos alifáticos.

Comp. alifático	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	s
C ₁₈	0.81	0.71	3.78	0.522
C ₁₉	0.51	0.35	2.44	0.468
C ₂₀	0.94	0.77	3.50	0.764
C ₂₁	1.40	1.02	4.97	1.110
C ₂₂	1.80	1.38	4.90	1.262
C ₂₃	2.02	1.67	7.89	1.490
C ₂₄	2.01	1.73	8.28	1.504
C ₂₅	2.09	1.67	9.06	1.532
C ₂₆	1.67	1.28	6.12	1.281
C ₂₇	1.78	1.31	6.46	1.371
C ₂₈	1.30	1.08	6.79	1.063
C ₂₉	1.98	1.59	9.21	1.797
C ₃₀	1.05	0.81	10.64	1.238
C ₃₁	1.61	1.10	11.02	1.713
C ₃₂	0.68	0.44	8.74	1.032
C ₃₃	0.86	0.44	5.29	1.079
C ₃₄	0.55	0.38	3.49	0.527
C ₃₅	0.50	0.33	2.56	0.423
C ₃₆	0.38	0.30	1.30	0.232
C ₃₇	0.33	0.29	0.88	0.159
C ₃₈	0.34	0.35	0.92	0.174
C ₃₉	0.27	0.28	0.74	0.149
C ₄₀	0.25	0.26	0.69	0.139
Fitano	1.12	1.06	2.88	0.473
Pristano	0.78	0.72	3.42	0.484
Total	25.4	19.3	81.1	17.32

Los valores medios anuales de los compuestos alifáticos presentan a los congéneres C₂₃, C₂₄ y C₂₅ como los más abundantes durante todo el año. El hecho de que estos compuestos sean los más abundantes es característico de una contribución antropogénica en la zona de muestreo. Por otro lado, los compuestos de 29 y 31 átomos de carbono han presentado picos de máxima concentración en algunos periodos del año, sugiriendo un aporte biogénico puntual en la zona de muestreo. Los valores de desviación estándar para estos compuestos son los mayores de todos los congéneres estudiados, confirmando que los máximos alcanzados han sido en días puntuales, principalmente durante primavera y verano.

Las concentraciones obtenidas para fitano y pristano han presentado pequeñas desviaciones, sugiriendo la existencia de un aporte más o menos constante a lo largo de todo el periodo de muestreo.

Existen diversos parámetros que nos permiten asignar el origen de los alcanos presentes en el aerosol atmosférico. Para el caso de los alcanos, los más empleados son el CPI, el % Wax y el ACL. Además, es muy útil el estudio de algunos marcadores específicos, como es el caso del fitano y pristano. En la Tabla F del Anexo quedan reflejados los valores de estos parámetros en cada uno de los días muestreados.

En la mayoría de las muestras, los valores de CPI están comprendidos entre 1.0 y 1.5, sin apreciarse una variabilidad estacional clara. Estos valores sugieren que los alcanos presentes en el aerosol atmosférico tienen un origen predominantemente antropogénico con ligerísimos aportes biogénicos. Sin embargo los días que han presentado valores de $CPI > 2$, concretamente el 8/5/2004 y el 20/8/2004, los aportes biogénicos son mayores, debido a un aumento de la emisión producida por la cera de las plantas.

Los valores de % WNA son inferiores al 20 % en 76 de las 89 muestras recogidas. Estos valores confirman que la principal fuente de alcanos en el aerosol de la zona es antropogénica. A diferencia con los valores de CPI, se ha observado una ligera variabilidad estacional, presentando los días de mayo, junio y julio valores de % WNA superiores al resto de días muestreados. Estos valores se deben a que existe una mayor emisión de compuestos provenientes de las plantas como consecuencia de existir una mayor floración durante estos días.

El ACL presenta valores comprendidos entre 24.9 – 29.8 con un valor medio de 27. Los valores de ACL inferiores a 26 son característicos de emisiones antropogénicas, por lo que un valor de 27 sugiere la presencia de aportes antropogénicos con una ligera contribución biogénica. Este hecho está en concordancia con los resultados obtenidos en el análisis de CPI y % WNA.

3.2.2. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Se han cuantificado 12 hidrocarburos aromáticos policíclicos en la fracción particulada del aerosol atmosférico. En la Tabla 20 se presentan los valores medios,

las concentraciones máximas y la desviación estándar de cada uno de los PAHs estudiados en esta Memoria.

Tabla 20: Valores medios anuales de PAHs

PAHs	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Mediana ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Máximo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	s
Fluoreno	17.4	1.8	1135.3	129.11
Fenantreno	72.0	62.1	365.8	53.98
Antraceno	15.0	3.0	574.4	69.06
Fluoranteno	88.3	76.2	391.0	69.36
Pireno	182.9	113.8	1053.7	207.98
B(a)A	95.5	42.3	620.5	120.95
Criseno	211.8	125.1	941.0	211.43
B(b)F	159.8	85.4	843.5	171.04
B(k)F	55.0	26.9	343.9	68.13
B(a)P	112.3	33.5	1055.7	177.35
DBA	14.1	5.0	101.5	20.92
B(ghi)Pe	248.9	106.8	1871.1	337.24

Los congéneres más abundantes a lo largo de todo el año son Pireno, Criseno y B(ghi)Pe. Afortunadamente, estos tres compuestos están clasificados como no cancerígenos para el ser humano. Estos compuestos han presentado los máximos de concentración junto B(a)P y Fluoreno. Hay que destacar el elevado valor alcanzado por el B(a)P ya que este compuesto tiene carácter cancerígeno. Los 12 PAHs presentan elevados valores de desviación estándar, lo que sugiere una cierta variabilidad en las emisiones de estos contaminantes.

El estudio de determinados parámetros y relaciones de concentración nos permite identificar las principales fuentes de emisión de los PAHs. En la Tabla 21 se presentan algunas de estas relaciones de concentración.

Tabla 21: Relaciones de concentración para los PAHs.

Día	$\frac{B(a)A}{(B(a)A + Cr)}$	CPAHs TPAHs	FI FI + Pyr	$\frac{B(a)A}{B(ghi)Pe}$	Día	$\frac{B(a)A}{(B(a)A + Cr)}$	CPAHs TPAHs	FI FI + Pyr	$\frac{B(a)A}{B(ghi)Pe}$
21/04/04	0.25	0.80	*	0.18	22/10/04	0.36	0.74	0.57	0.57
22/04/04	0.32	0.89	0.57	0.47	29/10/04	0.22	0.89	0.41	0.15
29/04/04	0.31	0.88	0.56	0.33	30/10/04	0.36	0.91	0.67	*
30/04/04	0.25	0.71	0.71	0.19	06/11/04	0.32	0.96	0.15	0.46
07/05/04	0.42	0.94	0.29	0.94	07/11/04	0.28	0.85	0.00	0.37
08/05/04	0.24	0.73	0.56	0.26	14/11/04	0.20	0.96	0.17	0.32
15/05/04	0.36	0.56	0.55	0.19	15/11/04	0.38	0.93	0.77	0.57
23/05/04	0.27	0.97	0.21	0.12	22/11/04	0.31	0.95	0.13	0.43
24/05/04	0.29	0.66	0.61	0.20	23/11/04	0.36	0.92	*	0.52
31/05/04	0.36	0.94	0.21	0.35	30/11/04	0.35	0.96	0.11	0.38
08/06/04	0.20	0.87	0.19	0.27	01/12/04	0.36	0.92	0.41	0.42
16/06/04	0.21	0.89	0.26	0.29	08/12/04	0.35	0.96	0.13	0.53
17/06/04	0.42	0.87	0.45	0.81	09/12/04	0.37	0.97	0.59	0.49
24/06/04	0.31	0.89	0.24	0.29	16/12/04	0.23	0.94	0.14	0.22
02/07/04	0.34	0.93	0.21	0.35	17/12/04	0.14	0.95	0.38	0.32
10/07/04	0.20	0.97	0.20	0.31	24/12/04	0.33	0.96	0.41	0.39
18/07/04	0.21	0.88	0.24	0.29	25/12/04	0.31	0.98	0.52	0.46
26/07/04	0.22	0.88	0.21	0.24	01/01/05	0.28	0.97	0.38	0.23
03/08/04	0.19	0.87	0.25	0.36	12/01/05	0.30	0.95	0.70	0.44
11/08/04	0.22	0.90	0.24	0.23	13/01/05	0.37	0.95	0.47	0.46
12/08/04	0.19	0.95	0.19	0.49	17/01/05	0.34	0.93	0.66	0.44
19/08/04	0.17	0.93	0.18	0.19	18/01/05	0.24	0.97	0.34	0.33
20/08/04	0.21	0.88	0.25	0.37	25/01/05	0.28	0.93	0.54	0.39
27/08/04	0.16	0.94	0.18	0.18	26/01/05	0.25	0.92	0.37	0.26
28/08/04	0.30	0.89	0.55	0.37	02/02/05	0.35	0.95	0.60	0.55
04/09/04	0.18	0.89	0.20	0.20	03/02/05	0.28	0.95	0.43	0.36
05/09/04	0.34	0.91	0.49	0.53	11/02/05	0.40	0.96	0.82	0.56
12/09/04	0.29	0.97	0.19	0.25	12/02/05	0.23	0.88	0.52	0.30
13/09/04	0.17	0.94	0.35	0.44	19/02/05	0.28	0.92	0.72	0.53
20/09/04	0.20	0.84	0.42	0.25	20/02/05	0.25	0.93	0.56	0.39
21/09/04	0.26	0.89	0.56	0.45	27/02/05	0.21	0.97	*	0.35
28/09/04	0.21	0.85	0.42	0.21	07/03/05	0.26	0.91	0.50	0.47
29/09/04	0.41	0.83	0.60	1.17	15/03/05	0.28	0.91	0.16	0.44
06/10/04	0.23	0.90	0.38	0.21	31/03/05	0.17	0.83	0.39	0.33
07/10/04	0.34	0.87	0.53	0.52	01/04/05	0.36	0.88	0.51	0.54
13/10/04	0.22	0.91	0.33	0.29	16/04/05	0.20	0.85	0.55	0.41
14/10/04	0.35	0.77	0.25	0.44	24/04/05	0.20	0.82	0.44	0.28
21/10/04	0.27	0.88	0.50	0.17					

* No calculado.

La relación entre el B(a)A y el Criseno ha presentado valores comprendidos entre 0.14 – 0.42. Los valores inferiores a 0.36 son típicos de emisiones diesel, mientras que cuando están comprendidos entre 0.28 y 1.2 son característicos de gasolinas. Según los resultados obtenidos, la principal fuente de PAHs a la atmósfera es la emisión diesel, existiendo también un aporte de gasolina, aunque en menor medida. No se aprecia una tendencia clara de esta relación a lo largo del año muestreado.

Los valores recogidos en la relación entre los compuestos no alquilados producidos en la combustión frente a la concentración total de PAHs, presentan en la mayoría de muestras valores comprendidos entre 0.8 y la unidad, por lo que la mayor parte de compuestos medidos en las muestras son producidos por la quema de combustibles fósiles, siendo mínimo el aporte debido a la volatilización de los combustibles fósiles.

La relación FI/ Py ha presentado valores comprendidos entre 0.19 – 0.77. Estos valores son similares a los previamente publicados ⁽⁵⁵⁾. Los valores comprendidos entre 0.36 – 0.40 son típicos de automóviles que utilizan catalizador ⁽⁶⁾. En nuestro estudio únicamente 6 días presentan estos valores. Por otro lado, esta relación presenta una cierta tendencia, ya que durante los meses de verano se obtienen valores más bajos.

La relación entre el B(a)P y el B(ghi)Pe ha proporcionado valores comprendidos entre 0.18 – 1.17, siendo solamente 2 días los que han presentado un valor superior a 0.9. Estos resultados muestran a las emisiones producidas por los vehículos como la principal fuente de PAHs en la zona de Chapinería, sin existir una contribución clara de la combustión de carbón.

Según los resultados presentados, las emisiones diesel producidas por diferentes vehículos se revelan como la principal fuente de PAHs en la zona de Chapinería.

3.2.3. Compuestos alcohólicos.

Se han cuantificado los alcoholes lineales comprendidos entre el C₁₂ y el C₃₀. Para el caso de los alcoholes con más de 22 átomos de carbono, no se disponía de patrón de referencia para realizar un calibrado, por lo que su cuantificación ha sido realizada con el alcohol C₂₂.

En las Figuras 16-19 se presentan los cromatogramas típicos, uno por cada estación del año, de la fracción de compuestos alcohólicos. Se presentan los

cromatogramas de la relación masa-carga m/z 103, por ser característica de los compuestos alcohólicos derivatizados con BSTFA.

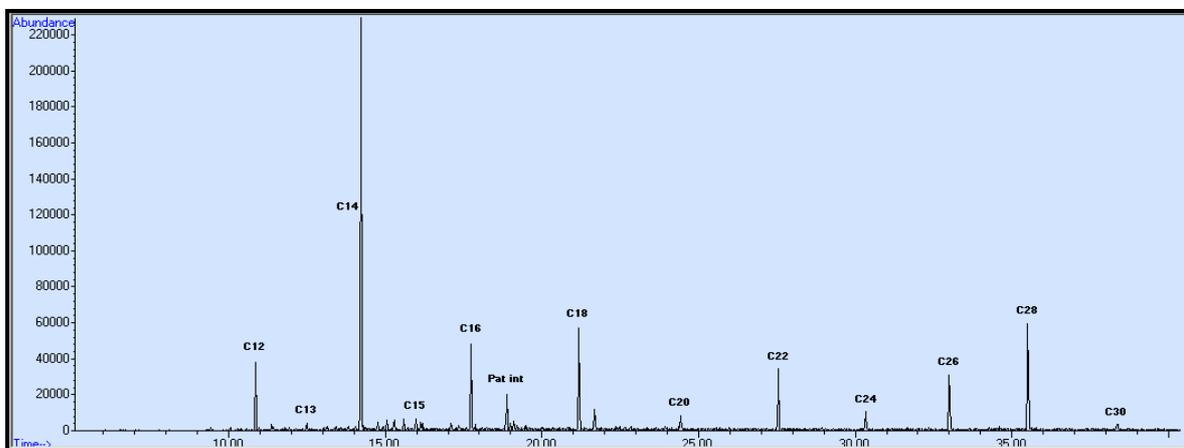


Figura 16: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 8/04/2005 (PRIMAVERA).

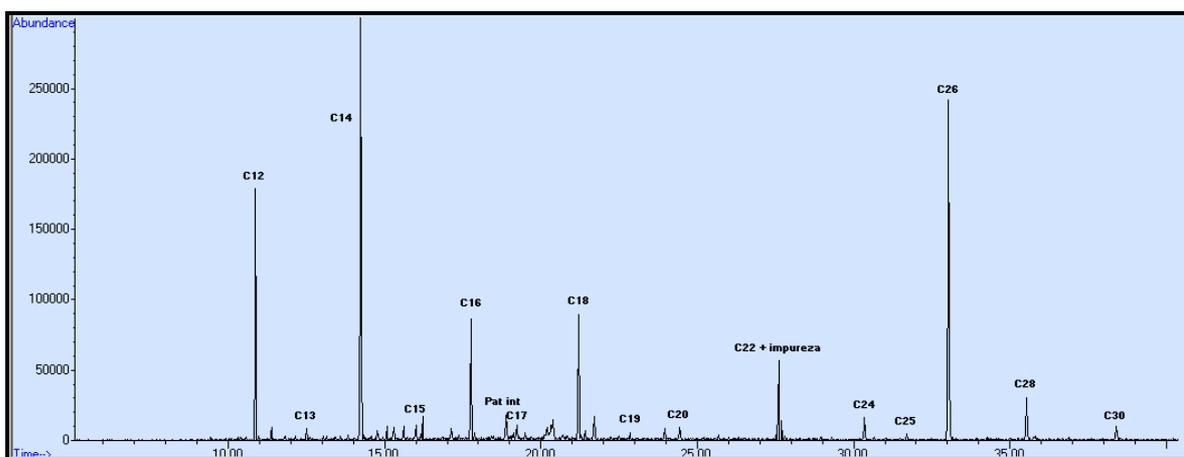


Figura 17: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 20/09/2004 (VERANO).

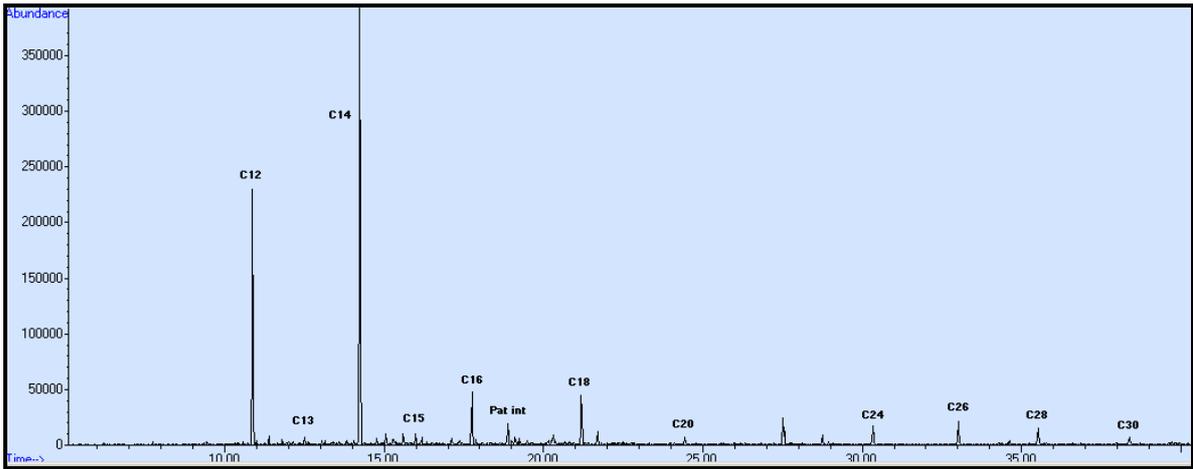


Figura 18: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 13/10/2004 (OTOÑO).

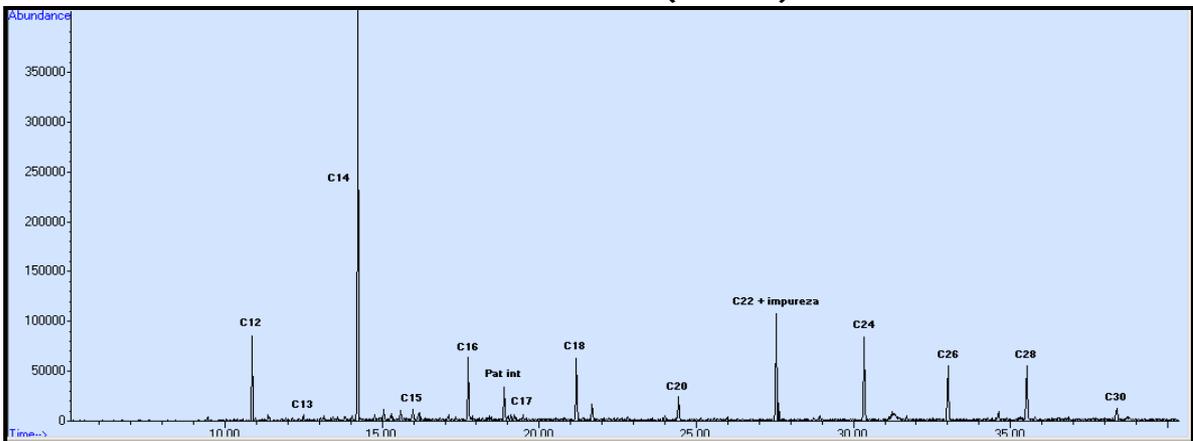


Figura 19: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 13/01/2005 (INVIERNO).

Todos los cromatogramas presentan un perfil bastante limpio de impurezas, destacando claramente los compuestos alcohólicos. Incluso en el cromatograma de TIC puede identificarse la serie homóloga de los alcoholes. Es destacable la presencia de un pico muy intenso junto al alcohol de 22 átomos de carbono, que se corresponde con un ftalato que coeluye junto al alcohol.

En la Tabla 22 se muestran los valores medios anuales para todos los compuestos alcohólicos cuantificados en este estudio.

Tabla 22: Valores medios anuales de los compuestos alcohólicos.

Alcohol	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	s
C ₁₂	25.08	19.43	70.17	16.202
C ₁₃	9.30	9.23	33.40	6.057
C ₁₄	26.04	22.87	65.08	12.797
C ₁₅	7.37	7.81	19.82	5.420
C ₁₆	11.62	9.53	43.24	8.855
C ₁₇	0.56	0.45	1.63	0.471
C ₁₈	8.17	6.94	19.54	4.732
C ₁₉	1.56	1.50	4.61	2.268
C ₂₀	2.56	2.09	14.93	3.241
C ₂₁	1.46	1.96	4.69	1.978
C ₂₂	2.11	0.71	17.71	4.130
C ₂₃	0.49	0.59	1.74	0.670
C ₂₄	3.08	1.16	27.24	5.173
C ₂₅	1.13	0.51	4.62	1.586
C ₂₆	4.00	1.65	46.50	7.175
C ₂₇	1.43	1.90	2.13	1.017
C ₂₈	3.02	1.97	18.31	3.515
C ₂₉	0.21	0.24	0.38	0.192
C ₃₀	1.39	0.94	6.93	1.610
Total	87.13	83.00	217.44	43.519

Las especies más abundantes han sido los alcoholes de 12 y 14 átomos de carbono. Se ha observado un claro predominio de los compuestos con un número par de carbonos, principalmente en los congéneres de >C₂₀, sugiriendo un importante aporte biogénico en la zona de muestreo. Los compuestos impares de más de 20 átomos de carbono presentan desviaciones estándar pequeñas, lo que nos indica que sus concentraciones son constantes a lo largo de todo el muestreo. Sin embargo, para los compuestos pares, las desviaciones estándar son mayores, sugiriendo la existencia de una variabilidad estacional.

En la Tabla F del Anexo se representan las relaciones de concentración y algunos parámetros para los alcoholes. Si se estudia el parámetro CPI, se observa que siempre es superior a 3, confirmándose el origen biogénico de los alcoholes en la zona de Chapinería. El valor medio de CPI para los alcoholes en los meses de verano es de 21, mientras que en los meses de invierno alcanza un valor medio de 5. Estos resultados confirman que durante el verano el aporte biogénico es mayor que durante el invierno. En esta estación existe un ligero aporte antropogénico, que no existe en verano, y es causante de que disminuya el CPI de los alcoholes durante el invierno.

El parámetro de % WNAL está comprendido entre 45 – 100 %, siendo el valor medio en verano de 77%, mientras que en invierno del 64%. Según estos valores, las aportes biogénicos son los responsables de la mayor parte de los alcoholes presentes en el aerosol, siendo de origen antropogénico algunos de los alcoholes presentes, principalmente en los meses de invierno.

3.2.4. Compuestos ácidos.

Se han cuantificado más de 25 compuestos ácidos entre los que se encuentra la serie homóloga de ácidos carboxílicos de cadena lineal comprendida entre el ácido de 9 átomos de carbono y el de 30 átomos de carbono, varios ácidos grasos insaturados y algunos productos de la degradación del α -pineno.

En las Figuras 20-23 se presentan los cromatogramas típicos de la fracción de compuestos ácidos en las cuatro estaciones. Se presentan los cromatogramas en modo SIM (ión extraído: m/z 117), por ser típico de los compuestos ácidos de cadena lineal derivatizados con BSTFA, mientras que en la esquina superior derecha se muestra el cromatograma en modo SCAN correspondiente a la zona de elución de los productos de degradación del α -pineno.

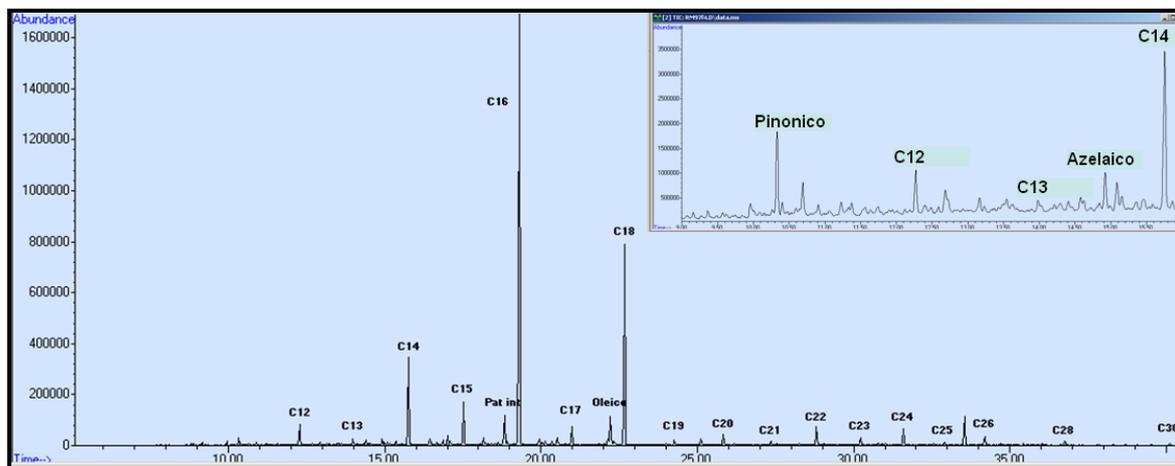


Figura 20: Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 25/04/2005 (PRIMAVERA). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma.

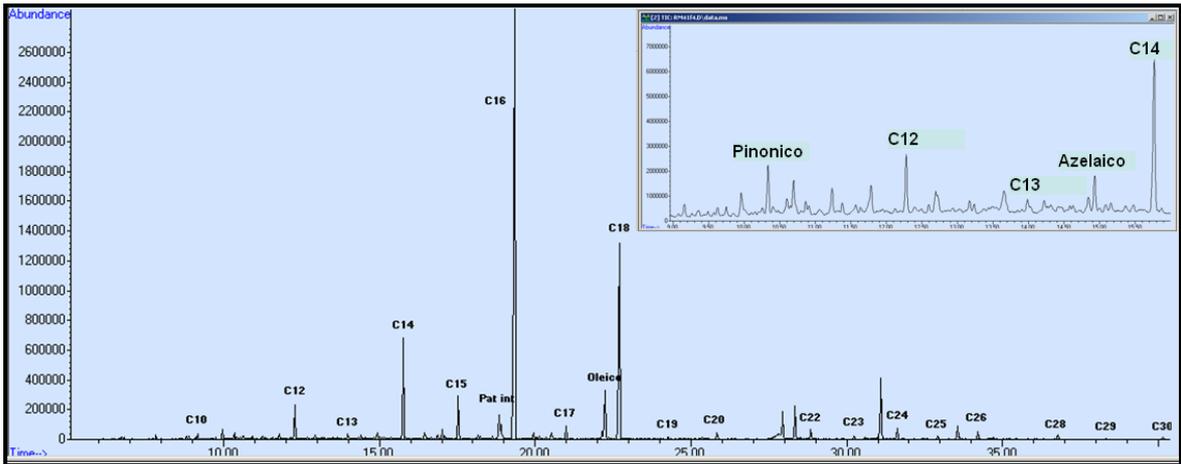


Figura 21: Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 4/09/2004 (VERANO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

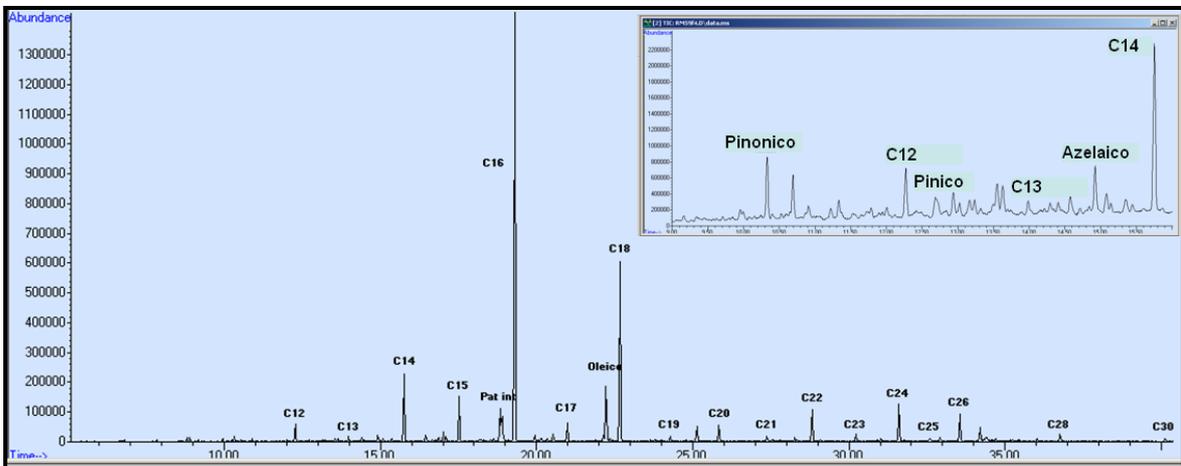


Figura 22: Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 14/11/2004 (OTOÑO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

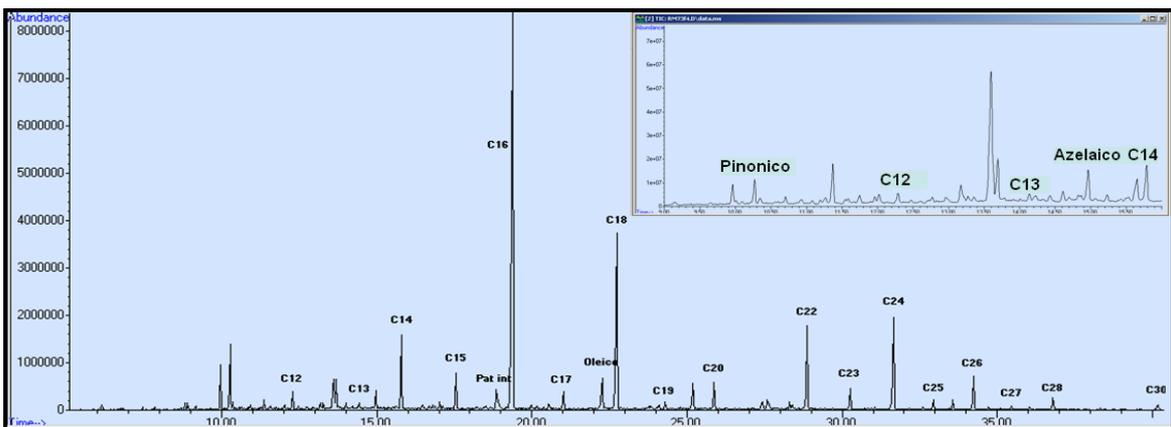


Figura 23: Cromatograma (TIC) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 13/1/2004 (INVIERNO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

Los cromatogramas TIC presentan un perfil con pocas impurezas, únicamente aparecen algunos ftalatos eluidos a los 25 y 27,5 minutos, pero que no interfieren en la cuantificación de los compuestos ácidos. Por otro lado, la zona del cromatograma comprendida entre los 10 y 15 minutos, presenta un mayor número de compuestos que dificulta la identificación de las especies de interés. Afortunadamente, el estudio de las relaciones m/z características de cada uno de los compuestos permite su cuantificación.

En la Tabla 23 se expresan los valores medios anuales y las concentraciones máximas obtenidas para cada uno de los compuestos ácidos estudiados.

Tabla 23: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos.

Ácido	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	s
C ₉	10.74	10.93	27.01	5.265
C ₁₀	10.25	10.69	25.75	4.699
C ₁₁	10.91	10.89	25.37	4.383
C ₁₂	15.86	15.83	47.58	9.077
C ₁₃	5.81	5.00	25.18	5.185
C ₁₄	18.34	18.61	59.08	9.702
C ₁₅	11.66	11.60	26.16	6.116
C ₁₆	58.16	40.11	404.43	59.129
C ₁₇	6.34	6.55	19.32	4.570
C ₁₈	30.25	24.10	203.36	29.135
C ₁₉	2.33	1.03	15.23	3.330
C ₂₀	4.63	3.14	19.70	5.040
C ₂₁	2.45	1.65	17.82	4.694
C ₂₂	10.11	6.44	61.19	12.837
C ₂₃	3.92	2.79	15.59	3.231
C ₂₄	17.31	8.47	101.81	20.882
C ₂₅	2.68	2.02	8.04	2.056
C ₂₆	8.05	4.86	35.04	7.548
C ₂₇	1.88	1.42	3.75	1.031
C ₂₈	4.02	2.92	14.89	3.069
C ₂₉	1.71	1.62	2.26	0.392
C ₃₀	3.10	2.32	8.28	2.109
Pinónico	18.93	10.75	78.67	19.109
Norpinónico	10.61	6.99	25.45	10.073
Pinico	10.13	6.83	45.22	10.116
Azeláico	7.11	4.51	36.15	9.428
Palmitoleico	33.32	33.32	33.32	-
Linoleico	9.47	2.51	63.88	14.437
Oleico	11.37	5.33	50.65	12.364
Total	214	212	903	156

Los resultados obtenidos presentan al ácido palmítico como el más abundante, seguido del ácido esteárico. Se puede observar un claro predominio de los compuestos pares, siendo esta distribución típica de las fuentes biogénicas. Son destacables las concentraciones obtenidas para los compuestos ácidos pares de más de 20 átomos de carbono, ya que éstos están presentes en la cera de hojas de árboles y plantas.

Las concentraciones medias de los productos derivados de la degradación del α -pineno son de 19, 11 y 10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, con valores máximos de 79, 25 y 45 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para los ácidos pinónico, norpinónico y pínico, respectivamente. La identificación de estas especies, junto a algunos ácidos insaturados y difuncionalizados, demuestra que la contribución secundaria en el aerosol atmosférico es significativa.

El estudio del parámetro CPI para los ácidos carboxílicos (Tabla F del Anexo) ha presentado siempre valores superiores a 3, con lo que se confirma el aporte biogénico de los ácidos carboxílicos al aerosol en la zona. Los valores medios alcanzados para otoño, invierno y primavera son de 5.6; 5.1 y 5.0 respectivamente. Para el verano se ha alcanzado un valor medio de 9.9 confirmándose que el aporte biogénico de ácidos carboxílicos es superior durante los meses de verano.

El parámetro % WNACI para los ácidos carboxílicos, ha alcanzado valores de 49, 62, 66 y 51 % para las estaciones de primavera, verano, otoño e invierno, respectivamente. Estos valores confirman el gran aporte biogénico en la zona de muestreo. Durante los meses de verano y otoño el aporte biogénico debido a la cera de las hojas es superior, en cambio, en invierno y primavera es ligeramente inferior.

Los valores de CPI y % WNACI alcanzados en otoño, nos presenta un aporte biogénico más importante que en invierno, pero esto no se refleja en las concentraciones totales. Se debe a que el aporte antropogénico durante los meses de otoño es inferior al de invierno. Una distribución similar ocurre para alcanos, PAHs y alcoholes, donde el aporte antropogénico durante los meses de invierno es superior al resto de estaciones.

En el caso de la relación C_{18}/C_{16} , los valores obtenidos están comprendidos entre 0.12 – 0.97, con un valor medio de 0.47. Estos resultados son típicos de emisiones producidas por vehículos o por la quema de biomasa. En el caso de la relación $C_{18}/C_{18:1}$, los valores están comprendidos entre 0.7 – 33.3, con un valor medio de 12. En invierno esta relación es inferior, valor medio de 4, mientras que en verano alcanza un valor medio de 25. Estos datos nos confirman que durante el verano, al existir una mayor intensidad de la radiación solar, los ácidos insaturados son degradados más rápidamente que en invierno.

Observando los valores alcanzados por estos compuestos, las mayores concentraciones obtenidas en los meses de invierno se deben a fenómenos de estabilidad atmosférica acompañados de un mayor aporte antropogénico, siendo este aporte muy inferior en los meses verano, donde el carácter biogénico del aerosol es más importante, como han confirmado los valores de CPI y % WNACI.

3.2.5. Variación estacional y semanal de la fracción orgánica.

En este apartado se tratarán de revelar las variaciones que se produzcan en la concentración de la fracción orgánica a lo largo de las cuatro estaciones del año. También se mostrará la existencia de una variabilidad semanal para algunos contaminantes atmosféricos.

(A) Hidrocarburos alifáticos

En la figura 24 se presenta la concentración total de alcanos en función de las estaciones y los días de la semana. En las Tablas 24 - 26 se presentan los valores medios, máximos y la desviación típica de las concentraciones individuales de los hidrocarburos alifáticos a fin de conocer que compuestos son los que presentan una mayor variabilidad.

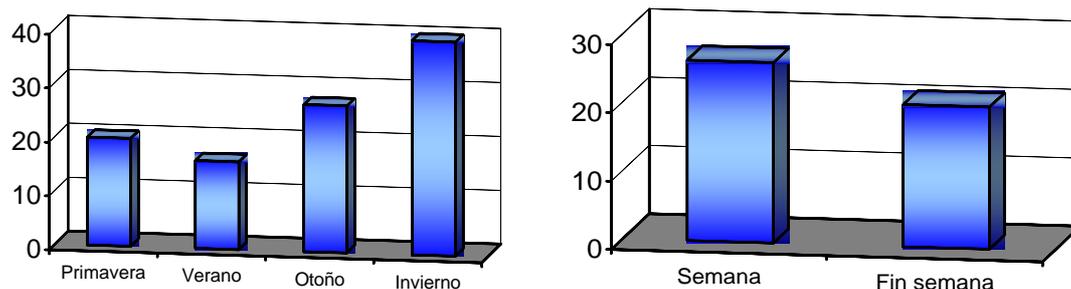


Figura 24: Concentración total alcanos en función de la estación y día de la semana

Se ha observado que durante el invierno la concentración total de alcanos es máxima, alcanzando un valor de $39.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, mientras que es mínima en verano, con una concentración de $16.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Los valores alcanzados durante los fines de semana son inferiores, $20.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ frente a $26.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ medidos durante la semana.

Tabla 24: Valores medios de los compuestos alifáticos durante primavera y verano.

Comp. alifático	Primavera				Verano			
	Promedio ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Mediana ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Máximo ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Desviación típica	Promedio ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Mediana ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Máximo ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Desviación típica
C ₁₈	0.75	0.59	3.78	0.881	0.51	0.51	0.63	0.082
C ₁₉	0.43	0.27	2.44	0.578	0.25	0.15	1.22	0.287
C ₂₀	0.56	0.31	2.48	0.637	0.52	0.30	2.02	0.545
C ₂₁	0.91	0.56	4.63	1.088	0.86	0.82	2.48	0.574
C ₂₂	0.97	0.75	4.17	0.944	1.22	1.09	2.57	0.618
C ₂₃	1.18	0.93	5.45	1.251	1.46	1.25	3.03	0.700
C ₂₄	1.20	0.74	3.14	0.836	1.51	1.18	3.77	0.820
C ₂₅	1.37	1.04	3.64	1.056	1.66	1.40	3.58	0.750
C ₂₆	1.30	1.04	3.41	0.991	1.23	1.13	3.12	0.776
C ₂₇	1.30	1.17	3.55	1.074	1.41	1.15	3.95	0.879
C ₂₈	1.11	1.13	2.50	0.756	0.93	0.71	3.23	0.733
C ₂₉	1.86	1.57	7.97	2.068	1.33	1.22	2.78	0.659
C ₃₀	0.98	1.02	2.37	0.684	0.56	0.48	1.63	0.373
C ₃₁	1.45	0.99	6.90	1.821	0.82	0.76	1.74	0.368
C ₃₂	0.70	0.50	2.25	0.593	0.20	0.15	0.73	0.164
C ₃₃	0.77	0.42	2.66	0.815	0.15	0.10	0.69	0.160
C ₃₄	0.78	0.46	3.49	0.980	0.26	0.31	0.55	0.135
C ₃₅	0.65	0.43	2.56	0.699	0.29	0.29	0.33	0.024
C ₃₆	0.44	0.40	0.87	0.218	0.27	0.26	0.30	0.022
C ₃₇	0.41	0.38	0.74	0.178	0.26	0.26	0.29	0.020
C ₃₈	0.44	0.46	0.68	0.176	0.31	0.32	0.37	0.095
C ₃₉	0.36	0.38	0.60	0.164	0.21	0.26	0.31	0.112
C ₄₀	0.33	0.34	0.61	0.163	0.18	0.24	0.28	0.113
Fitano	0.26	0.32	0.35	0.146	1.03	1.05	1.14	0.093
Pristano	1.12	0.87	2.88	0.809	0.46	0.50	0.77	0.199

Tabla 25: Valores medios de los compuestos alifáticos durante otoño e invierno.

Comp. alifático	Otoño				Invierno			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₁₈	0.81	0.80	1.20	0.167	1.08	0.89	2.02	0.390
C ₁₉	0.72	0.64	2.21	0.460	0.78	0.71	2.02	0.403
C ₂₀	1.16	1.01	3.50	0.789	1.44	1.25	2.56	0.621
C ₂₁	1.53	1.36	3.82	1.028	2.52	2.35	4.97	0.895
C ₂₂	1.98	2.01	3.75	1.057	3.23	3.08	4.90	1.043
C ₂₃	2.12	1.90	5.59	1.338	3.50	3.12	7.89	1.553
C ₂₄	1.97	1.77	5.56	1.365	3.41	3.24	8.28	1.795
C ₂₅	2.00	1.67	5.98	1.450	3.33	2.82	9.06	1.940
C ₂₆	1.55	1.14	4.55	1.266	2.62	2.72	6.12	1.394
C ₂₇	1.82	1.33	5.31	1.546	2.54	2.50	6.46	1.482
C ₂₈	1.45	1.22	6.79	1.509	1.74	1.54	4.05	0.889
C ₂₉	2.11	1.60	9.21	2.277	2.61	2.29	7.78	1.823
C ₃₀	1.59	0.94	10.64	2.367	1.26	1.20	3.10	0.656
C ₃₁	2.30	1.36	11.02	2.579	1.91	1.52	6.31	1.496
C ₃₂	1.18	0.55	8.74	2.023	0.74	0.67	1.75	0.401
C ₃₃	1.31	0.55	5.29	1.548	1.17	0.79	4.44	1.101
C ₃₄	0.81	0.55	2.66	0.672	0.49	0.50	0.97	0.244
C ₃₅	0.68	0.55	1.70	0.447	0.48	0.46	1.66	0.353
C ₃₆	0.49	0.39	1.05	0.294	0.32	0.35	0.58	0.151
C ₃₇	0.40	0.30	0.88	0.212	0.31	0.33	0.58	0.141
C ₃₈	0.44	0.40	0.92	0.212	0.28	0.36	0.57	0.163
C ₃₉	0.36	0.32	0.74	0.169	0.23	0.25	0.42	0.116
C ₄₀	0.34	0.29	0.69	0.147	0.23	0.26	0.38	0.106
Fitano	1.05	1.04	1.18	0.072	1.24	1.10	2.76	0.569
Pristano	1.07	0.90	2.19	0.425	0.91	0.86	1.35	0.204

Tabla 26: Valores de los compuestos alifáticos en función de los días de la semana.

Comp. alifático	Lunes - Viernes				Fin de semana			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₁₈	0.78	0.68	2.02	0.376	0.88	0.75	3.78	0.780
C ₁₉	0.50	0.36	2.02	0.399	0.52	0.35	2.44	0.621
C ₂₀	0.96	0.94	2.56	0.724	0.90	0.59	3.50	0.872
C ₂₁	1.43	0.98	4.97	1.114	1.35	1.06	4.63	1.120
C ₂₂	1.86	1.38	4.90	1.323	1.61	1.30	4.17	1.081
C ₂₃	2.16	1.73	7.89	1.578	1.68	1.26	5.45	1.188
C ₂₄	2.21	1.77	8.28	1.632	1.50	1.15	3.77	0.954
C ₂₅	2.29	1.74	9.06	1.663	1.56	1.33	3.64	0.960
C ₂₆	1.84	1.37	6.12	1.367	1.22	1.10	3.41	0.897
C ₂₇	1.93	1.36	6.46	1.432	1.39	1.23	3.95	1.128
C ₂₈	1.40	1.29	6.79	1.128	1.04	0.81	3.23	0.833
C ₂₉	2.11	1.64	9.21	1.834	1.64	1.26	7.97	1.683
C ₃₀	1.15	0.86	10.64	1.403	0.80	0.54	2.37	0.608
C ₃₁	1.75	1.13	11.02	1.788	1.25	0.71	6.90	1.483
C ₃₂	0.76	0.53	8.74	1.172	0.47	0.34	2.25	0.504
C ₃₃	0.93	0.61	5.29	1.138	0.68	0.29	2.77	0.909
C ₃₄	0.55	0.47	2.66	0.429	0.52	0.34	3.49	0.761
C ₃₅	0.50	0.36	1.70	0.364	0.48	0.30	2.56	0.578
C ₃₆	0.39	0.31	1.30	0.246	0.33	0.29	0.87	0.181
C ₃₇	0.33	0.29	0.88	0.163	0.31	0.29	0.74	0.152
C ₃₈	0.35	0.35	0.92	0.177	0.33	0.35	0.68	0.152
C ₃₉	0.27	0.28	0.74	0.154	0.26	0.28	0.60	0.140
C ₄₀	0.25	0.26	0.69	0.136	0.27	0.26	0.61	0.141
Fitano	1.15	1.07	2.76	0.445	1.05	1.06	2.88	0.548
Pristano	0.76	0.76	1.35	0.285	0.84	0.63	3.42	0.807

Si se observa detenidamente las concentraciones individuales, todos los compuestos alifáticos presentan valores más elevados durante los meses de invierno, mientras que los valores mínimos se han alcanzado durante verano.

La concentración total de alcanos es ligeramente superior en los días de lunes a viernes. Si estudiamos los compuestos individualmente, se observa que los responsables de esta mayor concentración son los alcanos comprendidos entre el alcano de 23 y 33 átomos de carbono, cuyas concentraciones son un 20-40 % mayores durante estos días. Este mayor concentración se debe a un mayor aporte antropogénico, principalmente debido al tráfico. Para el resto de hidrocarburos alifáticos no se aprecian diferencias significativas.

(B) PAHs

Las Tablas 63 y 64 exponen las concentraciones medias, máximas y la desviación para los PAHs en cada una de las 4 estaciones, con el fin de poder estudiar la variabilidad estacional de estos contaminantes.

Tabla 27: Valores medios de los PAHs durante primavera y verano.

PAHs	Primavera				Verano			
	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·m ⁻³)	Desviación típica
Fluoreno	61.9	1.5	1135.3	259.93	2.1	1.8	5.0	1.39
Fenantreno	88.2	65.7	365.8	85.03	48.4	49.4	84.7	20.88
Antraceno	46.8	2.3	574.4	136.61	2.8	2.2	10.7	2.42
Fluoranteno	59.9	31.9	207.0	66.74	75.1	73.8	136.4	27.94
Pireno	96.5	57.9	513.4	119.96	232.0	193.7	592.8	155.69
B(a)A	60.1	24.8	302.4	85.47	32.1	28.4	78.4	15.92
Criseno	119.8	68.8	418.7	120.25	103.9	102.3	156.4	31.66
B(b)F	98.0	50.5	426.7	107.53	53.8	50.3	100.9	17.33
B(k)F	21.6	11.4	140.5	33.58	15.1	13.8	27.8	5.60
B(a)P	53.6	16.6	413.3	94.98	13.5	11.9	24.8	5.65
DBA	6.7	1.4	39.0	11.83	1.0	0.0	8.0	1.93
B(ghi)Pe	105.7	67.4	437.5	102.11	43.4	42.3	71.5	16.21
Total	819	496	3042	755.8	623	552	1043	210.1

Tabla 28: Valores medios de los PAHs durante otoño e invierno.

PAHs	Otoño				Invierno			
	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·m ⁻³)	Desviación típica
Fluoreno	3.7	1.8	21.2	4.88	2.2	1.3	6.7	2.89
Fenantreno	67.7	69.0	132.8	30.52	83.8	81.2	193.3	52.27
Antraceno	5.3	3.9	20.2	4.73	5.2	4.5	18.5	4.51
Fluoranteno	99.9	85.1	391.0	84.39	117.5	108.4	284.4	71.04
Pireno	258.5	129.0	1053.7	303.53	132.7	113.9	621.8	138.28
B(a)A	93.2	55.1	422.3	100.84	199.3	132.5	620.5	166.64
Criseno	201.4	132.0	724.5	175.79	429.5	356.7	941.0	270.60
B(b)F	174.2	91.4	561.9	152.55	313.5	246.0	843.5	219.15
B(k)F	66.1	36.7	200.3	62.83	116.7	89.5	343.9	86.79
B(a)P	122.5	38.0	555.2	149.37	260.7	162.8	1055.7	256.52
DBA	17.2	8.8	63.1	18.20	31.5	21.1	101.5	28.66
B(ghi)Pe	275.6	164.6	1127.0	288.88	572.7	388.9	1871.1	463.09
Total	1385	883	3863	1125.1	2265	1691	6103	1507.9

El invierno ha mostrado los valores de PAHs más elevados, tanto para valores medios como para concentraciones máximas. Por otro lado, el verano presenta las concentraciones medias más bajas. Estos resultados son debidos, entre otras causas a la volatilidad de los PAHs. Durante los meses de invierno, la temperatura media es inferior y por lo tanto los PAHs están enriqueciendo la fracción particulada del aerosol, mientras que en verano, donde las temperaturas medias son más elevadas, se favorece el enriquecimiento de la fracción gaseosa del aerosol. Otro factor que influye en la disminución de las concentraciones de PAHs durante verano, se debe a que existe una mayor radiación solar que produce la fotodegradación de los PAHs en mayor medida, disminuyéndose de ese modo sus concentraciones durante el verano.

El gran aumento de la concentración de PAHs durante el invierno no puede atribuirse únicamente a la volatilidad de éstos. El principal responsable de este aumento tan significativo de PAHs en los meses de invierno, es que durante estos meses las emisiones antropogénicas, principalmente el uso de combustibles fósiles como calefacción, son más abundantes y por lo tanto, contribuyen a aumentar la concentración de PAHs presentes en el aerosol atmosférico.

Si nos centramos en los PAHs más peligrosos para la salud humana, por tener un cierto poder cancerígeno, observamos que tanto el B(a)P como el DBA son más abundantes en invierno. De los dos compuestos el DBA presenta valores mucho más

bajos. El B(a)P se oxida fácilmente por acción de la luz solar, por lo que sus concentraciones en primavera y verano son más bajas.

La Tabla 29 presenta las concentraciones medias, máximas y la desviación estándar de los PAHs en función del día muestreado.

Tabla 29: Valores medios de PAHs en función del día de la semana.

PAHs	Lunes - Viernes				Fin de semana			
	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·m ⁻³)	Desviación típica
Fluoreno	24.16	2.01	1135.27	154.097	1.92	1.57	7.22	1.972
Fenantreno	79.26	64.34	365.75	57.656	52.72	46.91	135.19	37.324
Antraceno	15.83	3.98	574.36	76.249	13.34	2.37	213.70	47.227
Fluoranteno	97.32	86.66	391.04	73.631	64.37	47.92	188.06	50.414
Pireno	185.74	144.05	1053.69	181.672	175.40	59.99	899.74	271.146
B(a)A	108.68	49.04	620.55	133.209	60.53	39.90	324.17	70.839
Criseno	229.64	138.25	940.97	226.896	164.11	113.86	719.80	158.153
B(b)F	176.82	84.73	843.53	189.784	114.47	87.41	375.86	95.635
B(k)F	61.09	27.35	343.92	75.506	38.88	25.20	138.45	39.773
B(a)P	127.53	34.63	1055.69	197.029	71.78	29.45	360.99	101.943
DBA	15.77	5.34	101.54	23.088	11.03	6.23	43.87	13.167
B(ghi)Pe	276.10	113.55	1871.07	371.062	176.25	69.09	784.75	214.306
Total	1184	685	6097	1273.4	791	504	3072	839.8

Las concentraciones totales de PAHs medidas durante los fines de semana, son inferiores a las obtenidas en el resto de días de la semana. La media anual es de 791 pg·m⁻³ para fines de semana y de 1184 pg·m⁻³ para los días comprendidos entre el lunes y el viernes. Esto, supone un aumento del 33% en la concentración total de PAHs en los días entre semana, en comparación con los fines de semana. Esta diferencia de concentración es debida al aumento del tráfico durante estos días.

(C) Alcoholes

En las Tablas 30 y 31, se muestran los valores medios de los compuestos alcohólicos en cada una de las estaciones del año.

Tabla 30: Valores medios de compuestos alcohólicos durante primavera y verano.

Alcohol	Primavera				Verano			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₁₂	27.40	18.90	70.17	20.162	35.85	28.49	64.05	18.456
C ₁₃	8.03	10.35	17.57	5.988	9.75	9.30	33.40	9.604
C ₁₄	23.49	23.46	40.58	9.353	30.86	24.33	63.30	15.089
C ₁₅	4.01	7.32	9.04	5.523	7.98	7.85	18.80	6.773
C ₁₆	6.11	7.27	11.50	4.324	11.18	10.23	27.47	9.101
C ₁₇	0.95	0.62	1.63	0.590	0.32	0.25	0.60	0.160
C ₁₈	5.07	5.60	9.99	2.710	8.94	8.06	18.09	5.743
C ₁₉	-	-	-	-	0.06	0.00	0.28	0.126
C ₂₀	2.36	2.36	2.36	-	3.71	1.22	14.93	6.348
C ₂₁	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂₂	0.77	0.87	1.97	1.132	9.51	9.51	17.71	11.602
C ₂₃	-	-	-	-	0.61	0.61	0.62	0.022
C ₂₄	0.72	0.61	1.79	0.652	0.89	0.84	1.97	0.534
C ₂₅	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂₆	1.37	0.50	4.76	1.949	4.13	1.00	46.50	10.994
C ₂₇	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂₈	2.77	0.45	10.32	4.476	1.90	1.18	6.41	1.763
C ₂₉	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃₀	0.18	0.18	0.18	-	0.97	0.94	2.63	0.961
Total	66.1	55.3	217.4	47.26	109.8	128.8	184.3	50.37

- : Inferior al Límite de detección

Tabla 31: Valores medios de los compuestos alcohólicos durante otoño e invierno.

Alcohol	Otoño				Invierno			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₁₂	21.37	19.49	45.46	9.303	14.76	15.05	20.88	3.305
C ₁₃	9.07	9.07	9.47	0.243	9.67	9.11	15.44	1.538
C ₁₄	22.89	20.43	48.82	10.134	25.91	21.86	65.08	13.984
C ₁₅	8.77	7.91	19.82	3.491	6.75	7.77	9.63	3.230
C ₁₆	16.59	10.44	36.35	9.538	10.52	9.29	43.24	7.874
C ₁₇	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₈	10.67	8.00	19.54	5.291	7.09	6.59	11.41	1.931
C ₁₉	-	-	-	-	3.43	4.56	4.61	2.290
C ₂₀	1.23	1.23	1.23	-	2.17	2.11	3.50	0.850
C ₂₁	1.07	1.07	1.07	-	1.52	2.03	4.69	2.159
C ₂₂	0.04	0.04	0.07	0.051	1.63	0.71	5.88	2.019
C ₂₃	-	-	-	-	0.46	0.46	1.74	0.770
C ₂₄	4.24	1.55	12.55	4.633	5.13	3.05	27.24	7.372
C ₂₅	0.20	0.20	0.33	0.183	1.51	0.63	4.62	1.776
C ₂₆	4.87	4.16	12.29	4.149	4.91	3.13	23.82	5.857
C ₂₇	0.26	0.26	0.26	-	2.01	2.01	2.13	0.166
C ₂₈	3.74	3.13	9.69	2.895	3.76	2.25	18.31	4.726
C ₂₉	0.31	0.31	0.38	0.097	-	-	-	-
C ₃₀	1.66	1.16	3.77	1.185	1.85	0.75	6.93	2.543
Total	84.9	77.9	138.3	30.74	86.6	88.3	154.6	30.46

Los valores alcanzados durante el verano son superiores a los alcanzados durante la primavera. Ambas estaciones presentan un claro predominio de

compuestos pares, con lo que se confirma el aporte biogénico al aerosol de la zona. Si se comparan con los valores alcanzados durante el otoño y el invierno, se aprecia que son ligeramente inferiores a los recogidos durante el verano. Esta disminución de concentración se aprecia en mayor medida en los alcoholes de 12 y 14 átomos de carbono, siendo para los alcoholes de más de 20 átomos de carbono inapreciable.

Los resultados sugieren que durante el verano hay un mayor aporte de alcoholes de menos de 20 átomos de carbono, responsable del aumento de la concentración durante estos meses. Para el caso de los alcoholes de más de 20 átomos de carbono, los valores alcanzados son muy similares en los meses de verano e invierno, siendo la diferencia más significativa el menor predominio que existe de los alcoholes pares durante los meses de invierno. Éstos nos sugieren que el aporte antropogénico de alcoholes es superior durante los meses de invierno.

En la Tabla 32 se presentan los valores obtenidos para los alcoholes en función del día de la semana.

Tabla 32: Valores medios de los alcoholes en función del día de la semana.

Alcohol	Lunes - Viernes				Fin de semana			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₁₂	27.71	19.73	171.48	24.215	21.95	18.20	62.51	16.887
C ₁₃	9.64	9.25	33.40	5.543	9.65	9.13	28.23	6.049
C ₁₄	26.21	24.22	63.30	11.707	25.37	18.98	65.08	15.593
C ₁₅	7.73	7.91	19.82	4.912	7.59	7.55	18.80	5.628
C ₁₆	12.26	9.52	43.24	9.223	10.67	9.53	24.29	6.972
C ₁₇	0.59	0.60	1.63	0.496	0.30	0.30	0.30	-
C ₁₈	8.19	6.94	19.54	4.891	7.28	6.60	17.72	4.566
C ₁₉	1.98	0.00	4.73	2.476	1.62	0.28	4.58	2.566
C ₂₀	2.47	2.09	14.93	3.506	1.31	1.98	2.55	1.219
C ₂₁	2.49	2.10	4.69	1.546	2.10	2.10	2.10	-
C ₂₂	1.30	0.71	5.88	1.786	3.53	0.42	17.71	7.019
C ₂₃	0.81	0.69	1.74	0.490	0.46	0.46	0.46	-
C ₂₄	3.22	1.13	27.24	5.629	2.66	1.52	10.15	2.677
C ₂₅	1.25	0.57	4.62	1.705	0.43	0.43	0.43	-
C ₂₆	4.44	1.68	46.50	7.993	3.10	2.79	6.93	2.097
C ₂₇	1.43	1.90	2.13	1.017	-	-	-	-
C ₂₈	3.54	1.97	18.31	3.842	2.65	2.39	5.39	1.620
C ₂₉	0.21	0.24	0.38	0.192	-	-	-	-
C ₃₀	1.54	0.94	6.93	1.663	1.53	1.34	3.65	1.408
Total	63.9	65.3	139.4	31.65	56.4	51.6	124.3	32.23

Las concentraciones medidas presentan resultados semejantes para los días del fin de semana y para el resto de días. La concentración total de alcoholes es 11 %

más elevada para los días de lunes a viernes. Este aumento es debido a que algunos alcoholes de más de 20 átomos de carbono presentan concentraciones ligeramente superiores. Sin embargo, para los alcoholes de menos de 20 átomos de carbono no se observa diferencias entre las concentraciones medidas entre días de la semana.

(D) Ácidos

En las Tablas 33 y 34 están reflejados los valores medios recogidos en las cuatro estaciones del año.

Tabla 33: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos durante la primavera y verano.

Ácido	Primavera				Verano			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₉	11.01	11.90	27.01	8.517	9.55	11.80	15.07	4.949
C ₁₀	11.24	11.63	25.75	6.646	8.73	10.80	14.07	4.885
C ₁₁	10.03	11.95	16.93	5.388	11.24	11.45	17.72	3.898
C ₁₂	12.27	7.44	33.51	10.088	16.14	17.36	30.63	9.337
C ₁₃	5.27	4.98	21.55	5.399	5.76	5.07	25.18	6.627
C ₁₄	12.04	10.64	25.68	6.934	20.57	22.37	49.78	11.424
C ₁₅	7.24	9.02	16.37	5.578	11.73	12.29	26.16	7.983
C ₁₆	29.89	24.67	80.07	22.823	46.96	33.34	117.18	34.115
C ₁₇	2.68	5.24	7.05	4.057	6.15	6.55	19.32	6.683
C ₁₈	16.26	13.14	36.65	11.488	26.61	25.90	49.41	16.839
C ₁₉	1.67	1.23	3.95	1.144	0.58	0.40	1.59	0.597
C ₂₀	2.76	0.97	13.29	6.393	3.04	2.10	19.70	5.070
C ₂₁	0.40	0.36	0.82	0.302	-	-	-	-
C ₂₂	0.19	1.95	3.45	4.006	3.42	3.94	7.79	3.438
C ₂₃	3.19	3.20	5.61	2.665	2.13	2.09	3.35	0.991
C ₂₄	4.58	5.20	6.30	2.056	5.29	5.16	9.33	2.549
C ₂₅	3.33	4.93	5.07	2.887	1.44	1.01	2.81	0.782
C ₂₆	3.69	5.01	5.47	2.695	4.24	3.53	11.68	2.941
C ₂₇	-	-	-	-	1.14	1.14	1.34	0.286
C ₂₈	-	-	-	-	2.87	2.49	3.94	0.799
C ₂₉	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃₀	-	-	-	-	1.81	1.83	2.37	0.510
Total	72.0	81.0	211.3	60.38	148.0	152.4	281.7	85.94
Pinónico	16.64	9.83	59.73	17.361	27.46	25.42	78.67	23.245
Norpinóni	6.65	6.65	6.99	0.477	14.64	15.85	25.45	12.178
Pinico	8.34	7.50	18.99	4.106	13.53	7.26	45.22	12.700
Azeláico	4.67	4.94	10.54	3.436	11.71	4.83	36.15	13.966
Palmitolei	-	-	-	-	-	-	-	-
Linoleico	4.97	1.56	12.68	6.688	13.96	1.50	63.88	22.012
Oleico	9.73	9.73	10.91	1.657	13.46	3.22	50.65	17.426
Total	12.0	9.4	49.5	13.93	69.2	40.9	430.7	89.14

Tabla 34: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos durante el otoño e invierno.

Ácido	Otoño				Invierno			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₉	12.47	10.66	25.37	4.501	9.98	10.30	16.51	3.054
C ₁₀	12.27	10.56	25.37	4.774	9.65	10.64	13.14	2.773
C ₁₁	12.75	10.06	25.37	5.469	9.68	9.80	12.60	3.265
C ₁₂	20.98	19.44	47.58	9.733	13.05	12.99	19.99	4.473
C ₁₃	7.38	4.71	24.37	6.312	5.00	5.28	9.54	1.455
C ₁₄	21.57	20.20	59.08	9.448	17.48	17.00	32.71	7.797
C ₁₅	14.63	13.17	24.48	4.784	12.29	11.82	16.75	2.851
C ₁₆	63.74	66.72	119.80	28.381	86.89	68.80	404.43	99.812
C ₁₇	7.96	7.07	17.17	3.154	7.22	6.78	11.98	1.662
C ₁₈	36.60	34.25	76.96	19.626	35.70	21.17	203.36	48.174
C ₁₉	4.16	0.78	15.23	5.311	2.58	1.66	7.09	2.203
C ₂₀	6.95	5.38	17.42	5.095	5.03	3.50	16.11	4.036
C ₂₁	2.32	1.99	4.50	1.333	4.56	2.39	17.82	5.452
C ₂₂	15.46	7.53	36.30	12.534	14.89	8.78	61.19	16.087
C ₂₃	4.43	2.54	12.12	3.511	5.08	3.95	15.59	3.893
C ₂₄	22.45	10.02	54.40	19.714	28.00	18.78	101.81	27.955
C ₂₅	2.44	1.61	5.24	1.526	3.41	2.17	8.04	2.531
C ₂₆	9.22	4.72	20.82	7.068	12.21	7.66	35.04	10.629
C ₂₇	2.21	1.93	3.53	0.964	1.83	1.40	3.75	1.313
C ₂₈	4.02	2.87	10.79	3.166	5.33	4.02	14.89	4.197
C ₂₉	1.53	1.60	1.64	0.165	2.26	2.26	2.26	-
C ₃₀	3.59	3.54	5.87	2.128	3.45	2.84	8.28	2.492
Total	216.0	205.0	407.4	109.07	241.1	212.4	860.7	212.35
Pinónico	22.66	15.61	71.69	22.584	9.45	8.78	22.75	5.989
Norpinóni	2.40	2.40	2.40	-	-	-	-	-
Pinico	10.15	6.38	35.25	11.001	4.80	3.17	11.77	3.005
Azeláico	5.09	1.91	32.44	8.846	5.52	6.31	11.63	4.185
Palmitolei	-	-	-	-	33.32	33.32	33.32	-
Linoleico	1.33	1.22	2.68	1.132	10.26	10.80	15.32	4.158
Oleico	8.87	4.60	27.35	8.924	11.67	9.26	37.45	9.756
Total	26.2	11.3	144.7	36.17	30.6	28.6	75.2	19.35

Las estaciones de primavera y verano presentan un predominio de los ácidos saturados con un número par de carbonos, siendo más acusado en los meses de verano. En ambas estaciones los ácidos palmítico y esteárico son los más abundantes, siendo las concentraciones alcanzadas en verano superiores a las recogidas durante la primavera. Además, durante los meses de verano se ha llegado a identificar hasta el ácido de 30 átomos de carbono, mientras que en la primavera solamente se ha identificado hasta el ácido de 26 átomos de carbono, debido a que existe un mayor aporte de ácidos carboxílicos de origen biogénico durante los meses de verano.

Por otro lado, las concentraciones alcanzadas para los ácidos pínico, pinónico, norpinónico, azelaico, linoleico y oleico, son superiores durante el verano. Estos compuestos son productos de degradación de terpenos y otros ácidos,

estando estas reacciones catalizadas por la luz solar. En verano estas reacciones están más favorecidas con lo que se produce un aumento de la concentración de estos ácidos.

En el caso de las estaciones de otoño/invierno, las concentraciones alcanzadas por los ácidos carboxílicos son muy similares, siendo superiores a las recogidas en verano. En estas dos estaciones se ha cuantificado hasta el ácido de 30 átomos de carbono, presentándose un predominio claro de los compuestos con número par de carbono. Esta distribución nos confirma el aporte biogénico al aerosol de la zona muestreada. Las concentraciones máximas han sido mayores durante los meses de invierno, debido a una mayor estabilidad atmosférica que impedía la dispersión de los contaminantes. Al igual que ocurre en el verano y la primavera, los compuestos más abundantes son el ácido palmítico y esteárico.

Si nos centramos en el resto de compuestos ácidos, se observa que los valores alcanzados por los productos de la degradación del α -pineno son inferiores en invierno, mientras que para el ácido oleico y linoleico son superiores durante el invierno. Además, si comparamos estos valores con los alcanzados en verano, se observa que son muy inferiores, debido a que la intensidad de la radiación solar y la temperatura son inferiores.

En la Tabla 35 están presentados los valores obtenidos para todos los ácidos en función del día muestreado.

Tabla 35: Valores medios de los ácidos en función del día de la semana.

Ácido	Lunes - Viernes				Fin de Semana			
	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	Desviación típica
C ₉	10.59	10.93	25.37	5.125	9.43	10.46	27.01	6.640
C ₁₀	10.23	10.76	25.37	4.468	9.15	10.19	25.75	5.646
C ₁₁	11.15	11.22	25.37	4.725	8.48	9.82	14.47	4.369
C ₁₂	16.22	15.90	47.58	9.482	13.71	12.99	28.62	7.695
C ₁₃	5.91	5.00	25.18	5.318	5.16	4.74	21.55	4.522
C ₁₄	18.54	18.61	59.08	10.069	16.56	17.05	34.96	8.630
C ₁₅	11.98	11.38	26.16	5.878	11.22	12.13	22.43	5.914
C ₁₆	59.60	42.85	404.43	60.185	50.49	30.64	256.47	53.648
C ₁₇	6.64	6.57	18.65	3.681	7.43	6.78	19.32	5.119
C ₁₈	30.92	23.32	203.36	30.430	27.21	23.85	102.57	22.915
C ₁₉	2.59	1.08	15.23	3.679	1.57	1.28	4.73	1.460
C ₂₀	5.16	3.24	19.70	5.227	3.50	2.67	9.27	2.666
C ₂₁	2.34	1.62	8.29	2.252	3.79	1.65	17.82	6.253
C ₂₂	11.34	6.45	61.19	13.663	8.47	6.44	29.20	7.766
C ₂₃	4.09	2.65	15.59	3.594	2.98	2.36	6.01	1.248
C ₂₄	17.12	6.94	101.81	22.471	14.35	10.02	47.69	13.006
C ₂₅	2.79	1.99	8.04	2.199	1.98	1.55	5.82	1.685
C ₂₆	8.96	5.24	35.04	8.304	5.37	4.73	17.12	4.515
C ₂₇	2.11	1.56	3.75	1.085	1.05	1.11	1.93	0.650
C ₂₈	4.04	2.49	14.89	3.461	3.35	2.92	6.28	1.628
C ₂₉	1.84	1.64	2.26	0.371	0.45	0.00	1.34	0.773
C ₃₀	3.07	2.32	8.28	2.246	2.61	2.04	5.90	1.816
Total	176.2	161.7	860.7	143.93	143.6	131.8	492.1	116.47
Pinónico	27.01	13.15	271.62	45.137	17.75	8.28	60.89	20.954
Norpinóni	7.13	4.36	25.45	9.406	7.88	3.50	24.51	11.570
Pínico	9.77	6.83	45.22	9.592	9.42	6.22	39.54	11.412
Azeláico	6.47	3.38	34.84	8.710	8.04	4.97	36.15	11.096
Linoleico	6.60	2.60	29.56	7.706	13.88	4.01	63.88	21.910
Oleico	10.45	5.41	49.43	10.680	11.98	4.11	50.65	15.140
Total	19.1	9.9	159.0	27.95	24.6	9.8	190.2	45.09

La concentración total de los ácidos grasos es un 19 % inferior durante los fines de semana. En cambio para los ácidos grasos insaturados es ligeramente superior durante el fin de semana, mientras que para los productos de degradación del a-pineno las concentraciones son muy similares.

A continuación se estudiará de forma conjunta la composición de la fracción orgánica, con el fin de establecer variaciones estacionales de estos compuestos.

La concentración total de compuestos orgánicos extraíbles se ha dividido en cinco familias diferentes: compuestos alifáticos, compuestos aromáticos, alcoholes, ácidos saturados y ácidos insaturados o difuncionalizados.

En la Figura 25 se muestran las concentraciones medias de las 5 familias estudiadas en los 12 meses del año, así como la concentración total del material orgánico extraíble.

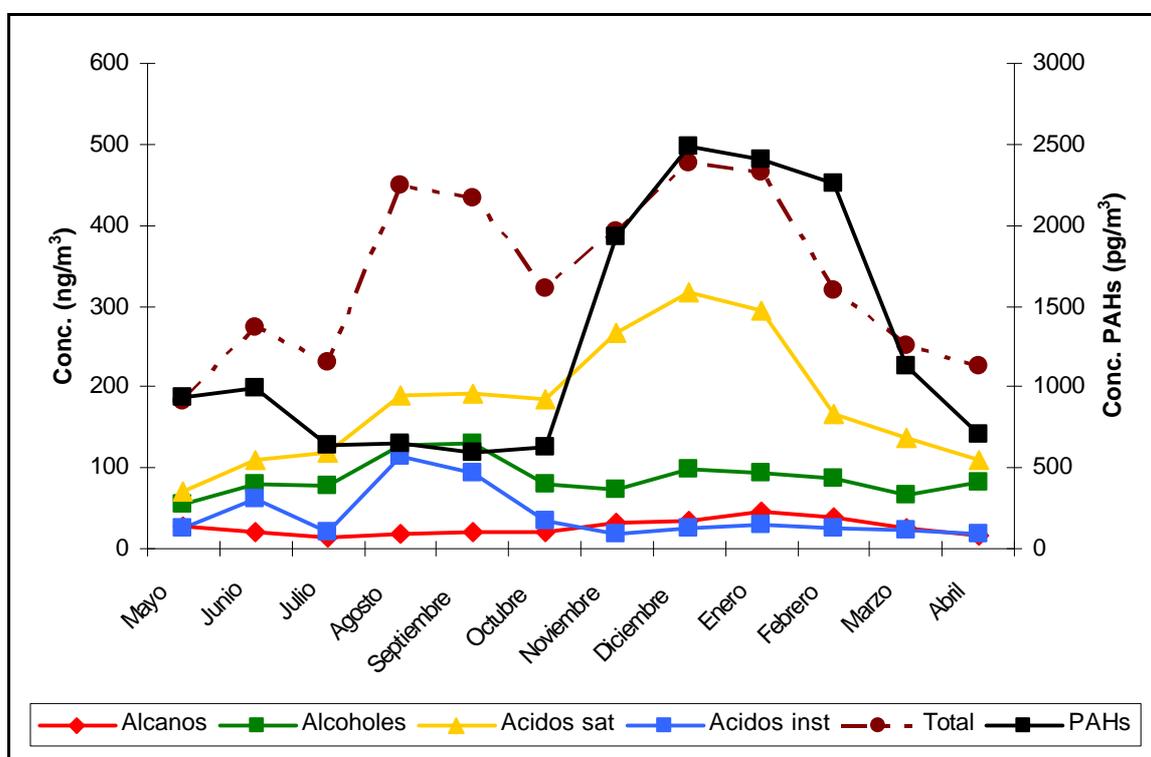


Figura 25: Concentraciones medias totales de las diferentes familias de compuestos orgánicos en los 12 meses del año

Los ácidos carboxílicos constituyen la familia de compuestos orgánicos extraíbles más abundantes en la fracción de PM_{2.5} del aerosol recogido en Chapinería. En cambio, los ácidos insaturados son menos abundantes que los ácidos saturados, presentando concentraciones similares a las obtenidas por los hidrocarburos alifáticos. La segunda familia más abundante en la fracción de PM_{2.5} es la formada por los compuestos alcohólicos. Por último, los PAHs son los compuestos orgánicos menos abundantes en la fracción particulada del aerosol

atmosférico, siendo sus concentraciones un orden de magnitud inferior al resto de familias estudiadas en el presente trabajo.

Según los resultados reflejados en la Figura 25, todas las familias de compuestos orgánicos presentan una tendencia estacional. Alcanos, PAHs y ácidos carboxílicos presentan concentraciones más elevadas durante los meses de invierno. En cambio, los alcoholes y los ácidos insaturados presentan los máximos de concentración durante los meses de verano.

Todos los trabajos publicados que han caracterizado la fracción orgánica del aerosol atmosférico, ya sean en zonas urbanas, rurales o industriales, presentan a los ácidos carboxílicos como la familia de compuestos orgánicos más abundante. En la Tabla 36 se presentan los resultados obtenidos por algunos trabajos en diferentes zonas del mundo.

Tabla 36: Comparación de las concentraciones totales de los compuestos orgánicos medidos en Chapinería con otras zonas del mundo.

Autor del estudio	Zona (matriz)	Ácidos (ng·m ⁻³)	Alcoholes (ng·m ⁻³)	Alcanos (ng·m ⁻³)	PAHs (ng·m ⁻³)
Presente trabajo	Chapinería (PM2.5)	213.8	87.1	25.4	1.3
N. Yassaa ⁽¹⁰⁾	Argel (PM10)	24.7 – 169.1	-	14.3 - 142	5.5 – 43.4
Mei Zheng ⁽¹³⁾	Hong Kong (PM2.5)	31.1 – 168.8	6.0 – 38.7	6.5 – 41.1	0.7 – 12.2
Z.G. Guo ⁽¹²⁾	Quingdao (PM2.5)	320.2	-	82.8	24.8
Oliveira ⁽²⁴⁾	Aveiro (PM2.5)	25.2 – 41.6	19.9 – 25.2	14.3 – 20.0	5.8 – 21.9
Xiao-Feng Huang ⁽²⁷⁾	Beijing (PM2.5)	384	-	163	78
Min Li ⁽²⁸⁾	Philadelphia (PM10)	128.1	-	34	2.9
Ling-Yan He ⁽²⁹⁾	Pekín (PM2.5)	383.3	-	220.5	112.7
J. Feng ⁽³⁰⁾	Pekín (PM2.5)	347	-	133	30
Radzi Bin Abas ⁽³³⁾	Kuala Lumpur (TSP)	285 – 7400	86 – 1228	335 – 1009	48
A. Gogou ⁽⁵⁶⁾	Aerosol marino	22.06 – 112.63	2.74 – 94.50	1.26 – 6.49	0.07 – 2.0

La concentración media obtenida para los PAHs en Chapinería es muy inferior a los obtenidos en las zonas referidas en la Tabla 36, debido a que estas zonas son urbanas y existe un mayor aporte antropogénico que no se produce en

Chapinería. En el caso de las concentraciones obtenidas para alcanos, ácidos y alcoholes se observa que son del mismo orden de magnitud.

En la Figura 26 se recogen las proporciones de las cinco familias de compuestos orgánicos seleccionadas en este estudio, en los 12 meses del año.

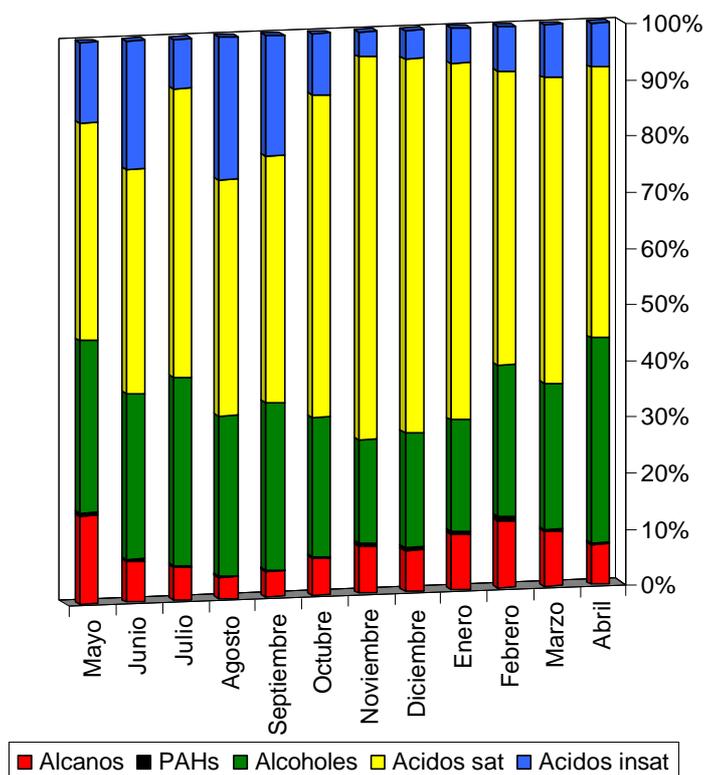


Figura 26: Proporción de las diferentes familias de compuestos a lo largo del año de muestreo.

El mayor aporte de ácidos saturados en los meses de invierno hace que esta familia represente el 70 % de los compuestos orgánicos, mientras que en verano no llega al 50 %. En cambio, durante los meses de verano los aportes de compuestos alcohólicos son mayores, representando el 30 % de la concentración total, mientras que los ácidos no saturados representan el 20 %, cuando en invierno sólo representan el 5 % de la concentración total.

Los PAHs son responsables únicamente del 1 % de la concentración total de compuestos orgánicos, mientras que los alcanos representan 5 % durante los meses de verano y alcanzan el 15 % de la concentración total durante el invierno.

3.2.6. Comparación con otras zonas

(A) Hidrocarburos alifáticos

En la Tabla 1 de este informe técnico se enumeran algunos de los últimos trabajos publicados que han estudiado la presencia de hidrocarburos alifáticos en la fracción particulada del aerosol atmosférico. La mayoría de los trabajos que han caracterizado compuestos alifáticos en zonas rurales han presentado valores de la serie homologa de *n*-alcanos entre el C₁₅ y el C₃₃. En este estudio, se ha llegado a identificar y cuantificar el alcano de 40 átomos de carbono en muchas de las muestras recogidas a lo largo de los 13 meses de muestreo.

Las concentraciones medias obtenidas en la zona de Chapinería son comparables a las recogidas en los trabajos de Oliveira y colaboradores⁽²⁴⁾ y Cheng y colaboradores⁽²⁶⁾ en zonas rurales. Oliveira y col. presentan concentraciones de *n*-alcanos en diferentes zonas de Europa. Éstas son ligeramente inferiores, menos en una zona boscosa, donde la concentración total es superior a la recogida en Chapinería. En todas las zonas muestreadas, los valores de CPI, % WNA son superiores a los recogidos en Chapinería. De este modo, la mayor concentración que se ha medido en Chapinería es debida a un mayor aporte antropogénico. Un resultado similar es el recogido en el Fraser Valley⁽²⁶⁾ de Canadá, donde las zonas típicamente rurales presentan concentraciones medias ligeramente inferiores a las recogidas en Chapinería, mientras que cuando la zona de muestreo tiene un cierto carácter urbano los resultados son muy similares.

Algo parecido ocurre con otros autores que han muestreado en zonas rurales, como las medidas en Big Bend Park, en Estados Unidos⁽¹⁸⁾. En este trabajo se presenta los resultados del muestreo de la fracción PM_{2.5} en una zona rural de Texas durante los meses de julio-octubre, obteniéndose una concentración total media durante los meses de verano comprendida entre 5.3 – 15.1 ng·m⁻³, mientras que durante septiembre y octubre es algo inferior. Las concentraciones medidas en nuestro estudio son ligeramente superiores, siendo las concentraciones medias alcanzadas durante este periodo de 16.3 ng·m⁻³ en verano y de 27.3 ng·m⁻³ en otoño. Si se comparan los valores de CPI obtenidos, se observa que son ligeramente

superiores en el Big Bend Park. Estos dos hechos nos sugieren que en la zona de Chapinería el aporte biogénico es inferior, pero el aporte antropogénico es más importante y responsable de la mayor concentración de alcanos medida.

Otro ejemplo es el trabajo publicado por Fraser y colaboradores ⁽³⁸⁾ en varias zonas de Houston. Se realizó un muestreo en una zona rural que se consideraba una zona de fondo, presentando concentraciones medidas inferiores a las recogidas en Chapinería, mientras que las medidas en una zona semi-urbana son muy similares a las obtenidas en nuestro trabajo. A partir de estos resultados, podemos concluir que los alcanos presentes en el PM2.5 de Chapinería poseen características más similares a una zona semi-urbana que a una zona típicamente rural. Un resultado similar es el recogido en el trabajo de Zheng y colaboradores ⁽³⁷⁾, donde las zonas rurales o más remotas, presentan concentraciones inferiores a las recogidas en Chapinería, siendo más comparable a las zonas con un cierto carácter urbano.

Por otro lado, si se comparan los resultados obtenidos en Chapinería con los recogidos en zonas típicamente urbanas, como Qingdao en China ^(12, 23), se observa que son un orden de magnitud inferior. Así, Chapinería no se puede considerar como una zona típicamente urbana, sino como una zona rural con cierta influencia urbana, donde los aportes antropogénicos de los alcanos tienen una influencia tan importante como los aportes biogénicos.

(B) PAHs

Los resultados obtenidos en la zona de Chapinería son comparables al estudio realizado por Oliveira y col. en una zona boscosa de Alemania ⁽²⁴⁾. Ambos trabajos presentan concentraciones totales similares, tanto en invierno como en verano. Por otro lado, las concentraciones medidas en Chapinería son superiores a las recogidas en zonas más remotas, como las islas Azores, o picos montañosos de los Alpes ⁽²⁴⁾, donde las emisiones producidas por la quema de combustibles fósiles son mínimas.

Si se comparan los resultados con algunas zonas de características típicamente urbanas, los resultados de Chapinería son, como mínimo, un orden de

magnitud inferior. Éste es el caso de los trabajos realizados en ciudades muy contaminadas como Pekín^(27, 29, 76), Quingdao^(12, 23) y Guangzhou^(6, 19) en China.

(C) Alcoholes

En la Tabla 3 de este informe están recogidos los últimos trabajos que han estudiado los compuestos alcohólicos presentes en la fracción particulada del aerosol atmosférico. De todos ellos, el trabajo de Oliveira y colaboradores⁽²⁴⁾ ha caracterizado la fracción PM2.5 en una zona rural, mientras que el resto de los trabajos se han centrado en zonas urbanas.

El citado trabajo de Oliveira y col. ha identificado los alcoholes comprendidos entre el C₁₂ y el C₃₀, presentando un predominio de los compuestos con número par de carbonos. Este resultado es idéntico al obtenido en la zona de Chapinería. El predominio de los compuestos con número par de carbono es característico de aportes biogénicos al aerosol de la zona de muestreo.

Las concentraciones obtenidas en el aerosol de Chapinería son superiores a las recogidas por Oliveira, en gran medida debido a las elevadas concentraciones que presentan los congéneres de 12 y 14 átomos de carbono. Concretamente, la concentración media medida por Oliveira está comprendida entre 3.4 – 35.5 ng·m⁻³, mientras que en Chapinería alcanza valores medios de 110 ng·m⁻³ en verano. Otra diferencia entre estos dos estudios está en el hecho de que Oliveira presenta mayores valores en los meses de invierno, relacionándolo con un mayor aporte antropogénico o microbiológico durante estos meses. En Chapinería, los meses de otoño y primavera, presentan valores muy similares, pero es la estación de verano la que presenta las concentraciones medias más elevadas. Este aumento de concentración en verano se relaciona con un mayor aporte biogénico durante estos meses.

El trabajo de Müller y colaboradores⁽³⁷⁾ ha cuantificado los alcoholes de 16 y 18 átomos de carbono en la fracción PM2.5 de una zona rural de Alemania. Estos dos congéneres presentan concentraciones comprendidas entre 0.4 – 9 ng·m⁻³ (C₁₆) y

entre 2.9 – 14.6 ng·m⁻³ (C₁₈). Estos valores son ligeramente inferiores a los recogidos en este estudio.

El perfil obtenido en la zona de Chapinería es similar al de algunos estudios realizados en zonas urbanas^(13, 30). En el caso del trabajo de Mei Zheng y col.⁽¹³⁾ las concentraciones medias son inferiores a las recogidas en Chapinería, mostrándose las concentraciones más elevadas en invierno. En cambio, los valores medios obtenidos por Jialiang Feng en Honk Kong⁽³⁰⁾ son similares a los de nuestro trabajo.

Los resultados obtenidos en Chapinería para los congéneres >C₂₀ son muy similares a los que presentan los trabajos recogidos en la Tabla 8 de esta Memoria.

Las elevadas concentraciones alcanzadas para los alcoholes de 12 y 14 átomos de carbono en este estudio son debidas a un importante aporte microbiológico en la zona de muestreo, ya que estos compuestos no son constituyentes de la cera de las hojas. Un resultado similar se ha presentado en el trabajo de Almeida y colaboradores⁽³⁵⁾.

(D) Ácidos

Son escasos los estudios que presentan valores de ácidos carboxílicos en la fracción PM_{2.5} de una zona rural. Uno de ellos es el trabajo publicado por Oliveira⁽²⁴⁾, donde se estudia la composición orgánica de 6 zonas rurales de Europa.

Los valores medios recogidos en nuestro trabajo son de 148 y 241 ng·m⁻³ para las estaciones de verano e invierno respectivamente. Estos valores son ligeramente superiores a los recogidos en el trabajo de Oliveira, debido a la existencia de un mayor aporte antropogénico en la zona de Chapinería. A semejanza con el trabajo de Oliveira, los valores de CPI y %WNACI obtenidos en Chapinería, son ligeramente superiores en verano, confirmando un mayor aporte biogénico.

Otros trabajos que presentan las concentraciones de ácidos en la fracción PM_{2.5} de zonas rurales son los publicados por Yu Cheng y colaboradores^(63, 64). En estos trabajos se presentan los resultados para ácidos grasos saturados y algunos ácidos derivados de la degradación de los terpenos.

Yu Cheng presenta valores de ácidos medidos en un bosque de Vancouver (Canadá) durante el mes de agosto ⁽⁶³⁾. Las concentraciones totales de los ácidos saturados están comprendidas entre 72 y 195 ng·m⁻³, siendo el valor medio obtenido en Chapinería, 148 ng·m⁻³. Para el caso del ácido cis pinónico, el bosque de Canadá presenta valores comprendidos entre 6.6 y 59.8 ng·m⁻³, mientras que en Chapinería se han obtenido valores muy similares en agosto, concretamente valores comprendidos entre 3.8 y 78.7 ng·m⁻³.

Las concentraciones medidas de ácidos carboxílicos en Chapinería son inferiores a las medidas dentro de un túnel ⁽⁶³⁾, donde se han alcanzado valores de 319 ng·m⁻³, siendo la principal fuente de ácidos grasos las emisiones producidas por los vehículos.

Si comparamos nuestros resultados con los recogidos en zonas urbanas, observamos que son sustancialmente inferiores, como por ejemplo el trabajo publicado por Tzapakis y colaboradores ⁽¹⁷⁾, donde las concentraciones medias de ácidos grasos en Santiago de Chile son de 756 y 843 ng·m⁻³ en verano y otoño respectivamente. Resultados similares se han recogido en Pekín ⁽²⁹⁾, donde las concentraciones medias obtenidas durante las estaciones de verano, otoño e invierno de 2002/2003 alcanzan valores de 314, 512 y 363 ng·m⁻³ respectivamente.

4. CONCLUSIONES.

Se han estudiado 89 muestras de material particulado correspondiente a la fracción PM_{2.5} durante el periodo comprendido entre abril de 2004 hasta abril de 2005. El análisis gravimétrico ha presentado un valor anual medio de 16.9 µg·m⁻³.

Los niveles de PM_{2.5} medidos durante los meses de otoño e invierno son superiores a los alcanzados en primavera y verano. Los fenómenos de estabilidad atmosférica, que se producen principalmente durante el invierno, favorecen el aumento de los niveles de PM_{2.5} al disminuirse considerablemente la dispersión de los contaminantes. Por norma general, el aumento de los niveles de PM_{2.5} durante los meses más fríos se debe a un mayor aporte antropogénico, aunque, las superaciones de los niveles de PM_{2.5} producidas en octubre son debidas a un episodio de intrusión de polvo sahariano. El modelo PMF identificó una fuente de material particulado como partículas Crustal, siendo esta fuente 6 veces superior a la media durante octubre, confirmando así el episodio de intrusión de polvo sahariano.

Los niveles de PM_{2.5} alcanzados en Chapinería son inferiores a los medidos en zonas urbanas, y ligeramente superiores a los valores recogidos en otras zonas rurales. Sin embargo, los máximos de PM_{2.5} alcanzados en Chapinería se producen durante los meses de invierno, al igual que ocurre en las zonas urbanas, mientras que las zonas rurales se caracterizaban por presentar valores máximos durante el verano. De este modo, las concentraciones totales de PM_{2.5} y su variabilidad estacional, presentan el área de Chapinería como una zona rural con aportes antropogénicos, principalmente durante los meses de invierno.

Se ha conseguido identificar y cuantificar alrededor de 90 compuestos orgánicos, entre hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y especies polares como alcoholes y ácidos presentes en la fracción PM_{2.5}. Estos compuestos se encontraban en concentraciones comprendidas entre los pg·m⁻³ y ng·m⁻³.

4.1. Hidrocarburos alifáticos.

Se ha procedido a la identificación y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos de cadena lineal comprendidos entre el heptadecano y el hentetracontano, además de los hidrocarburos ramificados fitano y pristano. La presencia de una mezcla de compuestos ramificados e insaturados sin resolver (UCM) es significativa de los aportes antropogénicos al aerosol de la zona de muestreo.

Las concentraciones medias de los n-alcenos están comprendidas entre 16 y 39 ng·m⁻³, siendo las obtenidas durante los meses de invierno superiores al resto del año, como consecuencia de un aumento de los aportes antropogénicos en esta estación.

Los valores de CPI comprendidos entre 1 y 1.5 y los valores de %WAX inferiores al 20%, sugieren un origen antropogénico con ligeras emisiones de origen natural. En cambio, durante la estación de primavera el % WAX es superior y el valor de C_{max} se corresponde con el alcano C₂₉, a diferencia del resto el año donde el valor de C_{max} está comprendido entre el C₂₃ y C₂₅. Así pues, podemos deducir que la extensión de los aportes biogénicos durante la primavera es mayor, coincidiendo con la época de mayor floración de las plantas.

La identificación de fitano y pristano presenta a la quema de combustibles fósiles como la principal fuente antropogénica de los alcanos. Las concentraciones varían ligeramente a lo largo del año de muestreo sugiriendo que el aporte debido a la quema de combustibles fósiles es constante durante todo el año.

De acuerdo con las conclusiones anteriormente citadas, se puede confirmar que los hidrocarburos alifáticos presentes en la fracción PM_{2.5} de Chapinería tienen un origen principalmente antropogénico, aunque existe un ligero aporte biogénico procedente de las ceras de las plantas.

4.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Se han cuantificado un total de doce hidrocarburos aromáticos. Las concentraciones medias están comprendidas entre 14 - 250 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, siendo las especies más abundantes el pireno, el criseno y el benzo (ghi) perileno.

Las concentraciones de PAHs durante los meses de invierno son muy superiores a las recogidas durante el verano. Este aumento de concentración es debido a un mayor aporte antropogénico y a las bajas temperaturas, que favorecen el enriquecimiento de la fracción particulada del aerosol a costa de disminuir la concentración en la fase gaseosa de los PAHs más volátiles.

Se han cuantificado algunos PAHs con potencial cancerígeno para el ser humano, como el DBA y el B(a)A. El DBA es menos abundante que el B(a)A que presenta un valor medio de 260 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en invierno, siendo uno de los PAHs más abundantes.

El estudio de las relaciones de concentración presenta la quema de combustibles fósiles como la principal fuente de PAHs, siendo las emisiones más importantes las producidas por los vehículos con motores diesel. Este origen se corrobora por el aumento que se produce de los PAHs entre el lunes y viernes.

4.3. Compuestos alcohólicos.

Se ha cuantificado la serie homóloga de alcoholes de cadena lineal comprendidos entre el dodecanol y el triacontanol en la fracción PM_{2.5} del aerosol atmosférico. La concentración total de alcoholes durante los 13 meses de muestreo ha presentado un valor medio de 87 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

Los congéneres más abundantes son el dodecanol y el tetradecanol, presentándose un claro predominio de los alcoholes con número par de carbono, principalmente durante los meses de verano.

Las concentraciones totales obtenidas durante la estación de verano son superiores a las recogidas en el resto del año. Este aumento de concentración es,

fundamentalmente, debido a los congéneres de menos de 20 átomos de carbono, cuya principal fuente de emisión es la actividad microbiológica.

Los valores de CPI y % WNAL confirman que los alcoholes presentes en la fracción PM_{2.5} del aerosol atmosférico tienen un origen predominantemente biogénico. En los meses de invierno, los aportes biogénicos disminuyen ligeramente, principalmente los congéneres con menos de 20 átomos de carbono.

4.4. Compuestos ácidos.

Se han cuantificado un total de 29 compuestos ácidos entre los que se encuentra la serie homóloga de ácidos carboxílicos de cadena lineal entre el ácido nonanoico y el ácido tricontanoico, los ácido oleico, linoleico, azelaico, pínico, pinónico y norpinónico.

Las concentraciones totales de ácidos carboxílicos saturados están comprendidas entre 72 y 240 ng·m⁻³, siendo los valores más elevados alcanzados durante el invierno.

El estudio de los parámetros CPI y % WNACI presentan a las fuentes biogénicas como las principales responsables de la presencia de ácidos en el aerosol atmosférico. Este aporte biogénico es superior durante el verano, sin embargo los ácidos carboxílicos son más abundantes en los meses de invierno. Ésto se debe a que las emisiones antropogénicas, menores durante los meses de verano, aumentan considerablemente durante los meses de otoño e invierno produciendo el aumento de la concentración total de ácidos en la fracción PM_{2.5}.

Los ácidos oleico, linoleico, azelaico, pínico, pinónico y norpinónico presentan concentraciones totales comprendidas entre 12 y 69 ng·m⁻³. Estos compuestos forman parte del aerosol atmosférico secundario y como tal, son formados a través de reacciones atmosféricas que se favorecen con temperaturas más elevadas, razón por lo que las concentraciones más elevadas han sido medidas durante el verano.

La familia de compuestos orgánicos más abundantes en la fracción de PM2.5 del aerosol atmosférico recogido en la zona de Chapinería son los ácidos carboxílicos saturados, seguidos de alcoholes y alcanos, mientras que los PAHs son la familia de compuestos orgánicos menos abundante.

REFERENCIAS.

1. E. O. Edney et al., *Atmospheric Environment* 37, 3947 (2003).
2. M. Kalaitzoglou, E. Terzi, C. Samara, *Atmospheric Environment* 38, 2545 (2004).
3. M. Kendall, R. S. Hamilton, J. Watt, I. D. Williams, *Atmospheric Environment* 35, 2483 (2001).
4. S. F. Maria, L. M. Russell, B. J. Turpin, R. J. Porcja, *Atmospheric Environment* 36, 5185 (2002).
5. M. Sharma, S. Maloo, *Atmospheric Environment* 39, 6015 (2005).
6. X. Bi, G. Sheng, P. a. Peng, Y. Chen, J. Fu, *Atmospheric Environment* 39, 477 (2005).
7. C. Alves, C. Pio, A. Duarte, *Atmospheric Environment* 35, 5485 (2001).
8. M. R. Alfarra et al., *Atmospheric Environment* 38, 5745 (2004).
9. H. S. El-Zanan, D. H. Lowenthal, B. Zielinska, J. C. Chow, N. Kumar, *Chemosphere* 60, 485 (2005).
10. N. Yassaa, B. Youcef Meklati, A. Cecinato, F. Marino, *Atmospheric Environment* 35, 1843 (2001).
11. J. J. Lin, L.-C. Lee, *Atmospheric Environment* 38, 2983 (2004).
12. Z. G. Guo, L. F. Sheng, J. L. Feng, M. Fang, *Atmospheric Environment* 37, 1825 (2003).
13. M. Zheng, M. Fang, F. Wang, K. L. To, *Atmospheric Environment* 34, 2691 (2000).
14. X. Bi, G. Sheng, P. a. Peng, Z. Zhang, J. Fu, *The Science of The Total Environment* 300, 213 (2002).
15. C. Pio, C. Alves, A. Duarte, *Atmospheric Environment* 35, 389 (2001).
16. M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga, E. G. Stephanou, *Atmospheric Environment* 36, 4023 (2002).
17. M. Tsapakis et al., *Atmospheric Environment* 36, 3851 (2002).
18. S. G. Brown et al., *Atmospheric Environment* 36, 5807 (2002).
19. X. Bi et al., *Atmospheric Environment* 37, 289 (2003).
20. A. Cincinelli, S. Mandorlo, R. M. Dickhut, L. Lepri, *Atmospheric Environment* 37, 3125 (2003).
21. H. Yang et al., *Atmospheric Environment* 39, 3735 (2005).
22. M. C. H. Lim, G. A. Ayoko, L. Morawska, *Atmospheric Environment* 39, 463 (2005).
23. Z. G. Guo, J. L. Feng, M. Fang, H. Y. Chen, K. H. Lau, *Atmospheric Environment* 38, 909 (2004).
24. T. S. Oliveira et al., *Journal of Geophysical Research* 112, 20 (2007).
25. Z. Krivácsy, M. Blazsó, D. Shooter, *Environmental Pollution* 139, 195 (2006).
26. Y. Cheng, S.-M. Li, A. Leithead, J. R. Brook, *Atmospheric Environment* 40, 2706 (2006).
27. X.-F. Huang, L.-Y. He, M. Hu, Y.-H. Zhang, *Atmospheric Environment* 40, 2449 (2006).
28. M. Li, S. R. McDow, D. J. Tollerud, M. A. Mazurek, *Atmospheric Environment* 40, 2260 (2006).
29. L.-Y. He, M. Hu, X.-F. Huang, Y.-H. Zhang, X.-Y. Tang, *Science of The Total Environment* 359, 167 (2006).
30. J. Feng et al., *Chemosphere* 61, 623 (2005).
31. K. Müller et al., *Atmospheric Environment* 39, 4219 (2005).
32. M.-A. Sicre, E. T. Peltzer, *Atmospheric Environment* 38, 1615 (2004).
33. M. Radzi Bin Abas et al., *Atmospheric Environment* 38, 4223 (2004).
34. S. Harrad, S. Hassoun, M. S. Callén Romero, R. M. Harrison, *Atmospheric Environment* 37, 4985 (2003).
35. D. de Almeida Azevedo, C. Y. M. dos Santos, F. R. de Aquino Neto, *Atmospheric Environment* 36, 2383 (2002).
36. L.-H. Young, C.-S. Wang, *Atmospheric Environment* 36, 477 (2002).
37. M. Zheng, G. R. Cass, J. J. Schauer, E. S. Edgerton, *Environ. Sci. Technol.* 36, 2361 (2002).
38. M. P. Fraser, Z. W. Yue, R. J. Tropp, S. D. Kohl, J. C. Chow, *Atmospheric Environment* 36, 5751 (2002).
39. Q. Lang, Q. Zhang, R. Jaffé, *Chemosphere* 47, 427 (2002).
40. J. Méndez, A. J. Quejido Cabezas, R. M. Pérez Pastor, *Analytica Chimica Acta* 283, 528 (1993).
41. B. R. T. Simoneit, *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 251 (1989).
42. B. R. T. Simoneit, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 6, 159 (1999).
43. B. R. T. Simoneit, J. N. Cardoso, N. Robinson, *Chemosphere* 21, 1283 (1991).

44. B. R. T. Simoneit, P. T. Crisp, M. A. Mazurek, L. J. Standley, *Environment International* 17, 405 (1991).
45. B. R. T. Simoneit, M. A. Mazurek, *Atmospheric Environment* 16, 2139 (1982).
46. B. R. T. Simoneit et al., *Atmospheric Environment* 33, 173 (1999).
47. B. R. T. Simoneit et al., *Atmospheric Environment* 25A, 2111 (1991).
48. C. A. Pio, C. A. Alves, A. C. Duarte, *Atmospheric Environment* 35, 1365 (2001).
49. M. L. Lee, M. Novotny, K. D. Bartle, *Analytical Chemistry* 48, 405 (1976).
50. R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, L. Dubois, *Analytical Chemistry* 45, 908 (1973).
51. G. Grimmer, J. Jacob, G. Dettbarn, K. W. Naujack, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 322, 595 (1985).
52. G. Wang et al., *Atmospheric Environment* 41, 407 (2007).
53. X. Hou, G. Zhuang, Y. Sun, Z. An, *Atmospheric Environment* 40, 3251 (2006).
54. E. G. Sanderson, A. Raqbi, A. Vyskocil, J. P. Farant, *Atmospheric Environment* 38, 3417 (2004).
55. W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 27, 636 (1993).
56. A. I. Gogou, M. Apostolaki, E. G. Stephanou, *Journal of Chromatography A* 799, 215 (1998).
57. C. Schauer, R. Niessner, U. Poschl, *Environ. Sci. Technol.* 37, 2861 (2003).
58. N. Yassaa, B. Y. Meklati, A. Cecinato, *Atmospheric Environment* 35, 6003 (2001).
59. C. A. Alves, C. A. Pio, A. C. Duarte, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4287 (2000).
60. I. G. Kavouras, N. Mihalopoulos, E. G. Stephanou, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1028 (1999).
61. Z. Yue, M. P. Fraser, *Atmospheric Environment* 38, 3253 (2004).
62. K. F. Ho et al., *Atmospheric Environment* 40, 3030 (2006).
63. Y. Cheng, S.-M. Li, *Environmental Science & Technology* 39, 2239 (02/02/, 2005).
64. Y. Cheng, S.-M. Li, A. Leithead, P. C. Brickell, W. R. Leitch, *Atmospheric Environment* 38, 5789 (2004).
65. G. Wang, S. Niu, C. Liu, L. Wang, *Atmospheric Environment* 36, 1941 (2002).
66. J. Fick, C. Nilsson, B. Andersson, *Atmospheric Environment* 38, 5895 (2004).
67. R. Atkinson, J. Arey, *Atmospheric Environment* 37, 197 (2003).
68. S. Lee, M. Jang, R. M. Kamens, *Atmospheric Environment* 38, 2597 (2004).
69. J. Yu, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.* 32, 2357 (1998).
70. S. García-Alonso, R. M. Pérez-Pastor, M. L. Sevillano-Castaño, *Toxicological & Environmental Chemistry* 85, 193 (2003).
71. B. Gómez Comino, B. Artiñano Rodríguez, *Coleccion de documentos CIEMAT* (2004).
72. M. Viana et al., *Atmospheric Environment* 40, 2180 (2006).
73. X. Querol et al., *Journal of Aerosol Science* 35, 1151 (2004).
74. C. Vassilakos et al., *Science of The Total Environment* 349, 223 (2005).
75. R. L. Tanner, W. J. Parkhurst, M. L. Valente, W. David Phillips, *Atmospheric Environment* 38, 3143 (2004).
76. Y. Feng et al., *Atmospheric Environment* 39, 1789 (2005).

ANEXOS

Tabla A: Concentraciones de *n*-alcanos en la fracción PM2.5 (ng·m⁻³)

Día	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇	C ₃₈	C ₃₉	C ₄₀	Fit	Pri
21/04/04	0.96	0.64	0.15	*	0.54	0.75	0.94	0.52	0.56	0.40	0.55	0.61	0.81	0.63	0.61	0.25	0.15	0.38	0.33	0.30	0.30	0.37	0.30	0.27	1.10	0.57
22/04/04	0.72	0.59	0.30	0.07	0.62	0.75	0.93	1.19	1.26	1.11	1.27	1.34	1.66	1.41	1.45	0.91	0.65	0.79	0.64	0.55	0.50	0.52	0.40	0.35	1.50	1.00
29/04/04	0.80	0.67	0.36	0.13	0.56	0.72	0.98	1.32	1.54	1.25	1.69	1.25	2.82	1.34	2.23	0.94	0.95	0.85	0.75	0.61	0.57	0.57	0.43	0.37	1.73	1.18
30/04/04	0.72	0.58	0.30	*	0.16	0.20	0.31	0.74	1.04	1.04	1.17	1.02	1.87	0.97	1.36	0.55	0.48	0.63	0.53	0.47	0.44	0.48	0.38	0.34	1.60	1.10
07/05/04	*	0.13	0.14	0.31	0.55	0.92	1.16	1.51	1.34	1.43	1.20	1.58	1.49	1.39	1.12	1.05	1.34	*	*	*	*	*	*	*	*	0.23
08/05/04	3.45	3.78	2.44	2.48	4.63	4.17	5.45	3.14	3.64	2.24	3.55	1.94	7.97	1.86	6.90	1.39	2.66	3.49	2.56	0.87	0.74	0.68	0.60	0.61	2.88	3.42
15/05/04	*	0.18	0.13	0.19	0.30	0.54	1.19	2.37	2.66	3.41	3.31	2.50	3.90	2.37	3.41	2.25	2.34	*	*	*	*	*	*	*	*	0.23
23/05/04	0.93	0.67	0.15	*	0.36	0.54	0.73	0.38	0.39	0.22	0.35	0.30	0.52	0.38	0.43	0.10	0.02	0.36	0.31	0.30	0.30	0.37	0.31	0.28	1.13	0.59
24/05/04	*	*	0.28	0.05	*	0.14	0.11	0.89	1.08	1.13	1.20	1.57	2.28	1.39	2.50	1.33	1.64	0.85	0.25	1.30	*	*	*	*	*	0.86
31/05/04	0.97	0.65	0.11	*	0.39	0.73	1.14	0.81	1.12	0.63	0.77	0.55	0.90	0.58	0.76	0.30	0.20	0.48	0.41	0.38	0.36	0.43	0.34	0.31	1.15	0.58
01/06/04	*	*	0.21	0.13	0.49	0.66	0.91	1.46	1.30	1.19	1.15	0.98	1.51	0.29	0.97	0.56	0.72	0.49	*	*	*	*	*	*	*	0.64
08/06/04	0.81	0.54	0.11	*	0.56	0.80	1.03	0.58	0.73	0.35	0.55	0.32	0.74	0.34	0.76	0.11	0.10	0.32	0.35	0.27	0.26	0.33	0.27	0.25	0.96	0.49
09/06/04	*	*	0.19	0.14	0.77	1.28	1.78	3.50	3.87	4.84	4.91	3.22	5.69	2.02	4.02	1.39	1.43	0.86	0.19	*	*	*	*	*	*	0.44
16/06/04	0.56	0.40	0.02	*	0.42	0.70	0.99	0.63	0.96	0.42	0.67	0.33	0.85	0.33	0.69	0.11	0.07	0.31	0.28	0.26	0.26	0.32	0.26	0.24	0.90	0.44
17/06/04	0.62	*	0.14	0.16	0.41	0.80	1.28	2.55	3.00	2.85	3.61	2.45	3.63	1.58	3.43	1.13	0.95	0.72	0.00	*	*	*	*	*	*	0.47
24/06/04	0.57	0.40	*	*	0.38	0.65	1.01	0.69	1.13	0.46	0.70	0.36	0.74	0.37	0.52	0.12	0.07	0.32	0.28	0.27	0.26	0.32	0.26	0.24	0.91	0.44
25/06/04	*	*	0.13	*	0.14	0.57	0.73	1.70	2.33	1.73	2.54	1.83	2.43	0.86	1.03	0.73	0.69	0.55	*	*	*	*	*	*	*	0.49
02/07/04	0.76	0.50	0.08	*	0.54	0.83	1.24	1.14	2.21	1.33	1.58	0.95	1.74	0.64	1.31	0.21	0.17	0.32	0.29	0.26	0.26	0.32	*	*	1.06	0.54
03/07/04	0.43	*	0.07	0.10	0.30	0.39	0.44	1.08	1.25	1.24	1.50	0.77	1.61	0.46	0.64	0.15	0.08	0.05	*	*	*	*	*	*	*	0.11
10/07/04	0.52	0.37	+	*	0.55	0.84	1.12	0.84	1.17	0.62	0.77	0.47	0.92	0.38	0.64	0.08	0.06	0.27	0.26	0.24	0.24	0.31	0.26	*	0.89	0.44
11/07/04	0.26	*	*	0.12	0.49	0.77	0.87	1.48	1.33	1.30	1.32	0.85	1.22	0.54	0.63	0.22	0.17	0.10	*	*	*	*	0.02	*	*	0.10
18/07/04	0.74	0.51	0.07	*	0.51	0.88	1.19	0.93	1.46	0.77	1.06	0.57	1.26	0.43	0.66	0.11	0.04	0.30	0.27	0.26	0.26	0.33	0.27	0.25	1.12	0.56

Día	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇	C ₃₈	C ₃₉	C ₄₀	Fit	Pri
29/10/04	0.79	0.83	0.80	1.24	1.78	2.13	1.86	1.31	1.27	0.82	0.67	0.50	0.55	0.43	0.46	0.12	*	0.30	0.28	0.26	0.26	0.32	0.26	0.24	1.09	1.16
30/10/04	*	*	0.28	0.33	0.34	*	0.41	0.40	0.46	*	0.16	*	0.17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
06/11/04	0.76	0.98	1.40	2.17	2.49	2.65	2.54	2.04	2.17	1.57	1.84	1.30	2.28	1.25	2.68	0.80	1.76	0.63	0.70	0.44	0.41	0.43	0.36	0.32	1.07	1.51
07/11/04	*	*	0.61	0.98	1.15	1.09	0.95	0.69	0.62	0.14	0.19	*	0.15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14/11/04	0.81	1.20	2.21	3.50	3.82	3.24	2.61	1.81	1.66	1.10	1.23	0.93	1.63	0.76	1.29	0.34	0.29	0.38	0.33	0.29	0.29	0.35	0.28	0.26	1.17	2.19
15/11/04	*	*	0.33	0.48	0.63	0.60	0.60	0.51	0.48	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
22/11/04	0.77	0.78	0.68	1.22	2.37	3.74	5.59	5.41	5.56	4.55	5.31	3.21	6.49	2.75	5.49	1.87	3.79	1.56	1.70	1.05	0.88	0.92	0.74	0.69	1.09	0.88
23/11/04	*	*	1.05	1.69	1.36	1.29	1.71	1.83	1.40	1.13	0.72	0.30	0.26	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
30/11/04	0.90	0.92	1.00	1.56	2.40	3.22	4.94	5.56	5.98	4.19	4.60	2.67	5.35	2.30	4.46	1.65	3.21	1.23	1.30	0.89	0.77	0.75	0.64	0.57	1.18	1.21
01/12/04	*	*	0.73	1.29	1.62	2.10	2.38	2.20	1.65	1.15	1.77	1.86	1.59	0.83	1.12	0.76	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
08/12/04	0.75	0.83	1.16	2.45	3.02	3.75	3.66	2.92	2.64	2.29	2.51	1.95	3.09	1.72	2.56	1.10	1.33	0.81	0.72	0.54	0.52	0.51	0.39	0.34	1.05	1.10
09/12/04	*	*	*	0.76	0.74	1.36	1.93	1.77	1.74	1.81	2.91	1.68	2.09	1.39	1.79	1.34	1.87	1.27	1.14	*	*	*	*	*	*	*
16/12/04	0.72	0.73	0.57	1.38	2.50	3.28	3.46	3.14	3.50	2.81	2.62	2.09	2.80	1.67	2.32	1.02	1.04	0.71	0.67	0.47	0.41	0.43	0.34	0.29	1.03	0.81
17/12/04	0.26	0.81	0.73	1.47	1.86	2.41	2.06	2.39	2.01	2.01	2.28	1.41	1.62	1.02	1.13	0.55	0.63	0.31	0.25	0.16	0.16	*	*	*	1.01	0.91
24/12/04	0.73	0.83	1.01	2.07	3.20	4.26	4.86	4.07	4.59	2.78	3.30	2.17	4.88	1.88	4.16	1.21	1.96	0.85	0.91	0.58	0.54	0.51	0.39	0.35	1.03	0.99
25/12/04	0.24	0.71	0.52	1.27	2.04	2.65	2.55	2.33	2.08	1.62	2.54	1.52	2.98	0.81	1.39	0.50	2.77	0.34	0.12	0.13	0.15	*	*	*	0.90	0.86
01/01/05	0.82	0.75	0.46	1.10	2.29	3.27	2.96	2.22	2.05	1.55	1.67	1.36	1.96	1.31	1.95	0.83	0.84	0.65	0.59	0.47	0.46	0.45	0.37	0.31	1.06	0.74
12/01/05	0.98	0.94	0.71	1.76	2.59	3.69	4.80	4.95	4.17	3.39	4.42	2.34	5.29	1.65	4.15	1.14	2.73	0.51	0.74	0.28	0.25	0.19	0.24	*	1.23	1.12
13/01/05	0.99	0.84	0.51	1.01	2.44	4.90	7.89	8.28	9.06	5.70	6.46	3.43	7.78	2.32	6.31	1.40	4.44	0.97	1.66	0.58	0.58	0.57	0.42	0.38	1.15	0.76
17/01/05	0.99	0.86	0.48	1.21	2.04	2.80	3.12	3.24	2.82	2.79	2.89	1.89	3.12	1.35	2.36	0.90	2.12	0.45	0.64	0.28	0.26	0.20	0.21	*	1.76	0.98
18/01/05	0.93	0.97	1.16	2.14	3.49	4.47	4.56	3.74	3.94	2.61	2.16	1.51	2.29	1.09	1.77	0.57	0.77	0.50	0.48	0.35	0.34	0.36	0.29	0.26	1.20	1.18
25/01/05	*	1.57	1.17	2.54	3.50	3.88	3.49	3.33	2.66	3.24	2.83	2.09	2.63	1.62	1.62	0.88	0.80	0.69	0.32	0.26	0.23	*	0.19	0.21	2.22	1.02
26/01/05	0.95	0.89	0.73	1.00	1.73	2.53	2.93	2.16	2.22	1.37	1.07	0.84	0.95	0.63	0.70	0.34	0.20	0.38	0.35	0.33	0.30	0.36	0.29	0.27	1.09	1.03
02/02/05	*	1.76	1.15	2.26	3.76	4.37	4.17	4.00	3.04	3.17	2.71	1.88	2.39	1.30	1.49	0.67	0.72	0.38	0.30	0.22	0.20	*	0.16	0.15	2.20	0.90
03/02/05	1.34	1.45	2.02	2.56	2.70	3.41	3.99	4.23	4.86	3.18	2.60	1.77	2.09	1.18	1.52	0.52	0.58	0.47	0.46	0.36	0.33	0.38	0.29	0.28	1.28	1.35

Día	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆	C ₃₇	C ₃₈	C ₃₉	C ₄₀	Fit	Pri
11/02/05	*	2.02	0.70	1.08	3.04	4.89	6.11	6.92	5.46	6.12	5.39	4.05	5.42	3.10	3.65	1.75	2.10	0.92	0.74	0.52	0.50	0.30	0.25	0.23	2.76	1.19
12/02/05	1.07	0.87	0.45	0.53	1.33	2.59	2.43	1.64	1.71	1.20	1.32	1.22	1.59	1.12	1.25	0.62	0.44	0.55	0.45	0.36	0.33	0.36	0.29	0.26	1.13	0.78
19/02/05	0.85	1.44	0.46	1.05	2.35	2.42	2.30	2.30	2.13	1.83	1.61	1.42	1.57	1.06	1.06	0.66	0.59	0.36	0.23	0.20	0.20	*	*	*	*	*
20/02/05	0.96	0.78	0.35	0.39	1.14	2.24	2.61	2.04	2.24	1.35	1.60	1.14	2.83	1.20	2.23	0.62	1.16	0.57	0.54	0.40	0.40	0.40	0.31	0.26	1.06	0.68
27/02/05	0.22	1.14	0.50	1.25	2.14	1.69	1.29	1.15	0.89	0.68	0.47	0.42	0.44	0.32	0.23	0.18	0.15	*	*	*	*	*	*	*	1.09	0.63
28/02/05	1.08	0.88	1.23	1.77	4.97	4.88	4.73	5.18	5.63	3.20	2.50	1.84	2.00	1.27	1.50	0.94	0.83	0.55	0.59	0.45	0.41	0.47	0.38	0.36	0.65	0.77
07/03/05	0.34	1.62	0.83	1.86	2.93	2.57	2.12	1.79	1.40	1.45	0.99	0.64	0.62	0.39	0.27	0.20	0.19	*	*	*	*	*	*	*	1.11	0.82
08/03/05	1.03	0.76	0.74	1.20	2.11	3.08	3.52	4.31	5.44	3.87	3.70	2.92	2.59	1.78	1.60	0.92	0.79	0.61	0.58	0.44	0.40	0.45	*	*	0.64	0.65
15/03/05	0.22	1.08	0.33	0.80	1.66	1.69	1.82	1.93	1.57	1.90	1.23	0.88	0.86	0.39	0.35	0.18	0.24	*	*	*	*	*	*	*	0.75	*
16/03/05	0.85	0.71	0.83	1.32	2.18	2.39	2.61	2.92	3.38	2.72	2.25	1.54	1.58	1.00	1.24	0.68	0.65	0.49	0.45	0.38	0.37	0.42	*	*	0.60	0.75
31/03/05	0.16	0.32	*	0.12	0.24	0.77	0.58	0.65	0.59	0.41	0.68	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
01/04/05	0.54	0.98	0.29	0.60	1.13	1.12	1.37	1.78	1.70	2.56	1.98	1.69	1.89	1.08	0.86	0.44	0.36	0.17	0.15	0.13	0.15	*	*	*	*	*
08/04/05	0.85	0.68	0.70	0.97	1.42	1.62	1.85	2.10	3.35	2.75	2.26	1.99	1.93	1.36	1.25	0.87	0.73	0.54	0.67	0.40	0.38	0.45	*	*	0.60	0.70
09/04/05	0.44	0.27	0.26	0.28	0.42	0.45	0.47	0.55	0.72	0.84	0.51	0.43	0.45	0.35	0.34	0.37	0.35	0.32	0.32	0.31	0.30	0.38	0.32	0.30	0.37	0.33
16/04/05	0.37	1.08	0.27	0.66	1.06	0.86	0.76	0.72	0.74	0.57	0.36	0.34	0.23	0.20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.65	1.32
17/04/05	0.42	0.25	0.24	0.24	0.43	0.35	0.39	0.44	0.56	0.58	0.36	0.31	0.36	0.29	0.25	0.31	0.29	0.29	0.28	*	*	*	*	*	0.37	0.31
24/04/05	0.47	0.75	0.25	0.55	0.78	0.71	0.52	0.20	0.11	0.10	*	0.13	0.13	0.12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
25/04/05	0.55	0.41	0.55	0.62	0.73	0.68	0.73	0.74	0.81	0.75	0.49	0.41	0.47	0.37	0.33	0.34	0.33	0.32	0.30	0.30	0.29	*	*	*	0.45	0.45

* Valor por debajo del Límite de detección.

** Compuesto no determinado

Tabla B: Concentraciones de PAHs en la fracción PM2.5 (pg·m⁻³)

Día	F	Ph	An	Fl	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	BghiPe	Día	F	Ph	An	Fl	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	BghiPe
21/04/04	7	84	1	*	144	23	69	41	12	12	1	67	04/09/04	5	85	2	86	352	28	125	56	14	12	*	56
22/04/04	4	83	2	60	45	85	182	135	56	93	13	198	05/09/04	2	32	4	73	75	42	81	56	21	17	1	33
29/04/04	2	57	3	32	25	35	79	92	27	39	*	120	12/09/04	*	30	2	136	593	58	142	43	11	5	*	22
30/04/04	7	76	4	21	9	11	34	51	11	11	*	61	13/09/04	2	20	*	54	101	18	86	41	13	9	*	19
08/05/04	3	59	2	16	13	14	42	37	9	11	3	41	20/09/04	4	79	1	76	105	23	93	45	10	18	1	71
23/05/04	*	4	*	10	38	7	18	21	3	3	*	22	21/09/04	3	55	5	125	97	35	102	67	22	20	1	46
31/05/04	*	15	2	21	80	29	51	48	13	17	1	48	28/09/04	3	57	*	58	80	19	71	37	8	10	1	48
08/06/04	1	56	2	36	148	22	89	47	12	12	1	48	29/09/04	5	80	7	88	58	59	86	77	30	36	2	31
09/06/04	2	51	1	52	144	25	94	52	13	14	2	48	06/10/04	1	67	3	110	178	34	115	56	14	27	3	129
17/06/04	1	35	2	28	88	29	65	40	10	10	*	35	07/10/04	5	85	8	162	144	51	98	79	29	38	5	73
25/06/04	*	118	44	22	28	132	196	132	*	70	*	66	13/10/04	2	89	2	162	329	47	163	67	21	29	2	99
02/07/04	1	49	11	75	292	78	155	101	28	25	2	72	14/10/04	5	71	4	29	88	20	37	48	16	21	8	48
03/07/04	*	83	44	127	26	142	218	146	*	46	*	28	21/10/04	2	64	2	49	49	34	91	85	29	34	9	196
10/07/04	0	11	2	45	187	29	114	52	12	12	*	39	22/10/04	21	133	5	87	66	42	77	84	32	34	9	58
11/07/04	*	92	10	58	25	93	145	90	*	14	*	66	29/10/04	1	44	1	49	71	18	63	56	17	20	6	133
18/07/04	2	57	*	48	152	27	103	49	13	10	*	35	30/10/04	1	19	3	42	20	23	41	97	42	34	9	*
19/07/04	*	96	5	57	21	29	90	52	*	3	*	38	06/11/04	2	75	4	154	859	159	340	328	138	306	44	666
26/07/04	3	76	2	60	231	38	133	60	16	13	*	54	07/11/04	1	7	12	0	30	7	18	40	13	13	6	35
03/08/04	4	72	5	68	200	27	114	61	15	18	*	50	14/11/04	1	79	2	188	900	70	274	156	60	74	*	233
11/08/04	2	50	3	75	235	19	68	28	7	6	*	26	15/11/04	9	123	20	391	114	224	361	417	186	305	33	530
12/08/04	*	27	2	88	377	20	82	38	12	11	2	22	22/11/04	*	38	6	63	437	130	289	235	83	187	44	430
19/08/04	2	55	1	94	420	24	118	40	9	9	*	48	23/11/04	12	98	13	*	88	162	293	419	170	246	34	473
20/08/04	3	37	4	44	131	10	39	44	16	23	8	63	30/11/04	1	34	5	58	467	89	165	166	64	139	27	364
27/08/04	2	56	2	104	480	30	156	68	16	9	*	*	01/12/04	1	62	2	109	157	82	143	75	23	38	1	91

Día	F	Ph	An	Fl	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	BghiPe	Día	F	Ph	An	Fl	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	BghiPe
28/08/04	3	47	3	72	60	42	96	79	25	14	2	38	08/12/04	3	85	7	157	1054	264	499	387	166	402	63	763
09/12/04	4	80	7	83	58	422	725	562	200	555	40	1127	03/02/05	1	50	5	120	161	138	360	225	86	120	27	330
16/12/04	*	36	2	39	247	35	121	136	44	55	19	249	11/02/05	6	193	8	148	33	621	941	844	344	1056	39	1871
17/12/04	1	64	2	120	191	60	363	225	70	93	14	288	12/02/05	4	98	2	76	71	58	194	133	46	62	14	202
24/12/04	*	38	7	86	123	368	731	611	235	344	102	879	19/02/05	4	112	4	97	37	127	324	232	88	239	19	447
25/12/04	*	38	3	92	84	324	720	376	137	361	21	785	20/02/05	1	44	2	42	33	65	194	171	60	101	21	258
01/01/05	*	26	*	23	38	40	104	107	31	51	*	219	27/02/05	*	*	*	*	*	38	146	87	36	52	17	148
12/01/05	7	167	10	257	110	358	848	611	222	558	62	1275	07/03/05	1	110	5	147	148	94	272	166	59	142	22	303
13/01/05	*	53	18	107	118	325	566	567	203	454	98	988	15/03/05	6	121	7	115	622	76	198	111	37	94	8	213
17/01/05	5	110	6	108	56	181	353	314	116	250	32	565	31/03/05	1	48	1	31	49	11	56	36	8	17	1	50
18/01/05	*	39	1	123	235	124	396	280	96	86	15	256	01/04/05	6	132	9	152	144	138	249	132	50	90	10	168
25/01/05	6	124	4	181	151	164	424	260	91	183	19	468	16/04/05	7	135	5	85	69	60	239	133	46	81	11	197
26/01/05	1	65	4	108	183	51	155	103	40	56	10	215	24/04/05	2	66	2	45	58	17	69	33	9	20	3	69
02/02/05	4	122	7	284	187	436	804	446	171	485	43	887													

* Valor por debajo del Limite de detección.

Día	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
26/07/04	51.8	10.6	56.8	8.6	12.8	*	11.1	*	2.4	*	*	*	1.3	*	3.5	*	3.7	*	0.9
27/07/04	20.2	*	20.3	*	0.2	0.2	1.5	*	1.2	*	*	0.6	0.8	*	0.8	*	1.3	*	0.8
03/08/04	51.8	9.7	49.9	7.6	9.6	*	7.4	*	*	*	*	*	1.0	*	0.2	*	0.0	*	*
04/08/04	21.2	*	15.8	*	1.0	0.2	1.4	*	0.9	*	*	0.6	1.0	*	0.7	*	1.3	*	0.9
11/08/04	64.0	10.5	63.3	8.9	12.1	*	8.9	*	*	*	*	*	1.2	*	0.8	*	1.1	*	0.0
12/08/04	26.1	33.4	25.8	*	27.5	*	18.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
19/08/04	56.1	9.4	35.8	8.0	9.6	*	6.9	*	*	*	*	*	1.1	*	0.7	*	1.0	*	*
20/08/04	47.9	28.4	31.4	18.8	25.1	*	17.7	*	14.9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
27/08/04	56.3	9.3	36.0	8.0	9.2	*	7.0	*	*	*	*	*	1.2	*	0.7	*	1.0	*	*
28/08/04	21.4	*	21.5	18.8	24.3	*	17.7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
04/09/04	50.0	9.3	42.6	7.8	11.7	*	10.9	*	*	*	*	*	1.4	*	5.4	*	2.9	*	2.6
05/09/04	20.4	28.2	20.2	18.1	23.4	*	16.6	*	*	*	17.7	*	*	*	*	*	*	*	*
12/09/04	62.5	10.4	52.5	8.7	10.9	*	8.8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13/09/04	21.3	*	20.5	18.1	23.2	*	15.7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
20/09/04	37.3	9.6	37.3	8.6	13.9	*	12.6	*	*	*	*	*	2.0	*	6.5	*	6.4	*	2.2
21/09/04	19.5	*	19.7	18.1	23.3	*	16.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
28/09/04	45.5	9.4	39.0	8.0	10.5	*	8.3	*	*	*	*	*	1.2	*	12.3	*	3.1	*	0.9
29/09/04	19.9	*	21.5	*	23.3	*	16.8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
06/10/04	27.5	9.3	10.1	8.1	10.4	*	7.7	*	*	*	*	*	1.0	*	1.6	*	2.0	*	0.8
07/10/04	19.2	*	20.3	*	23.0	*	15.2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13/10/04	39.3	9.5	39.8	7.9	8.5	*	7.3	*	*	*	*	*	1.6	*	2.2	*	2.2	*	0.8
14/10/04	18.3	*	18.7	*	23.2	*	15.4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
21/10/04	10.7	8.8	14.3	7.7	9.3	*	9.2	*	*	*	*	*	1.0	*	0.6	*	0.9	*	*
22/10/04	24.3	*	25.1	*	24.8	*	18.9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
29/10/04	10.3	8.8	13.6	7.5	8.5	*	6.6	*	*	*	*	*	1.0	*	1.7	*	0.7	*	*

Día	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
30/10/04	18.7	*	19.0	*	23.0	*	15.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
06/11/04	10.1	8.8	11.4	7.5	8.5	*	6.6	*	*	*	*	*	10.1	*	6.9	*	4.3	*	1.4
07/11/04	18.8	*	19.0	*	23.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14/11/04	9.9	*	9.6	7.2	8.8	*	6.9	*	*	*	*	*	3.3	*	4.8	*	2.9	*	*
15/11/04	19.7	*	23.3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
22/11/04	19.8	9.1	28.4	7.8	9.6	*	6.8	*	*	*	*	*	12.6	0.3	11.8	0.3	9.7	0.4	3.3
23/11/04	19.3	*	20.4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
30/11/04	24.0	9.1	28.9	7.9	9.4	*	6.7	*	*	*	*	*	9.8	0.1	8.1	*	8.6	0.2	3.8
01/12/04	33.9	*	27.9	*	36.4	*	19.5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
08/12/04	26.0	9.3	48.8	7.9	9.4	*	6.1	*	*	*	*	*	10.0	*	3.5	*	3.2	*	0.8
09/12/04	26.7	*	24.7	19.8	36.0	*	19.0	*	*	*	1.0	*	*	*	*	*	*	*	*
16/12/04	16.8	9.0	27.9	7.8	9.4	*	6.6	*	*	*	*	*	4.3	*	4.8	*	3.6	*	1.4
17/12/04	11.4	8.8	12.0	*	*	*	4.0	*	1.2	1.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*
24/12/04	15.1	9.1	21.9	7.8	9.3	*	7.6	*	*	*	*	*	24.2	4.6	10.7	1.9	6.7	*	3.1
25/12/04	10.4	8.7	14.0	*	7.8	*	5.3	4.6	2.5	2.1	2.7	0.5	2.9	0.4	*	*	*	*	*
01/01/05	18.9	9.2	35.1	8.1	9.8	*	7.7	*	*	*	*	*	3.2	*	1.2	*	2.4	*	*
12/01/05	13.2	8.9	13.0	*	8.7	*	6.2	4.6	2.8	2.2	5.0	0.8	5.6	0.6	6.7	*	*	*	*
13/01/05	15.2	9.2	26.0	1.1	10.1	*	8.0	*	0.9	4.7	*	1.7	27.2	1.3	23.8	2.1	18.3	0.0	6.9
17/01/05	20.9	9.4	35.5	*	4.5	*	7.5	*	3.5	*	5.9	0.8	5.4	*	4.3	*	*	*	*
18/01/05	15.9	9.0	25.2	7.8	8.7	*	6.4	*	*	*	*	*	5.4	*	4.3	*	4.4	*	*
25/01/05	12.4	8.8	14.3	*	8.1	*	5.6	4.5	2.1	2.0	1.0	0.3	1.0	*	0.8	*	0.6	*	0.4
26/01/05	12.8	8.7	18.3	7.0	10.7	*	8.5	*	*	*	*	*	3.2	*	1.5	*	0.9	*	*
02/02/05	10.1	8.7	10.4	*	6.1	*	5.0	*	2.1	*	0.9	*	1.0	*	*	*	*	*	*
03/02/05	13.4	9.1	19.6	7.7	12.5	*	11.4	*	*	1.0	*	*	7.1	0.5	4.1	*	3.1	*	1.1
11/02/05	19.4	15.4	46.5	*	11.7	*	5.2	*	2.1	*	1.0	*	1.0	*	*	*	*	*	*

Día	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
12/02/05	17.7	9.1	40.7	7.6	10.4	*	7.4	*	*	*	*	*	2.2	*	3.1	*	1.7	*	0.2
19/02/05	11.1	8.8	21.1	*	6.0	*	4.9	*	2.0	*	1.0	*	1.0	*	*	*	*	*	*
20/02/05	19.8	9.4	65.1	7.8	10.5	*	6.6	*	*	*	*	*	5.6	*	5.2	*	4.7	*	3.7
27/02/05	11.6	9.1	17.6	*	5.5	*	4.9	*	2.0	*	1.	*	*	*	*	*	*	*	*
28/02/05	15.3	*	25.2	9.2	43.2	*	9.4	*	*	*	*	*	2.8	*	3.1	*	2.3	*	0.1
07/03/05	11.5	10.5	9.6	*	6.2	*	5.6	*	2.4	*	1.0	*	1.4	*	*	*	*	*	*
08/03/05	17.4	11.1	42.3	8.4	13.2	*	11.0	*	*	*	*	*	3.9	*	2.8	*	1.9	*	*
15/03/05	11.8	10.5	14.9	*	6.6	*	5.7	*	2.4	*	1.0	*	1.4	*	0.4	*	0.4	*	*
16/03/05	16.3	10.7	27.9	9.6	11.3	*	8.8	*	*	*	*	*	1.5	*	1.5	*	1.6	*	*
31/03/05	9.9	1.2	9.4	*	5.6	*	3.5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
01/04/05	11.4	10.5	9.6	*	7.3	*	5.9	*	2.4	*	1.0	*	1.4	*	0.6	*	0.5	*	*
08/04/05	16.6	10.8	29.9	*	11.5	*	10.0	*	*	*	*	*	1.8	*	4.8	*	10.3	*	*
09/04/05	10.0	3.2	37.1	1.1	4.1	*	3.2	*	0.9	*	1.0	*	1.5	*	4.0	*	5.4	*	*
16/04/05	17.4	17.6	18.1	*	9.5	*	9.4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
17/04/05	5.1	3.0	9.8	*	3.2	*	3.0	*	0.9	*	1.0	*	1.0	*	1.4	*	1.6	*	*
24/04/05	10.1	10.3	9.7	*	5.6	*	5.5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
25/04/05	7.0	3.1	14.5	*	5.4	*	1.0	4.7	0.9	*	1.0	*	1.0	*	1.7	*	1.6	*	*

* Valor por debajo del Límite de detección.

- Compuestos no identificados

Tabla D: Concentraciones de ácidos carboxílicos en la fracción PM2.5 (ng·m⁻³)

Día	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	
21/04/04	16.9	13.0	*	18.0	8.7	15.9	8.4	30.2	5.0	9.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
22/04/04	*	11.4	11.2	12.6	2.8	11.2	8.3	28.7	5.8	21.9	0.9	1.0	0.8	2.0	0.7	1.6	0.0	0.6	*	*	*	*	*
29/04/04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30/04/04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07/05/04	*	*	*	3.8	0.7	2.6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
08/05/04	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
15/05/04	2.2	*	3.4	3.1	1.2	6.8	0.7	34.2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
16/05/04	27.0	25.7	*	25.9	21.5	25.7	12.8	20.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
23/05/04	*	*	*	2.9	0.6	4.0	*	24.7	0.6	13.1	1.1	0.9	0.6	0.6	5.4	5.4	4.9	5.0	*	*	*	*	*
24/05/04	20.3	11.2	12.8	19.3	8.3	19.4	8.7	38.0	5.2	10.3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
31/05/04	16.9	13.0	*	18.0	8.7	15.9	8.4	30.2	5.0	9.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
01/06/04	3.0	2.5	1.9	5.2	0.9	12.7	2.5	74.0	0.6	36.6	1.6	13.3	0.6	0.6	5.6	6.3	5.1	5.5	*	*	*	*	*
08/06/04	18.0	13.5	11.9	33.5	5.6	20.5	9.4	48.0	5.5	19.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
09/06/04	2.0	*	*	3.1	0.7	4.8	0.7	4.1	0.6	*	1.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
16/06/04	15.2	14.0	16.9	30.0	7.3	17.4	*	33.5	*	13.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
17/06/04	2.2	2.4	*	5.3	0.7	5.8	0.7	20.1	0.6	0.7	1.4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
24/06/04	12.9	13.6	17.7	30.6	7.7	49.8	10.0	15.6	*	11.5	*	*	*	*	*	4.9	*	*	*	*	3.2	*	*
25/06/04	*	*	*	4.7	0.7	5.5	0.7	22.3	0.6	5.5	1.6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
02/07/04	*	10.3	10.7	12.2	3.1	13.7	7.7	11.3	*	3.4	*	0.9	*	1.2	*	0.5	*	*	*	*	*	*	*
03/07/04	*	1.4	*	1.6	*	5.6	1.7	23.5	0.6	7.3	1.4	0.9	*	0.6	3.0	3.2	2.8	3.0	*	*	*	*	*
10/07/04	11.8	11.4	14.5	24.0	6.5	35.0	10.2	24.9	*	8.8	*	*	*	*	*	*	*	2.6	*	1.9	*	*	*
11/07/04	1.2	1.3	*	1.4	*	5.3	0.8	12.8	0.6	12.4	0.6	0.9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
18/07/04	12.1	10.5	10.9	16.6	4.8	22.4	12.3	98.3	6.9	46.3	1.5	5.7	*	7.8	2.9	8.6	0.9	4.6	*	3.9	*	*	2.1

Día	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
29/10/04	10.0	9.9	*	12.1	3.4	14.8	10.4	57.2	6.3	25.4	0.6	1.9	1.0	4.6	1.4	6.9	1.0	2.9	*	1.6	*	*
30/10/04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06/11/04	10.5	10.2	9.8	15.2	4.7	17.4	13.0	89.2	7.1	37.0	4.7	9.3	3.1	29.2	6.0	47.7	3.8	17.1	1.9	6.3	1.3	5.6
07/11/04	*	*	*	21.1	*	20.8	20.6	27.5	*	19.5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14/11/04	9.9	10.0	*	12.1	3.2	12.4	9.3	45.4	5.9	22.8	1.0	*	1.3	6.4	1.9	10.0	1.5	4.7	*	2.9	*	1.6
15/11/04	*	*	*	28.1	*	26.4	*	84.7	*	61.7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
22/11/04	12.3	9.8	9.8	15.7	4.2	20.2	13.3	99.9	7.4	41.1	12.8	12.8	4.5	36.3	9.1	54.4	5.2	20.8	3.5	10.8	1.6	*
23/11/04	*	*	*	44.7	*	23.1	*	89.2	*	73.9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
30/11/04	11.7	*	9.8	17.7	4.8	21.7	14.6	119.8	7.7	64.0	7.4	10.2	*	29.3	7.2	46.5	*	16.5	2.8	8.3	1.6	5.9
01/12/04	18.6	18.6	18.3	19.4	16.8	16.9	15.7	16.7	11.9	14.6	*	10.5	*	7.5	*	8.3	*	*	*	*	*	*
08/12/04	11.0	10.6	*	20.9	4.4	19.9	13.2	90.0	7.1	38.6	6.6	7.3	2.5	19.4	5.1	37.4	3.4	12.1	1.7	4.6	*	3.5
09/12/04	25.4	25.4	25.4	27.0	24.4	24.5	22.0	42.2	17.2	23.4	15.2	17.4	*	35.2	12.1	43.7	*	17.9	*	*	*	*
16/12/04	11.0	10.7	10.1	20.7	4.0	18.3	11.7	74.8	6.4	40.6	0.6	1.8	*	9.6	2.5	10.4	1.3	4.7	*	2.4	*	*
17/12/04	*	*	*	9.6	5.6	12.5	*	22.3	*	10.4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
24/12/04	*	*	9.8	17.6	3.9	32.7	16.3	404.4	12.0	203.4	3.4	11.2	4.3	33.7	8.4	65.3	2.0	20.9	1.4	6.5	*	3.5
25/12/04	6.4	6.4	*	8.9	5.8	11.1	10.4	29.4	6.8	12.7	4.3	4.9	1.8	10.1	4.0	22.2	5.8	*	*	*	*	*
01/01/05	13.7	10.7	10.0	16.7	3.6	32.3	16.8	256.5	8.9	102.6	1.0	3.1	*	5.7	2.3	13.5	0.4	5.0	*	2.2	*	1.1
12/01/05	16.5	12.6	*	9.5	5.8	12.5	10.7	43.5	7.4	21.2	5.0	6.1	2.4	18.0	5.7	28.9	6.8	*	*	*	*	*
13/01/05	11.3	12.1	9.8	18.7	4.0	27.1	16.3	232.9	9.2	80.8	7.1	16.1	8.3	61.2	15.6	101.8	8.0	35.0	3.8	14.9	2.3	8.3
17/01/05	*	*	*	8.6	5.6	10.7	9.5	25.0	6.1	11.1	4.3	3.1	0.8	6.4	3.4	8.5	*	*	*	*	*	*
18/01/05	10.1	10.6	9.8	14.2	3.3	16.8	11.4	74.5	6.6	32.3	1.2	3.9	*	8.8	3.3	15.4	1.8	5.9	*	3.1	*	2.3
25/01/05	6.1	6.3	*	8.8	5.6	11.4	9.4	10.3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
26/01/05	10.3	10.8	9.8	14.9	4.3	21.0	13.4	85.6	6.9	30.1	0.7	3.1	1.6	8.1	2.7	14.0	2.0	6.0	*	2.3	*	1.2
02/02/05	6.5	6.2	*	7.9	5.5	9.7	8.9	17.6	5.6	7.5	*	2.3	*	3.0	*	*	*	*	*	*	*	*
03/02/05	10.1	11.9	10.1	15.0	3.9	18.6	11.8	87.1	6.5	33.9	2.0	5.0	2.4	13.7	4.3	24.5	2.9	10.5	*	4.9	*	3.4

Día	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
11/02/05	10.9	10.6	0.0	12.9	9.5	17.0	15.9	29.3	9.8	9.2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
12/02/05	10.3	10.2	9.8	13.0	3.0	17.1	12.1	68.8	6.5	24.9	0.6	2.7	1.6	7.8	2.4	13.4	2.1	5.1	0.8	2.9	*	2.0
19/02/05	*	6.0	*	11.7	5.4	9.5	9.0	9.9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
20/02/05	10.7	10.6	9.8	15.8	3.2	19.2	13.1	92.8	6.9	28.0	1.3	5.7	17.8	14.2	3.9	23.6	2.3	9.4	1.4	5.9	*	5.9
27/02/05	6.1	6.1	*	6.6	5.5	8.2	8.7	11.0	5.5	4.3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
28/02/05	12.8	13.1	12.6	18.9	5.0	24.4	15.5	97.6	6.9	8.7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
07/03/05	5.9	5.9	*	6.6	5.3	8.0	9.1	12.2	5.4	5.9	*	2.2	*	2.9	*	5.0	*	*	*	*	*	*
08/03/05	12.7	13.1	12.4	20.0	4.5	25.6	14.6	136.7	7.5	43.6	0.6	1.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
15/03/05	7.1	7.2	*	8.6	6.4	10.4	10.1	16.6	6.6	7.8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
16/03/05	12.1	12.8	12.4	19.2	5.8	23.7	14.9	83.1	6.2	10.3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
31/03/05	*	*	*	7.1	6.3	8.5	9.7	7.5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
01/04/05	7.2	7.1	*	7.7	6.4	10.0	10.2	14.3	6.5	7.3	4.0	2.6	*	3.5	*	5.0	*	*	*	*	*	*
08/04/05	12.1	12.6	12.1	17.4	4.4	20.4	13.3	80.1	7.0	27.3	*	0.9	0.6	2.7	1.0	*	*	*	*	*	*	*
09/04/05	*	3.5	*	8.1	3.3	9.0	6.5	30.6	3.3	13.0	1.5	2.1	0.6	3.8	2.2	5.8	1.3	2.9	1.3	2.0	*	1.5
16/04/05	11.9	11.9	*	12.2	10.7	14.4	16.4	13.8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
17/04/05	0.0	3.2	3.0	6.2	3.3	7.3	5.5	23.8	3.0	11.2	1.2	1.5	0.6	2.8	2.1	3.5	*	*	*	1.7	*	1.4
24/04/05	*	*	*	7.1	6.3	8.5	9.6	7.1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
25/04/05	3.4	3.5	*	6.8	3.6	9.9	6.3	33.1	3.4	16.8	1.3	1.9	0.6	3.1	2.2	3.9	1.3	13.6	1.2	1.9	*	1.5

* Valor por debajo del Límite de detección.

- Compuestos no identificado

Tabla E: Concentraciones de ácidos difuncionales en la fracción PM2.5 (ng·m⁻³)

Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pinico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico	Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pinico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico
21/04/04	21.3	*	4.3	1.0	**	*	*	03/08/04	9.2	*	4.7	1.0	**	*	2.5
22/04/04	*	*	*	*	**	*	*	04/08/04	3.8	*	2.5	5.0	**	0.6	**
29/04/04	*	*	*	*	**	*	*	11/08/04	28.5	*	7.3	1.9	**	*	2.3
30/04/04	*	*	*	*	**	*	*	12/08/04	78.7	*	*	*	**	*	*
07/05/04	2.6	*	*	*	**	*	*	19/08/04	21.1	*	7.3	2.1	**	*	3.0
08/05/04	*	*	*	*	**	*	*	20/08/04	**	*	45.2	34.8	**	29.6	49.4
15/05/04	8.2	7.0	*	*	**	*	*	27/08/04	27.1	*	16.7	4.0	**	*	3.1
23/05/04	59.7	*	*	1.6	**	*	*	28/08/04	57.8	*	39.5	36.2	**	63.9	50.6
24/05/04	4.0	*	4.6	6.3	**	0.7	*	04/09/04	27.7	*	17.2	5.0	**	*	3.3
31/05/04	27.0	*	6.9	1.5	**	*	**	05/09/04	60.9	24.5	35.6	32.3	**	25.8	30.3
01/06/04	11.6	6.3	6.8	10.5	**	1.6	8.6	12/09/04	*	*	4.0	*	**	*	0.9
08/06/04	40.7	*	7.8	2.5	**	*	*	13/09/04	25.4	*	25.3	31.6	**	*	26.9
09/06/04	9.4	*	7.5	4.9	**	*	*	20/09/04	39.8	*	13.2	3.2	**	1.5	6.6
16/06/04	**	*	6.5	*	**	*	*	21/09/04	35.9	25.5	29.4	31.8	**	*	26.1
17/06/04	9.3	*	19.0	6.4	**	*	*	28/09/04	71.7	2.4	10.3	1.6	**	*	4.4
24/06/04	63.0	*	9.7	*	**	*	*	29/09/04	**	*	35.3	*	**	*	27.3
25/06/04	4.6	7.2	10.4	7.9	**	2.5	**	06/10/04	31.4	*	7.8	1.8	**	*	3.6
02/07/04	4.1	*	3.5	0.1	**	*	*	07/10/04	60.1	*	28.0	32.4	**	*	24.2
03/07/04	1.7	*	5.7	5.7	**	1.0	2.6	13/10/04	20.7	*	4.5	0.8	**	*	9.1
10/07/04	47.5	*	6.2	*	**	*	*	14/10/04	**	*	*	*	**	*	*
11/07/04	3.4	*	1.7	*	**	*	*	21/10/04	3.8	*	3.4	2.0	**	*	3.5
18/07/04	9.3	*	6.5	1.5	**	0.7	5.1	22/10/04	**	*	*	*	**	*	*
19/07/04	*	*	3.1	*	**	*	0.1	29/10/04	*	*	3.6	0.9	**	*	5.4
26/07/04	25.4	1.4	10.3	1.9	**	*	2.6	30/10/04	*	*	*	*	**	*	*

Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pinico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico	Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pinico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico
27/07/04	1.6	*	6.3	4.7	**	*	*	06/11/04	14.7	*	7.1	7.0	**	0.6	4.1
07/11/04	30.2	*	*	*	**	*	23.5	02/02/05	15.3	*	*	8.0	**	10.6	9.5
14/11/04	4.3	*	3.1	0.6	**	*	1.6	03/02/05	16.2	*	3.2	2.0	**	1.6	4.0
15/11/04	*	*	*	*	**	*	*	11/02/05	22.8	*	11.8	11.5	**	*	15.5
22/11/04	*	*	*	3.4	**	*	4.8	12/02/05	0.4	*	2.7	0.8	**	*	2.8
23/11/04	*	*	*	*	**	*	*	19/02/05	11.3	*	*	6.3	**	*	*
30/11/04	7.9	*	*	5.1	**	*	4.4	20/02/05	1.2	*	2.2	2.2	**	*	2.3
01/12/04	-	-	-	-	-	-	-	27/02/05	8.3	*	6.9	6.5	**	*	8.5
08/12/04	16.5	*	6.4	4.5	**	2.7	5.2	28/02/05	5.7	*	3.1	0.5	**	*	*
09/12/04	-	-	-	-	-	-	-	07/03/05	9.7	*	*	7.0	**	10.5	9.0
16/12/04	10.7	*	2.3	0.9	**	1.8	3.2	08/03/05	6.7	*	4.8	0.7	**	*	*
17/12/04	*	*	*	*	**	*	*	15/03/05	14.7	*	*	8.0	**	15.3	14.5
24/12/04	6.1	*	*	5.7	**	*	30.9	16/03/05	14.8	*	3.0	0.4	**	*	*
25/12/04	8.3	*	*	11.6	33.3	11.0	11.0	31/03/05	*	*	*	*	**	*	*
01/01/05	2.4	*	*	*	**	*	37.4	01/04/05	10.2	*	7.7	8.1	**	12.7	10.9
12/01/05	8.8	*	7.1	11.1	**	11.9	14.1	08/04/05	4.2	*	4.9	0.3	**	*	*
13/01/05	9.8	*	*	11.5	**	*	7.3	09/04/05	1.9	*	0.8	1.7	**	4.2	4.2
17/01/05	9.1	*	*	8.0	**	10.8	10.5	16/04/05	12.8	*	12.7	*	**	*	*
18/01/05	3.7	*	*	1.2	**	*	5.1	17/04/05	0.6	*	0.9	1.4	**	3.8	3.6
25/01/05	19.6	*	*	*	**	*	*	24/04/05	*	*	7.5	*	**	*	*
26/01/05	3.7	*	3.1	1.8	**	*	4.3	25/04/05	8.4	*	1.8	1.7	0.0	4.1	3.9

* Valor por debajo del Límite de detección.

** Compuesto no determinado.

- Compuesto no identificado.

Tabla F: Relaciones de concentración y parámetros de alcanos, alcoholes y ácidos

Día	CPI (Alcanos)	% Wax (Alcanos)	ACL (Alcanos)	CPI (Alcohol)	% Wax (Alcohol)	CPI (Acido)	% Wax (Acido)	C ₁₈ /C ₁₆	C ₁₈ /C _{18.1}	Día	CPI (Alcanos)	% Wax (Alcanos)	ACL (Alcanos)	CPI (Alcohol)	% Wax (Alcohol)	CPI (Acido)	% Wax (Acido)	C ₁₈ /C ₁₆	C ₁₈ /C _{18.1}
21/04/04	1.16	13	28.1	24.3	92	3.3	44	0.30	n.c.	03/08/04	1.42	15	26.8	6.9	74	7.0	64	0.49	19.6
22/04/04	1.12	7	28.6	5.2	69	4.1	50	0.76	n.c.	04/08/04	0.90	15	26.9	*	96	26.4	87	0.89	n.c.
29/04/04	1.60	15	28.7	4.1	60	n.c.	n.c.	0.00	n.c.	11/08/04	1.35	12	27.4	7.8	77	6.5	57	0.59	16.9
30/04/04	1.45	13	28.8	3.4	54	n.c.	n.c.	0.00	n.c.	12/08/04	1.27	12	25.6	2.9	55	1.8	29	0.00	n.c.
07/05/04	0.87	5	27.9	*	100	*	80	0.00	n.c.	19/08/04	1.21	12	27.0	6.4	73	6.5	58	0.52	11.7
08/05/04	2.40	26	28.7	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0.00	n.c.	20/08/04	2.88	34	26.6	2.9	49	4.4	63	0.59	0.9
15/05/04	1.25	16	28.2	*	100	22.9	82	0.00	n.c.	27/08/04	1.21	12	27.0	6.4	73	4.6	49	6.47	15.3
23/05/04	1.32	11	28.0	*	100	2.1	31	0.00	n.c.	28/08/04	1.00	9	26.6	4.5	64	3.2	53	0.76	0.7
24/05/04	1.42	30	29.4	31.0	95	4.4	96	0.53	n.c.	04/09/04	1.25	13	27.2	7.4	76	7.4	64	0.52	15.0
31/05/04	1.39	12	27.8	*	100	3.9	38	0.27	n.c.	05/09/04	1.04	7	26.7	2.1	41	2.7	45	0.73	0.9
01/06/04	1.26	22	27.6	*	110	9.5	86	0.50	4.3	12/09/04	0.97	10	26.6	7.0	75	5.7	54	0.44	33.3
08/06/04	1.74	16	27.7	*	100	5.9	51	0.40	n.c.	13/09/04	1.01	9	25.9	4.5	63	4.5	64	0.71	0.8
09/06/04	1.36	22	27.8	n.c.	n.c.	6.7	84	0.00	n.c.	20/09/04	1.63	23	27.2	8.7	79	7.1	64	0.53	7.4
16/06/04	1.84	18	27.5	6.3	75	12.8	53	0.39	n.c.	21/09/04	1.86	19	26.3	4.3	62	2.4	42	0.71	0.9
17/06/04	1.45	23	27.8	*	118	14.8	98	0.00	n.c.	28/09/04	1.38	18	27.5	6.9	75	6.7	62	0.57	10.4
24/06/04	1.63	17	27.2	7.6	76	6.5	50	0.74	n.c.	29/09/04	1.40	18	27.0	*	100	4.6	64	0.66	0.9
25/06/04	1.36	21	27.6	*	118	12.4	87	0.25	n.c.	06/10/04	1.29	19	27.1	3.5	55	6.2	59	0.61	11.6
02/07/04	1.69	19	27.3	3.7	57	4.0	42	0.30	n.c.	07/10/04	1.51	20	26.6	*	100	4.7	65	0.72	1.0
03/07/04	1.41	32	27.1	38.5	110	4.8	87	0.31	2.8	13/10/04	1.21	19	26.8	5.8	71	9.7	77	0.85	8.5
10/07/04	1.51	17	27.1	3.5	55	5.8	48	0.35	n.c.	14/10/04	1.23	5	29.8	*	100	*	100	0.00	n.c.
11/07/04	1.08	16	26.8	*	96	30.9	89	0.97	n.c.	21/10/04	1.10	9	27.3	2.8	46	5.8	58	0.47	9.0
18/07/04	1.64	16	27.1	7.8	77	7.4	64	0.47	9.1	22/10/04	1.07	9	25.6	*	100	3.3	54	0.31	n.c.
19/07/04	1.33	28	26.5	*	96	30.1	90	0.83	249.4	29/10/04	0.96	7	26.5	2.6	43	5.4	64	0.44	4.7
26/07/04	1.43	16	26.7	7.5	76	8.0	66	0.32	14.3	30/10/04	1.87	15	24.9	*	100	n.c.	n.c.	0.00	n.c.
27/07/04	1.24	19	26.7	45.8	96	35.1	81	0.03	n.c.	06/11/04	1.46	15	28.1	3.6	56	6.0	62	0.42	9.1

Día	CPI (Alcanos)	% Wax (Alcanos)	ACL (Alcanos)	CPI (Alcohol)	% Wax (Alcohol)	CPI (Acido)	% Wax (Acido)	C ₁₈ /C ₁₆	C ₁₈ /C _{18.1}	Día	CPI (Alcanos)	% Wax (Alcanos)	ACL (Alcanos)	CPI (Alcohol)	% Wax (Alcohol)	CPI (Acido)	% Wax (Acido)	C ₁₈ /C ₁₆	C ₁₈ /C _{18.1}
07/11/04	1.16	8	24.5	*	100	4.3	62	0.71	0.8	02/02/05	1.48	13	26.7	4.1	60	2.4	38	0.43	0.8
14/11/04	1.26	10	27.0	6.4	73	4.9	61	0.50	14.4	03/02/05	1.07	8	26.5	4.2	62	6.4	62	0.39	8.5
15/11/04	1.06	8	24.3	*	100	*	100	0.73	n.c.	11/02/05	0.99	14	27.2	5.6	69	1.9	31	0.31	0.6
22/11/04	1.44	17	27.9	5.7	70	5.1	61	0.41	8.6	12/02/05	1.13	10	27.4	5.0	67	5.4	56	0.36	9.0
23/11/04	1.66	8	24.9	*	100	*	100	0.83	n.c.	19/02/05	0.97	9	27.1	5.2	67	2.2	44	0.00	n.c.
30/11/04	1.38	16	27.7	5.7	70	7.4	70	0.53	14.5	20/02/05	1.55	18	27.8	7.0	75	4.4	57	0.30	12.0
01/12/04	1.02	4	26.7	*	100	2.1	21	0.88	n.c.	27/02/05	0.77	14	26.2	4.6	64	1.5	22	0.39	0.5
08/12/04	1.22	10	27.6	6.3	72	5.8	66	0.43	7.4	28/02/05	1.01	9	26.5	11.0	83	5.5	54	0.09	n.c.
09/12/04	1.29	12	28.5	5.4	69	2.5	32	0.55	n.c.	07/03/05	0.77	12	26.0	3.5	54	2.2	35	0.48	0.7
16/12/04	1.16	9	27.4	4.4	63	7.0	63	0.54	12.7	08/03/05	1.03	6	26.9	4.8	68	8.5	67	0.32	n.c.
17/12/04	1.03	12	27.1	2.9	50	9.8	81	0.46	n.c.	15/03/05	0.79	14	26.2	4.1	58	1.9	30	0.47	0.5
24/12/04	1.55	18	27.6	4.2	61	15.5	86	0.50	6.6	16/03/05	1.03	7	26.9	3.3	54	5.1	52	0.12	n.c.
25/12/04	1.43	21	27.7	2.8	50	2.5	44	0.43	1.2	31/03/05	1.20	16	25.0	*	100	1.4	23	0.00	n.c.
01/01/05	1.18	10	27.6	4.5	64	13.3	79	0.40	2.7	01/04/05	0.91	12	27.1	3.7	55	1.9	29	0.51	0.7
12/01/05	1.46	21	27.5	3.6	57	3.2	49	0.49	1.5	08/04/05	1.07	7	27.4	7.8	77	5.8	56	0.34	n.c.
13/01/05	1.50	23	27.4	7.1	81	8.0	73	0.35	11.0	09/04/05	0.93	5	28.1	20.3	91	4.0	60	0.43	3.1
17/01/05	1.21	16	27.6	8.6	79	2.5	42	0.44	1.1	16/04/05	0.76	16	25.9	3.1	51	1.5	24	0.00	n.c.
18/01/05	1.14	10	26.7	4.2	61	6.4	61	0.43	6.3	17/04/05	0.95	6	28.2	8.3	77	3.9	53	0.47	3.1
25/01/05	0.95	12	27.1	3.0	53	2.0	33	0.00	n.c.	24/04/05	0.75	14	26.3	3.0	50	1.4	22	0.00	n.c.
26/01/05	0.99	8	26.4	3.6	56	5.9	60	0.35	7.0	25/04/05	0.92	5	27.7	4.0	84	4.7	61	0.51	4.3

* Valor CPI > 50.

n.c. Valor no calculado.

