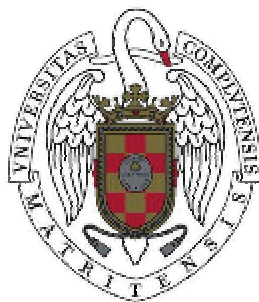


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN
ORGÁNICA DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO
EN UNA ZONA RURAL DE MADRID
MEDIANTE EL EMPLEO DE TÉCNICAS
CROMATOGRÁFICAS

TESIS DOCTORAL
Oscar Pindado Jiménez

Madrid, 2009



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y
TECNOLÓGICAS

CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO EN UNA ZONA RURAL DE MADRID MEDIANTE EL EMPLEO DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Memoria que para optar al título de doctor presenta

Oscar Pindado Jiménez

Directora:

Dra. Rosa M^a Pérez Pastor

Madrid, 2009

Dra. Rosa M^a Pérez Pastor, Investigadora Titula de OPIs y Jefa de la Unidad de Cromatografía, perteneciente a la División de Química del Departamento de Tecnología, del Centro de Investigaciones energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación titulado

“CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO EN UNA ZONA RURAL DE MADRID MEDIANTE EL EMPLEO DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS”

CONSTITUYE LA Memoria que presenta el Lcdo. Oscar Pindado Jiménez para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y que ha sido realizado bajo mi dirección en el Laboratorio de Cromatografía de la División de Química del CIEMAT.

Madrid, 20 de enero de 2009

Fdo: Dra. Rosa M^a Pérez Pastor

A Paloma y Pablo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación, por subvencionar el proyecto "Caracterización del aerosol atmosférico en una zona rural del centro peninsular" y a la Dra. Begoña Artiñano, de la unidad de contaminación atmosférica del CIEMAT, por su total disposición al trabajo que he realizado. También, quiero agradecer a la Comunidad de Madrid por permitirnos emplear sus instalaciones, así como al personal de la Comunidad de Madrid que nos ayudó a realizar los muestreos.

El presente trabajo ha sido realizado en la División de Química del CIEMAT. Por ello, deseo expresar mi agradecimiento a su director, el Dr. Alberto Quejido Cabezas, por poner a mi disposición toda la infraestructura de esta División, así como por el apoyo y la confianza que me ha mostrado durante mi trabajo. Quisiera agradecer a todas aquellas personas que forman los grupos dirigidos por Miguel Sánchez, Pilar Galán y la Dra. Marta Fernández, ellos fueron los encargados de realizar los análisis de la fracción inorgánica del aerosol atmosférico que me han permitido mejorar este trabajo.

Me gustaría agradecer a la Dra. Eugenia de León González, profesora titular del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la UCM, por aceptar la tutoría de esta Tesis y por haberme ayudado desde mi etapa de estudiante.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Susana García por su ayuda en el análisis por HPLC. Para mí siempre has sido un ejemplo de trabado dentro del laboratorio, y he aprendido mucho contigo. De ti siempre he obtenido palabras de apoyo y buenos consejos. Muchísimas gracias.

A mis compañeros de unidad. A Domingo, que me ayudo tanto en los comienzos y a Marisa, que me recibió con los brazos abiertos al llegar al laboratorio. Quiero que sepas que has sido un gran apoyo durante estos años. A Ana, que dentro de poco estarás en mi misma situación y a Isabel y Edurne, que han completado este grupo en estos últimos meses. Os estoy

enormemente agradecido por todos los momentos que compartimos juntos, que son muchas horas al día.

A todos aquellos que formamos parte de la División de Química y que en algún momento se han interesado por mi situación. Especialmente quiero agradecerse a Carolina, Fanny, Isabel y Fernando.

A mi familia, mis hermanos y especialmente a mis padres, ya que son las personas más importantes en mi vida. Ahora que yo también soy padre, entiendo lo que me decíais que querer a un hijo no se puede comparar con nada. Muchísimas gracias por estar siempre a mi lado.

Por último quisiera dar mi más sincero agradecimiento a mi directora de Tesis, la Dra. Rosa M^a Pérez Pastor. Desde mi llegada has estado preocupada por mí, me has enseñado y dirigido de la forma más eficaz y gracias a ti he podido terminar este trabajo. Muchísimas gracias por el apoyo y la confianza que tienes depositada en mí. No creo que pueda haber tenido una mejor directora de Tesis. Muchísimas gracias por todo.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Ace: Acenafteno.
ACL: Longitud media de cadena.
ACN: Acetonitrilo.
Acy: Acenaftileno.
An: Antraceno.
ASE: Extracción acelerada con disolventes.
BaAn: Benzo [a] Antraceno.
BaFl: Benzo [a] Fluoranteno.
BaP: Benzo [a] Pireno.
BC: Negro de Carbón (Black Carbon).
BgPh: Benzo [g] Fenantreno.
BeP: Benzo[e] Pireno.
BbFl: Benzo [b] Fluoranteno.
BbkFl: Benzo [b+k] Fluoranteno.
BkFl: Benzo [k] Fluoranteno.
BghiFl: Benzo [g,h,i] Fluoranteno.
BghiPe: Benzo [g,h,i] Perileno.
BSA: N,O-bis(trimetilsilil) Acetamida.
BSTFA: N,O-bis (trimetilsilil) Trifluoroacetamida.
BuOH: Butanol.
CCN: Núcleos de condensación de nubes.
Chr: Criseno.
CIEMAT: Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas.
CPAHs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos procedentes de la combustión.
CPI: Índice de Preferencia de Carbono.
CRM: Material de Referencia Certificado.
Cor: Coreno.
DBA: Dibenzo [a,h] Antraceno.
DCM: Diclorometano.
EC: Carbon Elemental.
F: Fluoreno.
Fl: Fluoranteno.
GC: Cromatografía de Gases.
GC/FID: Cromatografía de gases con detector de ionización de llama.
GC/ITMS: Cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas con trampa de iones.
GC/MS: Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas.
HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Eficacia.
ICS: Sociedad Internacional de Quimiometría.
ICP-MS: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry.
ICP-OES: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry.
In: Indeno.
InFl: Indeno [1,2,3] Fluoranteno.
InP: Indeno [1,2,3-cd] Pireno.
IPCC: Grupo intergubernamental de expertos sobre cambio climático (Intergovernmental Panel on Climate Change).
ISO: Organización Mundial de Normalización.
L_D: Límite de detección.
LIDAR: Light detecting and ranging.
L_Q: Límite de cuantificación.
MBTFA: N-Metil-N-(Trimetilsilil) Trifluoroacetamida.
MeOH: Metanol.
MePh: Metil fenantreno

MS: Espectrometría de Masas.
NA: Concentración total de *n*-alcanos.
NACI: Concentración total de ácidos carboxílicos.
NALC: concentración total de alcoholes.
Np: Naftaleno.
N-PAH: Hidrocarburos Aromático Policíclico Nitrado.
OH-PAH: Hidrocarburos Aromático Policíclico Hidroxilado.
OM: Materia Orgánica.
PAH: Hidrocarburo Aromático Policíclico.
PCB: Bifenilos policlorados.
PFPOH: Pentafluoropropanol.
Ph: Fenantreno.
Pic: Piceno.
Pe: Perileno.
PFBHA: O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobencil)hidroxilamina.
PM: Material particulado.
PM1: Material particulado con diámetro inferior a 1 µm.
PM2.5: Material particulado con diámetro inferior a 2.5 µm.
PM10: Material particulado con diámetro inferior a 10 µm.
PMF: Factorización positiva de matrices (Positive Matrix Factorization).
PTV: Temperatura de Vaporización Programada.
Py: Pireno.
RADAR: Radio detecting and ranging.
Ret: Reteno.
SFE: Extracción con fluidos supercríticos.
SIM: Monitorizado de iones seleccionados.
Split: Inyección de la muestra con división de flujo.
Splitless: Inyección de la muestra sin división del flujo.
SOA: Aerosol Orgánico Secundario.
SODAR: Sound detecting and ranging.
TC: Carbón Total.
TIC: Cromatograma de iones totales.
TMCS: Trimetilclorosilano.
TMS: Trimetil-silil.
TPAH: Hidrocarburos aromáticos policíclicos totales.
TSP: Partículas en suspensión totales.
UCM: Mezcla de Componentes sin Resolver.
uma: Unidad de masa atómica.
UE: Unión Europea.
U:R: Hidrocarburos sin resolver frente hidrocarburos resueltos.
US-EPA: Agencia de protección del medio ambiente de los EEUU.
UV: Ultravioleta.
VOC: Compuestos Orgánicos Volátiles.
WNA: *n*-alcanos provenientes de la cera de las hojas.
WNACI: Ácidos provenientes de la cera de las hojas.
WNAL: Alcoholes provenientes de la cera de las hojas.
WSOC: Compuestos orgánicos solubles en agua.

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Escala temporal de los diferentes destinos que pueden sufrir las masas de aire.

Tabla 2: Valores límite de PM10 recogidos en la directiva 1999/30/CE.

Tabla 3: Umbrales máximos y mínimos de evaluación de PM2.5 recogidos en la propuesta SEC (2005)1133.

Tabla 4: Recopilación de los estudios publicados sobre *n*-alcanos presentes en aerosoles atmosféricos.

Tabla 5: Valores de CPI en función de la fuente de emisión.

Tabla 6: Poder cancerígeno de los PAHs.

Tabla 7: Resumen de los trabajos publicados sobre PAHs presentes en aerosoles atmosféricos.

Tabla 8: Recopilación de los estudios sobre los alcoholes presentes en el aerosol atmosférico.

Tabla 9: Clasificación de los trabajos que han estudiado los ácidos presentes en el aerosol atmosférico.

Tabla 10: Clasificación de muestreadores activos.

Tabla 11: Propiedades de los captadores de alto, medio y bajo volumen.

Tabla 12: Procedimientos de extracción empleados en el análisis de aerosol atmosférico.

Tabla 13: Ventajas y desventajas de los reactivos de derivatización.

Tabla 14: Categorización de los trabajos publicados en función del reactivo derivatizante.

Tabla 15: Fragmentos característicos obtenidos en la derivatización con BSTFA.

Tabla 16: Características de la estación de Chapinería.

Tabla 17: Calendario de muestreo.

Tabla 18: Base de datos para el muestreo del aerosol atmosférico.

Tabla 19: Condiciones de operación de los sistemas de extracción Soxhlet y rotavapor.

Tabla 20: Características del análisis mediante GC/MS.

Tabla 21: Rectas de calibrado de los *n*-alcanos.

Tabla 22: Rectas de calibrado de alcoholes.

Tabla 23: Rectas de calibrado de ácidos carboxílicos.

Tabla 24: Rectas de calibrado de ácidos.

Tabla 25: Rectas de calibrado de PAHs.

Tabla 26: Factor de corrección para valores de $n < 10$.

Tabla 27: Contribución de la repetibilidad a la incertidumbre para las jeringas de 1 y 0,5 mL.

Tabla 28: Incertidumbre de la concentración inicial de los patrones.

Tabla 29: Incertidumbre asociada a la repetibilidad del material volumétrico.

Tabla 30: Incertidumbre asociada a la tolerancia del material volumétrico.

Tabla 31: Incertidumbre de la concentración inicial de los compuestos.

Tabla 32: Incertidumbre de la señal analítica medida.

Tabla 33: Incertidumbre de la ordenada y pendiente de la recta de calibrado.

Tabla 34: Contribución del calibrado a la incertidumbre.

Tabla 35: Incertidumbre asociada a la repetibilidad de la señal analítica.

Tabla 36: Incertidumbre de la concentración medida en GC/MS y HPLC.

Tabla 37: Incertidumbre de la concentración en aire.

Tabla 38: Incertidumbre de la etapa de derivatización.

Tabla 39: Incertidumbre de la etapa de extracción.

Tabla 40: Incertidumbre de la etapa de "clean up".

Tabla 41: Contribuciones de las fuentes de incertidumbre que afectan a la incertidumbre total de la concentración en aire.

Tabla 42: Incertidumbre combinada (%).

Tabla 43: Incertidumbre expandida (%).

Tabla 44: Cálculo del factor de selectividad para los *n*-alcanos.

Tabla 45: Cálculo del factor de selectividad para los PAHs.

Tabla 46: Cálculo del factor de selectividad para los alcoholes.

Tabla 47: Cálculo del factor de selectividad para los ácidos carboxílicos.

Tabla 48: Límites de detección y cuantificación instrumental y en aire de los compuestos alifáticos.

Tabla 49: Límites de detección y cuantificación instrumental y en aire de PAHs.

Tabla 50: Límites de detección y cuantificación instrumental y en aire de los compuestos polares.

Tabla 51: Resultados del análisis del material de referencia SRM 1649a.

Tabla 52: Valores medios e intervalos de concentración de la fracción PM_{2.5}, así como días muestreados y los que han presentado valores superiores a 35 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabla 53: Correlaciones entre PM_{2.5} y las diferentes variables meteorológicas.

Tabla 54: Valores medios obtenidos en función del día muestreado.

Tabla 55: Valores medios anuales de los compuestos alifáticos.

Tabla 56: Valores medios anuales de PAHs.

Tabla 57: Relaciones de concentración para los PAHs.

Tabla 58: Valores medios anuales de los compuestos alcohólicos.

Tabla 59: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos.

Tabla 60: Valores medios de los compuestos alifáticos durante primavera y verano.

Tabla 61: Valores medios de los compuestos alifáticos durante otoño e invierno.

Tabla 62: Valores medios de los compuestos alifáticos en función de los días de la semana.

Tabla 63: Valores medios de los PAHs durante primavera y verano.

Tabla 64: Valores medios de los PAHs durante otoño e invierno.

Tabla 65: Valores medios de PAHs en función del día de la semana.

Tabla 66: Valores medios de los compuestos alcohólicos durante primavera y verano.

Tabla 67: Valores medios de los compuestos alcohólicos durante otoño e invierno.

Tabla 68: Valores medios de los alcoholes en función del día de la semana.

Tabla 69: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos durante la primavera y verano.

Tabla 70: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos durante el otoño e invierno.

Tabla 71: Valores medios de los ácidos en función del día de la semana.

Tabla 72: Comparación de las concentraciones totales de los compuestos orgánicos medidos en Chapinería con otras zonas del mundo.

Tabla 73: Concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) de los compuestos alifáticos en la fracción PM10.

Tabla 74: Valores propios y varianza de los factores extraídos.

Tabla 75: Matriz de factores después de realizar la rotación Varimax.

Tabla 76: Especies incluidas en el modelo PMF.

Tabla 77: Diferentes combinaciones de especies usadas en los archivos de entrada del modelo PMF.

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1:** Distribución de partículas atmosféricas en función del diámetro.
- Figura 2:** Representación de la composición química de la fracción orgánica del aerosol atmosférico.
- Figura 3:** Esquema de la deposición de partículas atmosféricas en el sistema respiratorio en función del diámetro.
- Figura 4:** Influencia de los aerosoles atmosféricos en el calentamiento global.
- Figura 5:** Estructura del pristano (arriba) y fitano (abajo).
- Figura 6:** PAHs que la US-EPA incluye en la lista de contaminantes prioritarios.
- Figura 7:** Estructura del reteno.
- Figura 8:** Estructura del levoglucosan.
- Figura 9:** Estructura de los ácidos oleico, palmitoleico y linoleico.
- Figura 10:** Estructura del ácido azeláico.
- Figura 11:** Estructura química del ácido pínico (1); ácido pinónico (2); ácido norpinónico (3); nopinona (4).
- Figura 12:** Estructura del cabezal para muestrear la fracción PM2.5.
- Figura 13:** Captador MCV y cabezal digitel para recoger la fracción PM2.5.
- Figura 14:** Esquema de la reacción de silanización.
- Figura 15:** Esquema de la reacción de alquilación.
- Figura 16:** Esquema del GC/MS.
- Figura 17:** Localización de la estación para el control de la contaminación atmosférica situada en Chapinería.
- Figura 18:** Muestreador de PM2.5 empleado en Chapinería.
- Figura 19:** Dispositivo automático de extracción Soxhlet, modelo Büchi B-811.
- Figura 20:** Rotavapor, modelo Büchi R-200.
- Figura 21:** Esquema de la evaluación de incertidumbres.
- Figura 22:** Procedimientos analíticos para la determinación de alcanos, PAHs, alcoholes y ácidos presentes en la fracción particulada del aerosol atmosférico.
- Figura 23:** Diagrama de causa y efecto.
- Figura 24:** Resultado del análisis del material de referencia SRM1649a.
- Figura 25:** Resultados obtenidos en el estudio comparativo 07CS2.
- Figura 26:** Concentración de PM2.5 obtenida en el muestreo desde abril de 2004 a abril de 2005.
- Figura 27:** Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 30/4/2004 (PRIMAVERA).

- Figura 28:** Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 10/7/2004 (VERANO).
- Figura 29:** Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 16/12/2004 (OTOÑO).
- Figura 30:** Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 21/2/2005 (INVIERNO).
- Figura 31:** Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 8/4/2005 (PRIMAVERA).
- Figura 32:** Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 20/9/2004 (VERANO).
- Figura 33:** Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 13/10/2004 (OTOÑO).
- Figura 34:** Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 13/01/2005 (INVIERNO).
- Figura 35:** 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 36:** 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 37:** 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 38:** Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 13/01/2004 (INVIERNO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma.
- Figura 39:** Concentración total alcanos en función de la estación y día de la semana.
- Figura 40:** Concentraciones medias totales de las diferentes familias de compuestos orgánicos en los 12 meses del año.
- Figura 41:** Proporción de las diferentes familias de compuestos a lo largo del año de muestreo.
- Figura 42:** Diagramas de cajas que representa el efecto de la temperatura en la concentración total de compuestos orgánicos.
- Figura 43:** Diagramas de cajas que representa el efecto de la radiación solar en la concentración total de compuestos orgánicos.
- Figura 44:** Diagramas de cajas que representa el efecto de la velocidad del viento en la concentración total de compuestos orgánicos.

- Figura 45:** Diagramas de cajas que representa el efecto de la humedad relativa en la concentración total de compuestos orgánicos.
- Figura 46:** Diagramas de cajas que representa el efecto de la existencia de precipitaciones en la concentración total de compuestos orgánicos.
- Figura 47:** Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos presentes en la fracción PM10 recogida el 26/7/2004.
- Figura 48:** Comparación de las señales analíticas de los *n*-alcanos obtenidos el 27/8/2004 en las fracciones PM2.5 (negro) y PM10 (rojo).
- Figura 49:** Concentraciones totales de *n*-alcanos con número par e impar de carbonos en las fracciones PM2.5 y PM10.
- Figura 50:** Concentración de *n*-alcanos provenientes de la cera de las hojas en las fracciones PM2.5 y PM10.
- Figura 51:** Representación del factor temperatura frente al resto de factores para el conjunto de muestras.
- Figura 52:** Representación del factor estabilidad atmosférica frente al resto de factores para el conjunto de muestras.
- Figura 53:** Dendrograma obtenido al realizar el análisis cluster.
- Figura 54:** Diagramas de cajas que representan la extensión de los factores extraídos en cada uno de los cluster.
- Figuras 55-61:** Resultados correspondientes al factor 1-7.
- Figura 62:** Distribución de las especies en los 7 factores obtenidos en el modelo.
- Figura 63:** Origen del PM2.5 en Chapinería.
- Figura 64:** Origen del Carbono en Chapinería.

INDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	9
<i>1.1. Generalidades del aerosol atmosférico.....</i>	<i>11</i>
1.1.1. Definición aerosol atmosférico.....	11
1.1.2. Tipos de material particulado	11
1.1.3. Clasificación del material particulado	12
1.1.4. Fuentes de material particulado.....	14
1.1.5. Producción, crecimiento y deposición de partículas	14
1.1.6. Composición del material particulado	16
1.1.7. Efectos del material particulado sobre la salud y el medioambiente	17
1.1.8. Legislación vigente sobre aerosoles atmosféricos.....	20
<i>1.2. Fracción orgánica del aerosol atmosférico.....</i>	<i>24</i>
1.2.1. Compuestos alifáticos.....	24
1.2.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	30
1.2.3. Alcoholes	38
1.2.4. Ácidos carboxílicos	41
<i>1.3. Metodología analítica para el estudio de aerosoles atmosféricos</i>	<i>48</i>
1.3.1. Muestreo	48
1.3.1.1. Clasificación de métodos para el análisis de contaminantes atmosféricos	48
1.3.1.2. Toma de muestras de partículas.....	51
1.3.1.2.1. Captador de alto volumen MCV para muestreo de PM2.5	54
1.3.1.2.2. Filtros.....	55
1.3.2. Tratamiento de la muestra	56
1.3.2.1. Procedimiento de extracción.....	57

1.3.2.2. Procedimiento de fraccionamiento y "clean up"	61
1.3.3. Análisis de la muestra.....	61
1.3.3.1. Técnicas de derivatización.....	62
1.3.3.2. Técnicas cromatográficas	65
1.3.3.2.1. Cromatografía de gases capilar	65
1.3.3.2.2. Espectrometría de masas	66
1.3.3.2.3. HPLC	68
1.4. Métodos quimiométricos aplicados al análisis de datos medioambientales	70
1.4.1. Regresión y correlación	70
1.4.2. Análisis multivariante	72
1.4.2.1. Análisis del factor	73
1.4.2.2. Análisis cluster.....	73
1.5. Modelos de receptores.....	75
1.5.1. Introducción al modelo EPA PMF 1.1.....	75
1.5.2. Datos de entrada	76
1.5.3. Núcleo del modelo	77
1.5.4. Datos de salida del modelo	78
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	81
2.1. Materiales y reactivos.....	83
2.1.1. Material de muestreo.....	83
2.1.2. Equipos cromatográficos	83
2.1.2.1. Cromatografía de gases	83
2.1.2.2. Cromatografía de líquidos	83
2.1.3. Equipos auxiliares	84
2.1.4. Programas informáticos	84
2.1.5. Patrones, reactivos y disolventes	85
2.1.6. Material volumétrico.....	86
2.1.7. Material no específico	86

2.2. Procedimientos de limpieza del material.....	87
2.2.1. Limpieza del material volumétrico.....	87
2.2.2. Limpieza de las jeringas de vidrio	87
2.2.3. Limpieza del dispositivo automático de extracción Soxhlet	87
2.2.4. Calcinación de filtros de fibra de cuarzo	88
2.3. Preparación de patrones	89
2.4. Muestreo	91
2.4.1. Definición del plan de muestreo.....	91
2.4.2. Captador de alto volumen (PM2.5). Calibración del dispositivo	94
2.4.3. Preparación de filtros y análisis gravimétrico	95
2.4.4. Obtención de los datos meteorológicos	96
2.5. Tratamiento de las muestras.....	97
2.5.1. Procedimiento de extracción	97
2.5.1.1. Optimización de la etapa de extracción.....	97
2.5.1.2. Aplicación en muestras de material particulado	97
2.5.2. Fraccionamiento y purificación o “clean up” de los extractos.....	99
2.5.2.1. Optimización de la etapa de fraccionamiento	99
2.5.2.2. Aplicación en muestras de material particulado	100
2.5.3. Etapa de derivatización.....	102
2.5.3.1. Optimización de la derivatización.....	102
2.5.3.2. Aplicación en muestras de material particulado	102
2.6. Análisis cromatográfico.....	104
2.6.1. Cromatografía de gases	104
2.6.1.1. Condiciones de operación del GC/MS.....	104
2.6.1.2. Calibrados	105
2.6.2. Cromatografía de líquidos.....	108
2.6.2.1. Condiciones de operación del HPLC.....	108
2.6.2.2. Calibrados	108
2.7. Trazabilidad e incertidumbre del análisis	109

2.7.1.	Evaluación de incertidumbres.....	110
2.7.2.	Cálculo de incertidumbres	112
2.7.2.1.	Especificación del mensurando	113
2.7.2.2.	Identificación de las fuentes de incertidumbre	113
2.7.2.3.	Cuantificación de los componentes de la incertidumbre ...	115
2.7.2.3.1.	Ecuación para especificar el mensurando	116
2.7.2.3.2.	Contribución de la etapa de muestreo	126
2.7.2.3.3.	Contribución de la etapa de derivatización	127
2.7.2.3.4.	Contribución de la etapa de extracción y concentración	127
2.7.2.3.5.	Contribución de la etapa de “clean up”	128
2.7.2.4.	Cálculo de la incertidumbre combinada.....	128
2.8.	Control de calidad del método analítico.....	131
2.8.1.	Calidad de la medida analítica.....	131
2.8.1.1.	Sensibilidad, selectividad y límites de detección.....	131
2.8.2.	Validación del método analítico	137
2.8.2.1.	Análisis del material de referencia certificada.....	138
2.8.2.2.	Participación en el ejercicio intercomparativo de PAHs en sedimentos (Ejercicio 07CS2)	139
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		143
3.1.	Análisis gravimétrico	145
3.1.1.	Análisis de correlaciones	147
3.1.2.	Comparación con otras zonas.....	148
3.1.3.	Variación del PM _{2.5} en función del día muestreado	149
3.2.	Estudio de la fracción orgánica	151
3.2.1.	Compuestos alifáticos.....	151
3.2.2.	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	155
3.2.3.	Compuestos alcohólicos	157
3.2.4.	Compuestos ácidos	160

3.2.5. Variación estacional y semanal de la fracción orgánica	164
3.2.6. Comparación con otras zonas.....	179
<i>3.3. Influencia de las variables meteorológicas.....</i>	<i>184</i>
3.3.1. Efecto de la temperatura media.....	184
3.3.2. Efecto de la radiación solar.....	186
3.3.3. Efecto de la velocidad del viento.....	188
3.3.4. Efecto de la humedad relativa	190
3.3.5. Efecto de la lluvia.....	191
<i>3.4. Distribución de los compuestos alifáticos en dos fracciones de material particulado: PM2.5 y PM10</i>	<i>193</i>
<i>3.5. Análisis quimiométrico.....</i>	<i>200</i>
3.5.1. Estudio de correlaciones	202
3.5.2. Análisis del factor	204
3.5.3. Análisis Cluster.....	211
<i>3.6. Desarrollo del modelo de factorización de la matriz positiva (PMF)</i>	<i>216</i>
3.6.1. Estudio de la robustez del modelo.....	231
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	235
BIBLIOGRAFÍA	253
ANEXOS	263

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

La descripción de un aerosol atmosférico puede resultar en cierto sentido ambigua, ya que no existe una única definición aceptada. En su lugar ésta variará ligeramente en función de la disciplina que los estudie, haciéndose resaltar en cada caso los aspectos que se consideren más importantes. Una de las definiciones más empleadas y aceptadas por la comunidad científica presenta al aerosol atmosférico como al conjunto de partículas, tanto sólidas como líquidas, que se encuentran suspendidas en la atmósfera.

Aceptando esta definición, el aerosol atmosférico está formado por dos partes diferentes pero muy interrelacionadas y con propiedades diversas, la fracción gaseosa y la fracción particulada, pudiendo ser estudiadas conjunta o separadamente.

Comúnmente, los autores esgrimen indistintamente los términos de aerosol atmosférico y material particulado, lo que ha inducido a pequeños errores. En este trabajo, únicamente se recurre al término de aerosol atmosférico cuando nos referimos a la fracción gaseosa y particulada conjuntamente. Esta Memoria se centra en profundidad en la fracción particulada del aerosol atmosférico, pero no por ello se olvida la contribución de la fase gaseosa, ya que como se comentó anteriormente, ambas están muy interrelacionadas.

La composición química del material particulado del aerosol atmosférico es muy diversa, pudiéndose encontrar tanto materiales inorgánicos como orgánicos. Esta riqueza en su composición, se debe a las numerosas y diversas fuentes de material particulado presentes en la Tierra. Las fuentes son clasificadas como fuentes biogénicas y antropogénicas. Además, hay que sumar el hecho de que la atmósfera terrestre es un gran reactor químico que está continuamente funcionando, y en el que se pueden formar nuevas partículas a partir de especies gaseosas, o bien, variar la composición química de éstas. Esta complejidad de la composición química del material particulado, hace que su estudio y caracterización sea dificultoso. La mayoría de los trabajos se han centrado en estudiar los

componentes principales en las zonas más contaminadas, pero con el tiempo, el número de especies estudiadas ha aumentado considerablemente y las zonas de estudio se han ampliado a zonas menos contaminadas.

Además de poseer una composición química muy compleja, el material particulado presenta una clara distribución de tamaños. Las partículas del aerosol atmosférico, pueden sufrir procesos de coagulación y condensación, haciendo cambiar la forma y el tamaño de éstas. Normalmente se distinguen dos fracciones principales; la fracción fina del aerosol se corresponde con aquellas partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 2.5 μm , mientras que la fracción gruesa equivale a las partículas con un diámetro superior a 2.5 μm .

En los últimos años, el estudio de los aerosoles atmosféricos ha aumentado considerablemente, debido en gran medida a los efectos nocivos que provocan en la salud humana y en el medioambiente. La última legislación sobre partículas atmosféricas establece valores máximos, con el fin de reducir sus efectos nocivos. En el caso de la salud humana, hay una relación entre la concentración de partículas con diámetros inferiores a 2.5 μm (PM2.5), y el aumento de enfermedades respiratorias, debido a que estas partículas pueden ser inhaladas y llegar a la zona alveolar. A esto hay que sumar el hecho de que algunos de los componentes de las partículas atmosféricas tienen poder cancerígeno, como es el caso de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH) que están presentes mayoritariamente en la fracción fina del aerosol.

Este trabajo estudia algunos de los componentes principales de la fracción orgánica del PM2.5, concretamente los *n*-alcanos, los PAH, los alcoholes y los ácidos. El interés que presentan los *n*-alcanos radica en que estas especies son emitidas tanto por fuentes biogénicas como antropogénicas, pero en distinta proporción, lo que nos ayudará a identificar el origen del material particulado en la zona de muestreo. En el caso de los PAH, compuestos emitidos principalmente por fuentes antropogénicas y que se generan por la combustión incompleta de materia orgánica, el interés en estudiarlos se debe al poder cancerígeno que presentan algunos de sus isómeros. En el caso de los alcoholes y ácidos grasos de cadena lineal, cuyo

origen está muy relacionado con las emisiones biogénicas, su análisis tiene importancia ya que permite demostrar el aporte biogénico al aerosol de la zona. Por último, se estudian algunos de componentes del aerosol orgánico secundario (SOA) tales como los ácidos oleico, linoleico, palmitoleico y azelaico (productos de la degradación de los ácidos grasos de cadena lineal) y los ácidos pínico, pinónico, norpinónico (productos de la degradación del α -pineno).

Este trabajo se incluye dentro de las líneas de investigación que el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) está desarrollando en los últimos años, concretamente dentro de la Unidad de Cromatografía de la División de Química. El estudio forma parte de un proyecto de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia perteneciente al Plan Nacional de I+D de 2003 (REN2003-08604), cuyo objetivo es la caracterización química y establecer el origen de la materia particulada atmosférica en entornos rurales, urbanos e industriales en diferentes áreas geográficas de España.

Este proyecto está coordinado por cuatro instituciones nacionales: la Universidad de La Coruña, la Universidad del País Vasco, la Universidad de Navarra y el CIEMAT. Cada organismo estaba encargado de un subproyecto, siendo el objetivo del CIEMAT la caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en una zona rural del centro peninsular.

En este proyecto se ha estudiado durante un año el material particulado presente en diversas áreas de la Península Ibérica, quedando establecidos perfectamente los aportes antropogénicos, las emisiones propiamente biogénicas, cualquier episodio de contaminación atmosférica severa y los episodios de intrusión de polvo sahariano.

Como presentación, esta Memoria se puede considerar pionera en el estudio y caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en una zona rural de la Comunidad de Madrid, siendo los resultados obtenidos, una contribución al resto de estudios relacionados con el aerosol atmosférico que se están realizando en otros países.

OBJETIVOS

La Unidad de Cromatografía del Centro de Investigaciones, Energéticas, Medio-Ambientales y Tecnológicas (CIEMAT) posee una dilatada experiencia en el análisis de contaminantes orgánicos en diferentes matrices de interés medioambiental como aire, agua, suelo y sedimentos. Esta unidad ha desarrollado métodos para el análisis de hidrocarburos aromático policíclicos (PAHs) y sus derivados nitrados y oxigenados, hidrocarburos alifáticos de cadena larga, bifenilos policlorados (PCBs), compuestos orgánicos volátiles (VOCs), aldehídos, terpenos y triazinas. Está amplia capacidad de análisis y la experiencia de más de 20 años, ha permitido a la Unidad de Cromatografía ampliar su campo de estudio hacia los compuestos orgánicos presentes en la fracción particulada del aerosol atmosférico.

El primer objetivo se centrará en desarrollar una metodología analítica para la caracterización de algunos de los componentes principales de la fracción orgánica del aerosol atmosférico. Partiendo de una etapa de muestreo establecida por el proyecto de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia perteneciente al Plan Nacional de I+D de 2003, la metodología analítica se optimizará a partir de la toma de muestras. Se evaluarán diferentes métodos de extracción de la materia orgánica, el posterior tratamiento de muestra y finalmente se establecerán las condiciones cromatográficas óptimas para el análisis de los compuestos de interés. En nuestro caso, se emplearán técnicas de cromatografía líquida de alta eficacia, y cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas, empleando en los casos necesarios una etapa de derivatización previa, que deberá ser optimizada.

Una vez desarrollada la metodología analítica, se procederá a la estimación de la incertidumbre asociada al método, para especies de interés en este estudio. Terminada la etapa de optimización de las condiciones analíticas, se procederá a la validación del método experimental mediante el análisis de un material de referencia certificado de polvo urbano (CRM 1649a).

La segunda parte del trabajo consistirá en realizar una campaña de muestreo en una zona rural de Madrid, durante un periodo de un año. La zona de muestreo escogida está localizada dentro del término municipal de Chapinería, concretamente en la estación de control de la contaminación atmosférica que posee la Comunidad de Madrid. El plan de muestreo consistirá en recoger semanalmente dos muestras consecutivas de PM_{2.5} durante 24 horas, desde abril de 2004 hasta abril de 2005. En total se recogerán 89 muestras de PM_{2.5} y se registrarán los datos meteorológicos de la zona.

Todas las muestras recogidas serán sometidas a la metodología analítica desarrollada, con el fin de obtener las concentraciones en aire de cada una de las especies de interés en este estudio. El hecho de realizar un muestreo durante un periodo de tiempo tan largo, permitirá evaluar las variaciones que sufre cada componente del aerosol atmosférico a lo largo del año.

Debido al elevado número de datos que se obtendrán, se diseñará el estudio estadístico de éstos con el fin de poder esclarecer toda la información recogida a lo largo del año. Este estudio nos permitirá la identificación de las diferentes fuentes de estos compuestos en el aerosol atmosférico.

Por último, se asignarán las posibles fuentes de material particulado presentes en la zona de Chapinería. Para ello, se emplearán algunos modelos matemáticos desarrollados por la EPA, como es el modelo PMF, capaz de identificar las principales fuentes de material particulado en función de las concentraciones en inmisión y sus incertidumbres.

CAPÍTULO 1:

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. GENERALIDADES DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO

1.1.1. Definición del aerosol atmosférico

En la presentación de esta Memoria se ha puesto de manifiesto las múltiples definiciones que existen acerca del aerosol atmosférico, estableciéndose una más generalizada: "el aerosol atmosférico está formado por el conjunto de partículas, tanto sólidas como líquidas, que se encuentran suspendidas en la atmósfera". Existen, por tanto, tres conceptos diferentes muy interrelacionados: la atmósfera, las partículas y el tipo de dispersión.

Los gases más abundantes en la troposfera son el nitrógeno y el oxígeno, que constituyen el 79 % y el 20 % de la masa total respectivamente. Otros gases presentes en menores proporciones son el vapor de agua, argón, dióxido de carbono, hidrógeno, helio, criptón y xenón.

Los tipos de dispersión varían en función del origen y la naturaleza de las partículas y del gas, siendo los más frecuentes los polvos, humos, nieblas y vahos.

Al estudiar las partículas que forman el aerosol atmosférico, el primer problema que se nos presenta es definir las. Según Herdam ⁽¹⁾ *una partícula es una minúscula unidad de materia cuyo tamaño y forma dependen de las fuerzas de cohesión*. Según Sinclair ⁽²⁾ las dimensiones más normales para las partículas atmosféricas se encuentran entre 0.01 y 10 μm . Por otro lado, las partículas que forman el aerosol atmosférico presentan una gran diversidad de tamaño, forma, origen y naturaleza, siendo estas características las que definen las propiedades de cada aerosol.

1.1.2. Tipos de material particulado

En función de su origen y naturaleza nos podemos encontrar distintos tipos de material particulado.

El material particulado mineral es la fracción mayoritaria desde el punto vista másico del aerosol atmosférico. La emisión natural de estas partículas se produce por la acción del viento sobre la superficie terrestre, principalmente en las regiones áridas del planeta. Estas partículas se

caracterizan por ser de granulometría gruesa, siendo su composición función del suelo, principalmente calcita, cuarzo, dolomita y arcillas. Además de este origen primario y natural, puede existir un aporte antropogénico en actividades como la construcción, la minería y el tráfico.

El aerosol marino es el segundo material particulado más abundante, siendo su origen principalmente biogénico. Su composición química es función de las características de la fuente de origen, principalmente NaCl.

Los compuestos de azufre son generalmente partículas de origen secundario, al formarse por oxidación de precursores gaseosos como el SO_2 , de origen natural (volcanes), y principalmente de origen antropogénico. También pueden existir pequeñas fuentes naturales y antropogénicas de sulfatos primarios, como los yacimientos de yeso. Los compuestos de nitrógeno, en su mayoría secundarios, provienen de especies gaseosas emitidas biogénica y antropogénicamente. Según la IPCC 1996, las emisiones de azufre representan el 7 - 10 % de las emisiones globales, mientras que los compuestos de nitrógeno representan el 2 - 5 %.

Los compuestos de carbono engloban un elevado número de compuestos con estructura y composición muy variada, pudiendo tener un origen natural y antropogénico. La masa total de esta fracción (TC), está formada por el carbono elemental (EC), también denominado "black carbon" (BC), y la materia orgánica (OM).

1.1.3. Clasificación del material particulado

El material particulado puede ser clasificado en función del tamaño de las partículas, naturaleza, origen o fuentes.

En función del tamaño de las partículas, el material particulado se divide en dos grandes grupos: las partículas finas se corresponden con las partículas de menor tamaño y las partículas gruesas con las de mayor tamaño. Una forma más eficaz de discernir entre el tamaño de partículas, es clasificarlas en función del diámetro aerodinámico. Así el PM₁₀, se define como las partículas atmosféricas con el diámetro aerodinámico inferior a 10 μm , mientras que el PM_{2.5} engloba a las partículas con diámetro

aerodinámico inferior a $2.5 \mu\text{m}$, y el PM1 a las partículas con diámetro aerodinámico inferior a $1 \mu\text{m}$. En la Figura 1, se presenta una distribución típica del número de partículas presentes en la atmósfera en función de su diámetro.

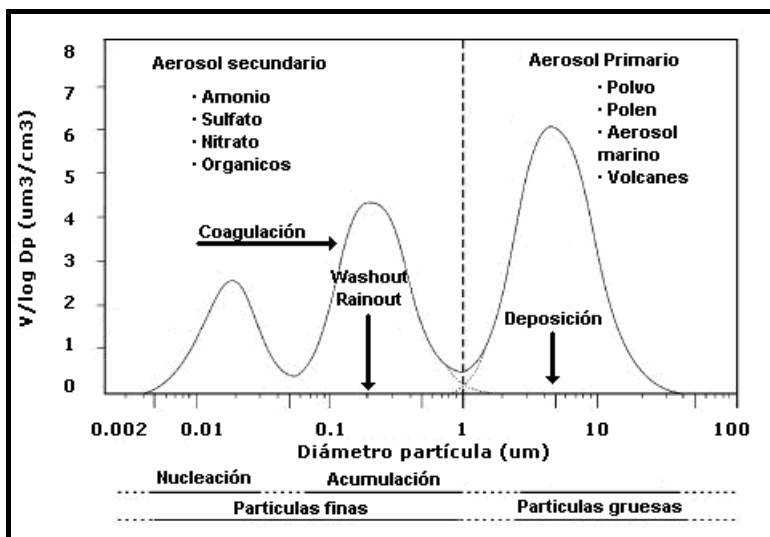


Figura 1: Distribución de partículas atmosféricas en función del diámetro.

Según su naturaleza, el material particulado puede clasificarse en inorgánico y orgánico. Como componentes inorgánicos destacan las sales minerales, el carbón elemental y los metales pesados. Los componentes orgánicos, se dividen en compuestos orgánicos solubles en agua, conocido por su acrónimo en inglés (WSOC), y los compuestos orgánicos insolubles en agua, entre los que se encuentran los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, esteroides, ácidos y alcoholes.

En relación con el origen del material particulado, se distinguen dos grupos principales; las partículas primarias, que son emitidas directamente a la atmósfera por las diferentes fuentes, mientras que las partículas secundarias se generan mediante reacción química, normalmente catalizada por radicales libres y/u ozono. Estas reacciones químicas atmosféricas, transforman los compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles en otros compuestos que mediante nucleación y condensación forman nuevas partículas, o bien, se adsorben sobre partículas preexistentes⁽³⁾. Este aerosol secundario normalmente está enriqueciendo la fracción fina del aerosol, y mediante un proceso de coagulación de las partículas, éstas irán aumentando de tamaño (Figura 1).

1.1.4. Fuentes del material particulado

Existen dos tipos de fuentes: las fuentes antropogénicas y las fuentes naturales. Las primeras incluyen procesos industriales, la quema de combustibles fósiles y la cocción de alimentos; mientras que el aerosol marino, las erupciones volcánicas, la caída de vegetación, la emisión de ceras por parte de las plantas y las bacterias son las principales fuentes naturales de material particulado⁽⁴⁻⁶⁾.

Las fuentes capaces de emitir, específicamente, partículas a la atmósfera que contribuyan a la fracción orgánica del aerosol, están definidas y se recogen en numerosas publicaciones⁽⁷⁻¹⁷⁾.

- Emisiones antropogénicas: la quema de combustibles fósiles (diesel y gasolina) producida por el tráfico y en algunos procesos industriales de generación de energía, la quema de biomasa y carbón para calefacción doméstica, la resuspensión de polvo proveniente de carreteras, la agricultura, el tabaco, la incineración de basura y los procesos de tratamiento de aguas residuales. Estas emisiones se centran en las zonas urbanas.
- Emisiones naturales: los procesos de combustión naturales como los incendios forestales o las erupciones volcánicas, la erosión producida por el viento, las ceras emitidas por las plantas, la caída de vegetación, el polen, la actividad de ciertos insectos, los microorganismos, los hongos y las algas.

1.1.5. Producción, crecimiento y deposición de partículas

Los componentes que forman parte del aerosol atmosférico, tanto el material particulado como la fase gaseosa, pueden transformarse, trasladarse o eliminarse de la atmósfera.

Los principales mecanismos de formación y crecimiento de partículas en la atmósfera son la nucleación, la condensación y la coagulación:

- La nucleación es el proceso por el cual se forman nuevas partículas a partir de la condensación de gases. Este fenómeno ocurre cuando la

concentración de una especie en estado gaseoso está supersaturada. Puede ser homomolecular o heteromolecular.

- La condensación es un proceso por el cual las especies en estado gaseoso son capturadas en la superficie de las partículas existentes, obteniéndose nuevas partículas o partículas de mayor tamaño.
- La coagulación es el proceso por el cual las partículas de menor tamaño chocan, se adhieren a otras partículas y forman partículas más grandes. Este fenómeno afecta a la distribución por tamaños de las partículas atmosféricas.

La eliminación de partículas de la atmósfera se realiza principalmente mediante deposición seca y deposición húmeda. El fenómeno de deposición seca consiste en eliminar las partículas de la atmósfera por acción de la gravedad. Depende del tamaño de las partículas y de la resistencia superficial, ya que las partículas más pesadas son las más rápidas en eliminarse de la atmósfera. El proceso de deposición húmeda elimina las partículas con ayuda del agua, existiendo dos mecanismos. El "*Rainout*" se produce en el interior de las nubes donde las partículas atmosféricas actúan como núcleos de condensación de nubes y son eliminadas cuando se forman las gotas de agua. El "*Washout*" ocurre por debajo de las nubes, cuando los meteoros (lluvia y nieve) caen y capturan las partículas por impactación.

En la Tabla 1 se presenta una escala temporal de los diferentes destinos que tienen las masas de aire en función de su origen ⁽¹⁸⁾.

Tabla 1: Escala temporal de los diferentes destinos que pueden sufrir las masas de aire.

Destino	Tipo de masa de aire	
	Urbano	No urbano
Condensación	0.01 - 1 hora	0.5 - 20 horas
Coagulación	0.1 - 2 días	1 - 5 días
Deposición		
partículas de 0.3 μm	0.5 - 10 días	1 mes
partículas de 0.03 μm	1 mes	1 mes
Transporte	2 - 5 días	1 - 2 semanas

1.1.6. Composición del material particulado

En el apartado 1.1.5. se han enumerado varios mecanismos de formación y crecimiento de partículas, por lo que el material particulado puede cambiar de tamaño y composición. 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 ^(3, 16, 19-21).

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 ^(17, 19, 21-23).

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 ^(22, 24). Una representación esquemática de la composición conocida de la fracción orgánica, se muestra en la Figura 2.

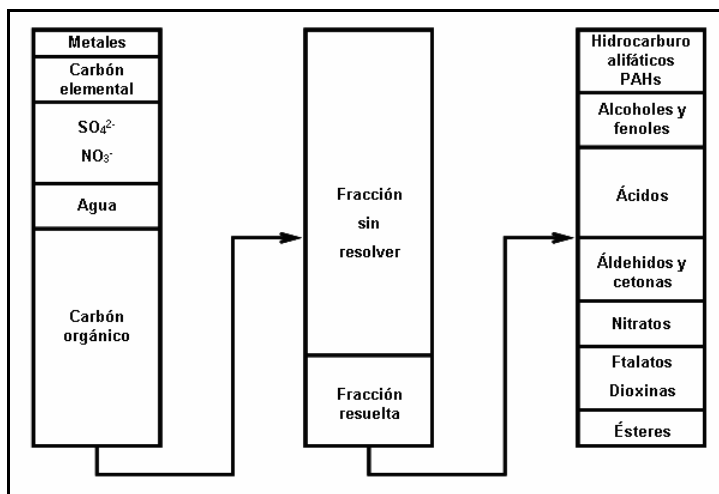


Figura 2: Representación de la composición química de la fracción orgánica del aerosol atmosférico.

1.1.7. Efectos del material particulado sobre la salud humana y el medio ambiente

Según la Directiva 1999/30/CE, *un contaminante atmosférico se define como cualquier sustancia introducida directa o indirectamente por el hombre en el aire ambiente que pudiera tener efectos nocivos sobre la salud humana o el medio ambiente en su conjunto.*

A lo largo de los últimos años, el estudio de los aerosoles atmosféricos se ha ampliado considerablemente debido a dos razones: su influencia en la salud humana ⁽²⁵⁾ y sus efectos sobre el medio ambiente ⁽²⁶⁾.

En relación con la salud humana, las partículas presentes en el aerosol atmosférico pueden inhalarse e introducirse en el cuerpo, pudiendo ocasionar, en mayor o menor medida, daños en el sistema respiratorio. El grado de penetración dependerá principalmente del tamaño de las partículas, siendo más peligrosas las más finas, ya que pueden penetrar más profundamente llegando incluso a alcanzar los alvéolos pulmonares ⁽²⁷⁾.

La nariz, la faringe, la traquea y los bronquios son muy efectivos en la limpieza de partículas gruesas suspendidas en el aire, por lo que el número

de éstas que alcanzan los alvéolos es mínimo (Figura 3). La gran mayoría de partículas entre 5-10 μm de diámetro se depositan sobre la superficie de la tráquea y los bronquios.

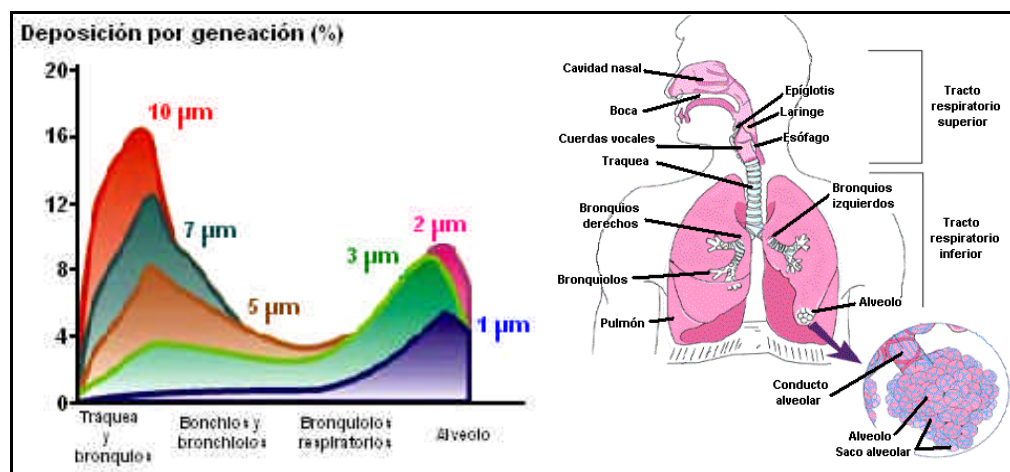


Figura 3: Esquema de la deposición de partículas atmosféricas en el sistema respiratorio en función del diámetro.

La deposición a nivel alveolar ocurre principalmente con las partículas más finas, las que tienen un diámetro comprendido entre 0.5-5 μm . Aproximadamente el 50% de las partículas de 0.5 μm son retenidas en el alveolo y las demás se exhalan. Las partículas de 1 μm de diámetro tienen una masa muy pequeña, y pueden seguir fácilmente una corriente turbulenta sin impactar sobre las paredes de las vías respiratorias. Sin embargo, en las vías pequeñas y en los alvéolos, la velocidad lineal se acerca a cero y las pequeñas distancias a las paredes de revestimiento favorecen la deposición debido a la sedimentación (fuerzas gravitatorias) y a la difusión.

Los efectos que producen las partículas en la salud humana no dependen únicamente del tamaño de éstas o de sus características superficiales. Su composición química también es primordial, ya que los compuestos orgánicos asociados al material particulado son responsables de muchos de los problemas causados por los aerosoles atmosféricos, debido a que algunas especies presentes en el aerosol tienen un cierto carácter cancerígeno y mutagénico, como es el caso de los PAHs.

Son numerosos los estudios que han relacionado la presencia de material particulado con un aumento de enfermedades respiratorias crónicas, asma e incluso la muerte prematura ⁽²⁸⁻³⁰⁾.

El trabajo de Pope III y colaboradores ⁽³¹⁾ estudió la relación existente entre la exposición prolongada a la fracción fina del material particulado y el riesgo de sufrir cáncer de pulmón y enfermedades cardiopulmonares. Sus resultados presentaron que, un aumento de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de material particulado en aire se asociaba con un aumento del 4-8 % de sufrir cáncer de pulmón y daños cardiopulmonares. El trabajo de Ostro y colaboradores ⁽³²⁾ presentó una relación entre los niveles de PM10 y el número de muertes, siendo estimado que un aumento de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de PM10 en el aire ambiente aumenta un 1% el número de muertes causadas por las partículas. En el caso del trabajo de Dockery y colaboradores ⁽³³⁾, se asoció la contaminación de aire por partículas con el aumento de la mortalidad en seis ciudades de EEUU.

Otro trabajo de gran interés fue el realizado por Pagano y colaboradores ⁽³⁴⁾. Éste estudió la actividad mutagénica de las diferentes fracciones del aerosol, PM10, PM2.5 y PM1. Sus resultados demostraron que el aumento de PM10 en el aire ambiente no aumenta la actividad mutagénica de sus componentes, debido a que estas partículas entran en menor medida en el tracto respiratorio. En cambio, el aumento de concentración de las fracciones finas, principalmente PM1, sí incrementa el poder cancerígeno de éstas, ya que son capaces de penetrar más profundamente en el sistema respiratorio.

Por otro lado, además de afectar a la salud humana, el material particulado influye de forma directa e indirecta en el balance energético de la Tierra, y como consecuencia afecta al clima del planeta ⁽³⁵⁾. De forma directa, el material particulado es capaz de adsorber y/o dispersar parte de la radiación solar que atraviesa la atmósfera, y por tanto la concentración de material particulado está relacionada con el calentamiento global del planeta. Indirectamente, el material particulado puede modificar las propiedades ópticas de las nubes, ya que puede actuar como núcleo de condensación de nubes (CCN) ^(5, 36). Además, el material particulado al dispersar la luz es responsable de algunos de los problemas de pérdida de visibilidad que presentan las zonas muy contaminadas por material particulado ⁽¹⁶⁾.

En la Figura 4, publicada en la IPCC 2001 ⁽²⁶⁾, se representa la influencia de diferentes factores atmosféricos que contribuyen en el calentamiento global. Como vemos existen dos grupos principales, los gases de efecto invernadero y los aerosoles. A excepción de los sulfatos, el efecto que producen el resto de componentes del aerosol atmosférico está muy poco estudiado y documentado.

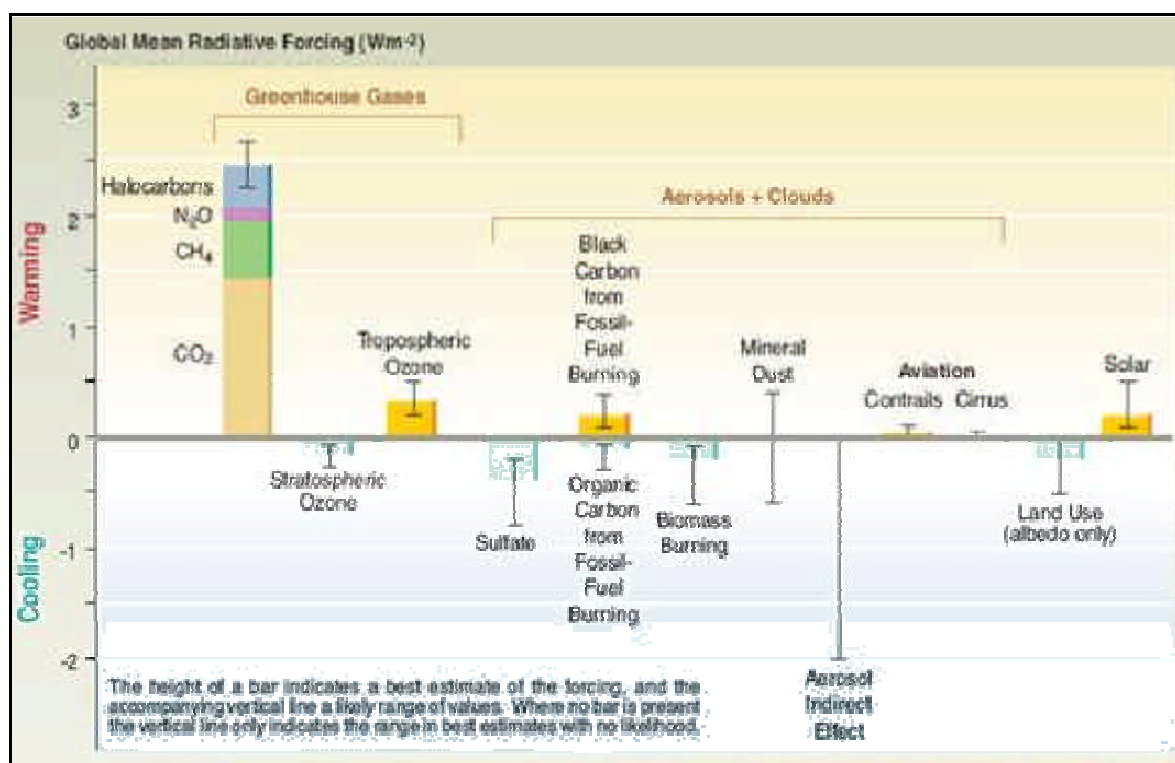


Figura 4: Influencia de los aerosoles atmosféricos en el calentamiento global.

1.1.8. Legislación vigente sobre aerosoles atmosféricos

Como consecuencia de los efectos nocivos que el material particulado, fundamentalmente la fracción fina del aerosol, produce sobre la salud humana y el medio ambiente, la legislación Europea ha ido restringiendo los valores límite de partículas y de otros contaminantes atmosféricos. Entre toda la legislación vigente hay que destacar la Directiva 1999/30/CE ⁽³⁷⁾.

Esta Directiva del 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxido de nitrógeno, partículas y plomo en aire ambiente ha sido transpuesta al derecho español mediante el Real Decreto RD 1703/2002. Entre los objetivos de esta Directiva se encuentra establecer los valores límite de partículas para evitar, prevenir y

reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente. También se evaluará, a partir de métodos y criterios comunes, la concentración de partículas en el aire ambiente, con el fin de mantener la calidad del aire ambiente cuando sea buena y mejorarla en los demás casos.

Esta Directiva controla el nivel de PM₁₀, definiendo esta fracción como *las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %*. En la Tabla 2 se presentan los valores límite para las partículas (PM₁₀).

Tabla 2: Valores límite de PM₁₀ recogidos en la directiva 1999/30/CE.

	Período de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha cumplimiento valor límite
FASE 1				
1. Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 µg·m ⁻³ de PM ₁₀ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	50 % a la entrada en vigor de la presente Directiva, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0 % para el 1 de enero de 2005	1 de enero de 2005
2. Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	40 µg·m ⁻³ de PM ₁₀	20 % a la entrada en vigor de la presente Directiva, una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0 % para el 1 de enero de 2005	1 de enero de 2005
FASE 2				
1. Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 µg·m ⁻³ de PM ₁₀ que no podrán superarse en más de 7 ocasiones por año	Se derivarán de los datos y será equivalente al valor límite de la fase 1	1 de enero de 2010
2. Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	20 µg·m ⁻³ de PM ₁₀	50 % el 1 de enero de 2005 y a continuación cada 12 meses en un porcentaje anual idéntico hasta alcanzar el 0 % para el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010

El método de referencia para el muestreo y análisis de PM₁₀ será el descrito en la norma EN 12341 "Calidad del aire – Procedimiento de ensayo en el campo para demostrar la equivalencia de referencia de los métodos de muestreo para la fracción PM₁₀ de materia en suspensión" ⁽³⁸⁾. El principio de medición se basa en la captación en un filtro de la fracción PM₁₀ de materia en suspensión del ambiente y en la determinación gravimétrica de la masa.

A pesar de no recoger valores límite para la fracción PM_{2.5}, esta Directiva si reconoce su importancia y presenta directrices para definir un método de referencia provisional. Así, la Directiva 1999/30/CE fue posteriormente modificada por la decisión 2003/37/CE ⁽³⁹⁾, en la que se recogen algunas recomendaciones sobre la selección de instrumentos para la medición de PM_{2.5}. Se observó que entre los resultados de los captadores de PM_{2.5} había diferencias significativas, debiéndose a motivos complejos que finalmente fueron clasificados en tres grupos:

- Problemas originados con el filtro de captación del material particulado, principalmente problemas de evaporación y condensación durante el proceso de toma de muestra y de acondicionamiento.
- Defectos en el cabezal de fraccionamiento granulométrico.
- Defectos debidos a la configuración propia del sistema de muestreo.

Para solucionar estos problemas, se establecen algunas recomendaciones con el fin de supervisar la medida de PM_{2.5}.

El creciente interés que en los últimos años ha generado la calidad del aire ambiente en Europa ha supuesto la redacción de un elevado número de reglamentaciones, siendo una de las últimas, la propuesta para Directiva sobre la calidad del aire ambiente y limpieza del aire en Europa, publicada en el año 2005⁽⁴⁰⁾. En esta propuesta se recoge el método de referencia para la medida y análisis de PM_{2.5} ⁽⁴¹⁾, así como los umbrales máximos y mínimos de evaluación para PM_{2.5}, que se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3: Umbrales máximos y mínimos de evaluación de PM2.5 recogidos en la propuesta SEC (2005)1133.

	Media diaria	Media anual PM10	Media anual PM2.5
Umbral de evaluación superior	30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ que no podrá superarse en más de 7 ocasiones por año civil	14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Umbral de evaluación inferior	20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ que no podrá superarse en más de 7 ocasiones por año civil	10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

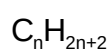
1.2. FRACCIÓN ORGÁNICA DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO

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.

1.2.1. 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 ⁽⁴²⁾. 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 ^(9, 43).

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 5) son productos obtenidos en la quema de combustibles fósiles.

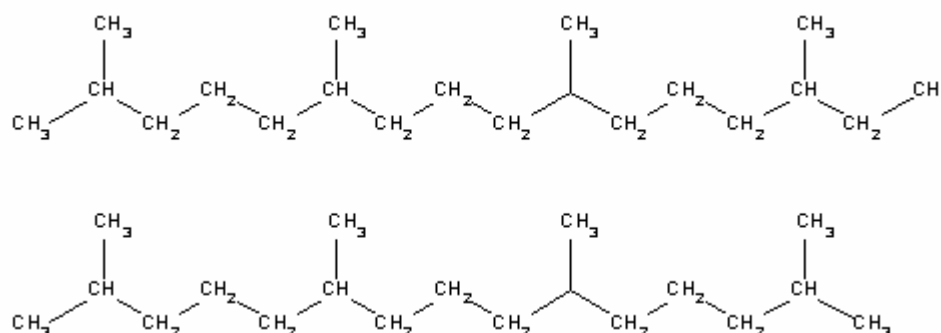


Figura 5: Estructura del pristano (arriba) y fitano (abajo).

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 ^(27, 44). Otros autores han relacionado los episodios de lluvia con la baja concentración de partículas, debido al proceso de limpieza que sufre la atmósfera ^(14, 16).

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 4.

Tabla 4: 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	4
Atenas (Grecia)	Julio 00	TSP urbano rural	C ₁₄ -C ₃₃	GC/MS	11
Santiago & Temuco (Chile)	Agosto a octubre 98	PM2.5 urbano	C ₁₄ -C ₃₅	GC/MS	12
Big Bend Park (EEUU)	Julio a octubre 99	PM2.5 rural	Alcanos	GC/MS	13
Guangzhou (China)	Abril a junio 01	PM10 urbano	C ₁₂ -C ₃₅	GC/MS	14, 57
Prato (Italia)	Mayo 00 a enero 01	PM10 industrial	C ₁₃ -C ₃₄	GC/MS	15
Cuenca río Eordes (Grecia)	Enero a octubre 01	TSP industrial	C ₁₅ -C ₃₅	GC/MS	16
Guangzhou (China)	Enero 02	PM10 urbano rural	C ₁₅ -C ₃₅	GC/MS	17
Nanjing (China)	Febrero septiembre 01	PM2.5 urbano	C ₁₆ -C ₃₆	GC/MS	36
Kaohsiung (Taiwán)	Junio 00 a julio 01	PM1 PM10 urbano	C ₁₉ -C ₃₃	GC/FID	43
Qingdao (China)	Junio 01 a mayo 02	PM2.5 tormenta rural	C ₁₄ -C ₃₆	GC/MSD	44, 53
Portugal Francia Alemania Austria y Hungría	Julio 02 a Septiembre 03	PM2.5 montaña marino y rural	C ₁₃ -C ₃₄	GC/MS	45
Auckland (Nueva Zelanda)	Enero febrero junio julio 01	PM10 suburbano	C ₁₅ -C ₃₁	GC/MS	46
Lower Fraser Valley (Canadá)	Agosto 01	PM2.5 rural urbano	C ₁₄ -C ₃₃	GC/FID & GC/MS	47
Beijing (China)	Agosto 01 a julio 02	PM2.5 urbano	C ₁₆ -C ₃₅	GC/MS	48
Philadelphia	Enero abril agosto octubre 00	PM2.5 urbano	C ₂₅ -C ₃₂	GC/ITMS	49
Beijing (China)	Verano otoño invierno 02-03	PM2.5 urbano	C ₁₄ -C ₃₆	GC/MS	50
Beijing (China)	Julio noviembre 02	PM2.5 urbano	C ₁₄ -C ₃₆	GC/MS	51
Goldlauter (Alemania)	Octubre 02	PM10, 2.5, 1 rural	C ₂₀ -C ₃₁	GC/MS	52
Nueva Zelanda	Junio a agosto 83	Aerosol marino	C ₁₇ -C ₄₀	GC/FID	54
Univers. de Malaya (Malasia)	Septiembre 97	TSP quema biomasa	C ₂₀ -C ₃₆	GC/MS	55
Birmingham (UK)	Agosto 99 a agosto 00	TSP urbano	C ₁₆ -C ₃₄	GC/MS	56
Campos Goytacazes (Brasil)	Diciembre 96 a noviembre 97	TSP urbano	C ₁₇ -C ₃₃	GC & GC/MS	58
Taipei (Taiwán)	Septiembre 97 a febrero 98	PM2.5 urbano	C ₁₇ -C ₃₆	GC/FID & GC/MS	59
Alabama Georgia Mississippi Florida (EEUU)	Abril julio octubre 99 enero 2000	PM2.5 urbano suburbano rural	C ₂₄ -C ₃₃	GC/MS	60
Houston (EEUU)	Marzo 97 a marzo 98	PM2.5 industrial rural	C ₁₆ -C ₃₃	GC/MS	61
Miami (EEUU)	Junio 94 a marzo 95	TSP deposición	C ₁₈ -C ₃₅	GC/MS	62

Todos los trabajos recogidos en la Tabla 4 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⁽⁶³⁾ 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⁽⁶⁴⁻⁷⁰⁾.

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:

$$CPI = \left(\frac{\sum_{11 \leq i \leq 35} \text{Alcanos}'\text{impares}'}{\sum_{1 \leq i \leq 4} \text{Alcanos}'\text{pares}'} \right) \quad \text{(Ecuación 1)}$$

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⁽⁶⁵⁾. 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⁽⁶⁴⁻⁷⁰⁾ establecieron los valores del CPI en función de diferentes tipos de fuentes de emisión de alcanos (Tabla 5).

Tabla 5: 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^(4, 5, 22, 17, 57). 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.

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

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

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

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 ^(11, 12, 15, 17, 43, 44, 45, 48, 51, 55, 59).

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 ⁽⁵¹⁾.

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 ^(4, 5, 14-16, 19, 22, 45, 48, 57, 58, 62).

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, 51, 57). El estudio realizado por Almeida Azevedo y colaboradores ⁽⁵⁸⁾, 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 ^(14, 43, 58).

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 ⁽¹⁶⁾:

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

1.2.2. 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 6 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 ⁽⁷¹⁾. 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 ^(72, 73) o en emisiones de calefacción de carbón ⁽⁷⁴⁾, llegándose a detectar más de 200 especies en humo de tabaco ⁽⁷³⁾.

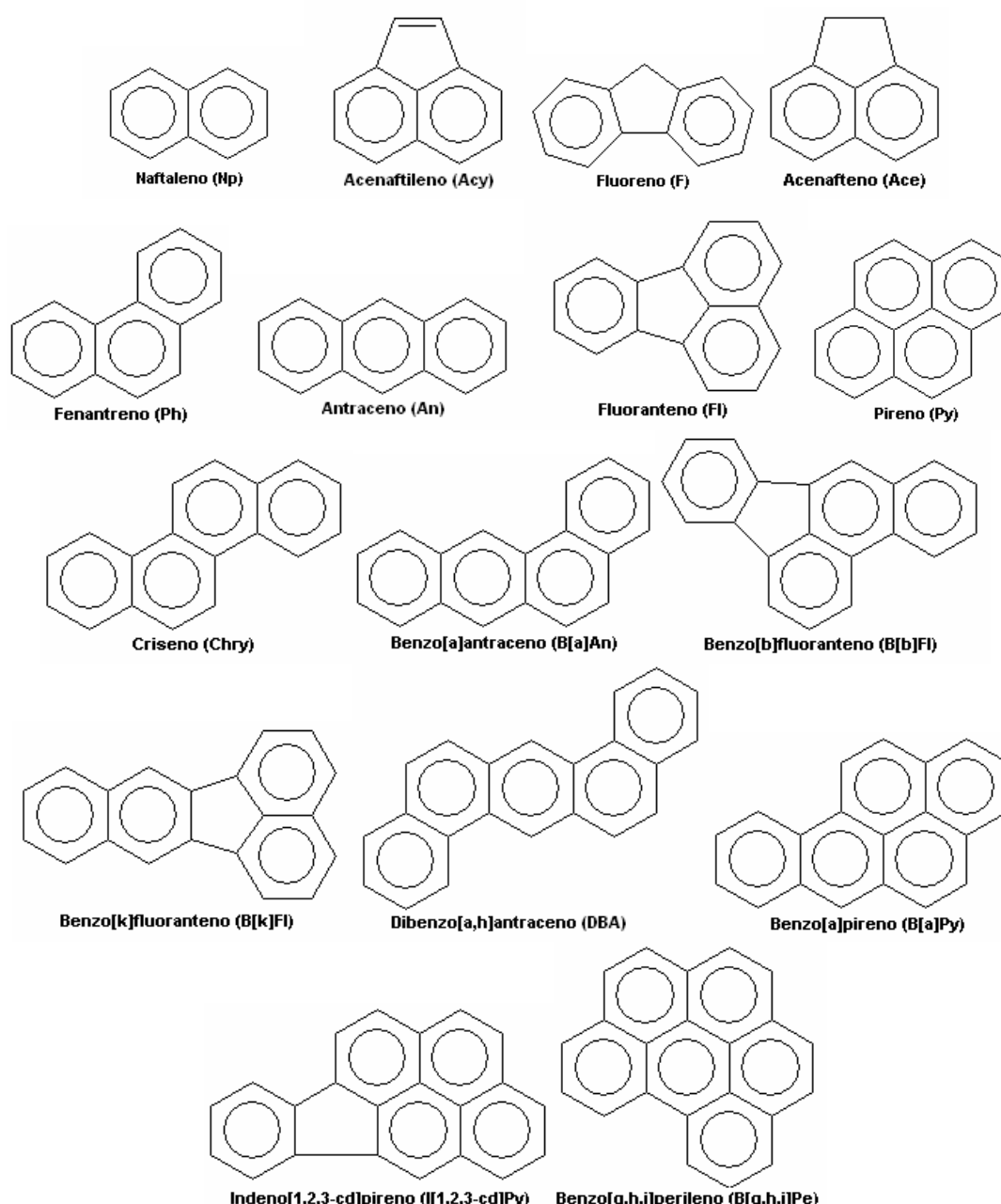


Figura 6: PAHs que la US-EPA incluye en la lista de contaminantes prioritarios.

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 6 se indica el poder cancerígeno relativo de los PAHs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la EPA.

Tabla 6: 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 7) se emplea como marcador de la madera quemada.

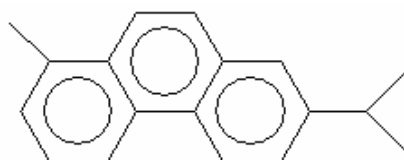


Figura 7: Estructura del reteno.

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 7. 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 7: Resumen de los trabajos publicados sobre PAHs presentes en aerosoles atmosféricos.

Zona de muestreo	Época de muestreo	Matriz	Compuestos	Técnica análisis	Referencia
Prato (Italia)	Mayo 2000 a enero 2001	PM10 industrial	F/PhI/AnI/F/Py/BaAn/Chr/BbF/IBkF/IBaP/DBA/BghiPe/InP	HPLC	15
Río Eordea (Grecia)	Enero a octubre 2001	TSP rural urbano	PhI/AnI/F/Py/BaAn/Chr/BbF/BbF/IBkF/IBaP/DBA/BghiPe/InP	HPLC	16
Guangzhou (China)	Enero 2002	PM10 urbano rural	AcY/F/PhI/AnI/Ace/Py/BaF/IBbF/IBkF/IBbF/IBaAn/Chr/BbKf/BaP/BaP/BbP/Pe/dBaAn/InP/BghiPe	GC/MS	17
Quingdao (China)	Primavera 2002	PM2.5 urbano	PhI/Py/BbF/IBbF/IBaAn/Chr/IBbKf/IBaP/IBaP/Per/InP/BghiPe/Cor	GC/MSD	44, 53
Portugal Francia Alemania Austria y Hungría	Julio 2002 a septiembre 2003	PM 2.5 montaña marino y rural	F/Py/BaAn/Chr/IBbKf/IBbPy/BaPy/InP/IBghiPe	GC/MS	45
Beijing (China)	Agosto 2001 a julio 2002	PM2.5 urbano	PhI/AnI/F/Py/BbF/IBbF/IBaAn/Chr/IBbF/IBkF/IBaF/IBaP/IBaP/Per/InP/BghiP/DBA	GC/MS	48
Philadelphia (EEUU)	Enero abril agosto octubre 2000	PM10 urbano	BbF/IBkF/IBbF/InP/InF	GC/ITMS	49
Beijing (China)	Julio agosto octubre noviembre 02 y enero 03	PM2.5 urbano	PhI/AnI/F/Py/BbF/IBbF/IBaAn/Chr/IBbF/IBkF/IBaP/IBaP/Pe/InP/BghiP/DBA/Cor	GC/MS	50
Beijing (China)	Julio noviembre 2002	PM2.5 urbano	PhI/AnI/F/Py/BbF/IBbF/IBaAn/Chr/IBbKf/IBaF/IBaP/IBaP/Pe/InF/InP/BghiPe/Cor	GC/MS	51
Universidad de Malaya (Malasia)	Septiembre 1997	TSP urbano	BaA/Chr/IBbF/IBkF/IBbF/IBaP/Per/InP/Cor	GC/MS	55
Birmingham (UK)	Agosto 1999 a agosto 2000	TSP urbano	Ph/BaP	GC/MS	56
Guangzhou (China)	Abril a junio 2001	TSP urbano	Py/F/IBaAn/Chr/IBbKf/IBbP/BaP/InP/BghiPe	GC/MS	57
Nanjing (China)	Invierno verano 2004	PM2.5 urbano	PAHs/OH-PAHs	GC/MS	75
China	Marzo a abril 2004	PM2.5 tormentata polvo	Np/Ace/F/AnI/F/Py/BaA/Chr/IBbF/IBkF/IBaP/DBA/BghiPe/InP	GC/MS	76
Nanjing (China)	Febrero septiembre 2001	PM2.5 urbano suburbano	F/PhI/Py/BaA/Chr/IBbF/IBkF/IBbP/BaP/Pe/InP/DBA/Pic,BghiPe	GC/MS	77
Brisbane (Australia)	Junio julio 2002	TSP PM2.5 urbano	Np/Ace/AcY/F/PhI/AnI/F/Py/Chr/BaA/BbF/IBaP/InP/DBA/BghiP	GC/MS	78
Canadá	Enero 2000 a diciembre 2001	PM	BaA/Chr/IBbF/IBkF/IBaP/IBbP/Pe/InP/DBA/BghiPe/InP/DBA	GC/MS	79

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 O₃ ⁽⁸⁰⁻⁸²⁾.

La relación $[BeP/BeP+BaP]$ 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 ^(12, 14, 17, 44, 45, 57, 83). 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 $[IcdPy/IcdPy+BghiP]$ 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 ^(12, 14, 17, 45, 57, 83-85).

La relación $[BghiP/BeP]$ se emplea para evaluar la influencia de la contaminación producida por el tráfico ^(14, 57, 81). 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 ⁽⁷⁵⁾, mientras que Xinhui Bi y colaboradores establecieron valores de 0.62 para los vehículos diesel pesados y 2.35 para los automóviles con catalizador ⁽¹⁷⁾.

La relación $[BaA/BaA+Chr]$ ha sido muy usada por numerosos autores para identificar las fuentes de los PAHs ^(12, 83). 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 ⁽⁷⁶⁾. Las emisiones producidas a partir del crudo de petróleo presentan unos valores de 0.16 ± 0.12 ^(14, 17, 57).

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 ^(11, 12, 83, 84). 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⁽⁸⁶⁾. 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 ^(62, 76).

La relación $[Fl/Fl+Py]$ ha sido calculada en diversos trabajos ^(11, 12, 14, 16, 17, 45, 57, 83). 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 ^(15, 75, 76).

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 ^(11, 12, 17, 57, 83).

1.2.3. 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 ^(4, 22, 87). 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 8 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) ^(5, 9, 10, 12, 22, 45, 56). 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:

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

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

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

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 8: 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	4
Giesta (Portugal)	Agosto 1997	PM10 rural	C ₁₀ -C ₃₂	GC/MS	5
Aveiro Andina Tábua (Portugal)	Agosto 1996	PM10 rural urbano	C ₁₆ -C ₃₃	GC/MS	22
Hong Kong (China)	Octubre 1996 a septiembre 1997	PM2.5 urbano	C ₁₆ -C ₃₂	GC/MS GC/FID	27
Portugal Francia Alemania Austria Hungría	Julio 2002 a septiembre 2003	PM2.5 montaña marino rural	C ₁₂ -C ₃₀	GC/MS	45
Auckland & Christchurch (Nueva Zelanda)	Enero febrero junio julio 2001	PM10 urbano	C ₁₄ C ₁₆ C ₁₈	GC/MS	46
Pekín (China)	Julio noviembre 2002	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₃₂	GC/MS	51
Goldlauter (Alemania)	Octubre 2001 octubre 2002	PM10 PM2.5 PM1 rural	C ₁₆ C ₁₈	GC/MS	52
Nueva Zelanda	Junio a agosto 1983	Aerosol marino	C ₁₃ -C ₃₆	GC/FID	54
Universidad de Malaya (Malasia)	Septiembre 1997	TSP urbano	C ₁₈ -C ₃₄	GC/MS	55
Birmingham (UK)	Agosto 1999 a agosto 2000	TSP urbano	C ₁₀ -C ₂₉	GC/MS	56
Campos dos Goytacazes (Brasil)	Diciembre 1996 a noviembre 1997	TSP urbano	C ₁₄ -C ₃₂	GC/MS	58
Creta (Grecia)	1997	TSP marino	C ₁₁ -C ₃₁	GC/MS GC/FID	83
Grecia	Agosto 1997	TSP rural	C ₁₂ -C ₃₅	GC/MS	88
Tábua (Portugal)	Agosto 1996	TSP rural	C ₂₀ -C ₃₂	GC/MS	89

El levoglucosan (Figura 8), 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 ^(3, 50, 58, 60, 61, 70, 90). 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 ⁽¹³⁾ 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.

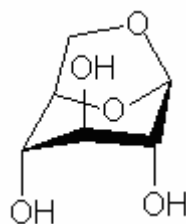
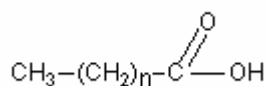


Figura 8: Estructura del levoglucosan.

1.2.4. 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 ^(5, 45, 48-50 55, 58, 90).

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 ⁽⁴⁹⁾. En la Tabla 9, 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 ^(44, 58).

Tabla 9: 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	4
Giesta (Portugal)	Agosto 97	PM10 rural	C ₇ -C ₃₅	GC/MS	5
Argel (Argelia)	Mayo a septiembre 98	TSP urbano	C ₁₄ -C ₃₀	GC/MS	9
Argel (Argelia)	Marzo a mayo 98	TSP industrial	C ₉ -C ₂₄	GC/MS	10
Santiago & Temuco (Chile)	Agosto a octubre 98	PM2.5 urbano	C ₉ -C ₃₀	GC/MS	12
Aveiro Anadia Táboa (Portugal)	Agosto 96	PM10 rural urbano	C ₁₂ -C ₃₄	GC/MS	22
Qingdao (China)	Junio 01 a mayo 02	TSP urbano	C ₇ -C ₃₂	GC/MS	44
Portugal Francia Alemania Austria Hungría	Julio 02 a septiembre 03	PM2.5 montaña rural	C ₁₂ -C ₃₀	GC/MS	45
Auckland (Nueva Zelanda)	Enero febrero junio Julio 01	PM10 urbano	C ₈ -C ₂₈	GC/MS	46
Beijing (China)	Agosto 01 a Julio 02	PM2.5 urbano	C ₅ -C ₃₂	GC/MS	48
Philadelphia (EEUU)	Enero abril agosto octubre 00	PM10 urbano	C ₁₀ -C ₃₀	GC/ITMS	49
Beijing (China)	Verano otoño invierno 02/03	PM2.5 urbano	C ₆ -C ₃₂	GC/MS	50
Beijing (China)	Julio a noviembre 02	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₃₂	GC/MS	51
Quigdao (China)	Primavera 02	PM2.5 tormenta polvo	C ₇ -C ₃₂	GC/MS	53
Universidad Malaya (Malasia)	1997	TSP episodio calina	C ₁₆ -C ₃₄	GC/MS	55
Birmingham (UK)	Agosto 99 a agosto 00	TSP urbano	C ₈ -C ₂₉	GC/MS	56
Campos Goytacazes (Brasil)	Diciembre 96 noviembre 97	TSP urbano	C ₁₄ -C ₂₆	GC/MS	58
Alabama Georgia Mississippi Florida (EEUU)	Abril julio octubre 99 enero 00	PM2.5 urbano rural	C ₁₄ -C ₃₀	GC/MS	60
Houston (EEUU)	Marzo 97 a marzo 98	PM2.5 industrial rural	C ₁₀ -C ₂₆	GC/MS	61
Miami (EEUU)	Junio 94 a marzo 95	TSP urbano	C ₁₂ -C ₃₄	GC/MS	62
China	Marzo abril 04	PM2.5 urbano	C ₁₂ C ₁₄ C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈	GC/MS	76
Creta (Grecia)	97	TSP marino	C ₈ -C ₃₂	GC/MS FID	83
Hong Kong	Octubre 96 a septiembre 97	PM2.5 urbano	C ₁₂ -C ₃₂	GC/MS FID	87
Grecia	Agosto 97	TSP rural	C ₁₂ -C ₃₅	GC/MS	88
Houston (EEUU)	Agosto septiembre 00	PM2.5 urbano	C ₁₃ -C ₃₄	GC/MS	90
Hong Kong	Invierno verano 03	PM2.5 urbano	Difuncionales	GC/MS	91
Lower Fraser Valley (EEUU)	Agosto 01	PM2.5 urbano rural	C ₆ -C ₂₀	GC/MS FID	92,93

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:

$$CPI = \left(\frac{\sum_{1 \leq n \leq 30} \text{Acidos'pares'}}{\sum_{11 \leq n \leq 29} \text{Acidos'impares'}} \right) \quad \text{(Ecuación 8)}$$

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

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

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 ⁽⁴⁵⁾.

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 9 se presenta la estructura de estos compuestos.



Figura 9: 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 ⁽⁴⁵⁾. 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 ⁽⁴⁾. 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 ^(44, 45, 48, 50). Debido a esta reactividad, son varios los trabajos que han empleado la relación C₁₈/C_{18:1} para determinar la edad del aerosol atmosférico ^(44, 45, 50). 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 ⁽⁴⁵⁾. 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 ⁽⁵¹⁾.

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 ⁽⁵⁰⁾:

- Fuentes primarias: La pirólisis de materia orgánica, los motores diesel o gasolina, que emiten ácidos dicarboxílicos comprendidos entre el

C₂-C₁₀ y la cocción de alimentos, que emite ácidos dicarboxílicos en el rango C₄-C₈ ⁽⁵⁰⁾.

- 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 10) 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 ^(12, 61, 94) y por tanto compone el aerosol orgánico secundario.

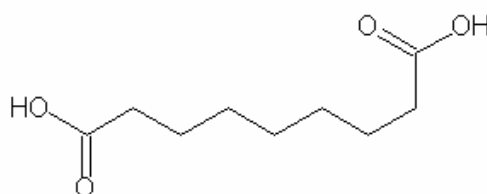


Figura 10: Estructura del ácido azeláico.

Este compuesto ha sido identificado por varios autores en diferentes muestras de material particulado ^(12, 61, 94).

Otros compuestos de interés, son los productos de degradación de terpenos, especialmente del α y β -pineno (Figura 11). 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.

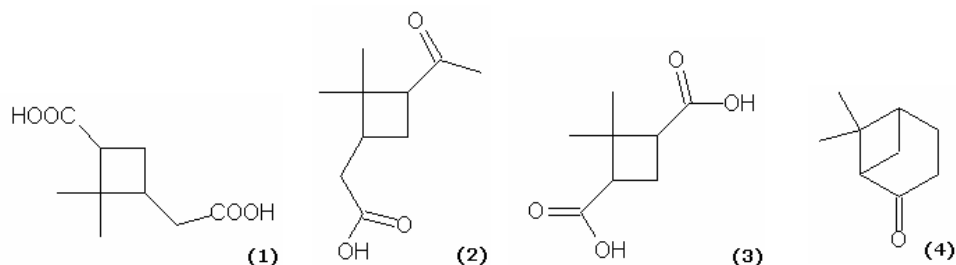


Figura 11: Estructura química del ácido pínico (1); ácido pinónico (2); ácido norpinónico (3); nopinona (4).

El trabajo realizado por Jerker Fick y colaboradores ⁽⁹⁵⁾ se centró en identificar algunos de los productos de la ozonólisis del α -pineno en un

sistema de ventilación. Entre 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 ⁽⁹⁶⁾, 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 ⁽⁴⁾ 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 radicales OH ^(4, 95-97). 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 ^(4, 92), destacando el trabajo publicado por Kavouras y colaboradores ⁽⁸⁹⁾, 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 ^(95, 96, 98). El trabajo de Kavouras y colaboradores estableció que el ácido norpinónico poseía mayores concentraciones durante el día ⁽⁸⁹⁾.

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 ⁽⁴⁾. Algunos autores lo han identificado en muestras de aerosoles atmosféricos ^(4, 22).

1.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA EL ESTUDIO DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

El estudio de la contaminación atmosférica es una disciplina muy amplia y compleja, por lo que es necesario definir algunos conceptos básicos. Se entiende por emisión de un contaminante, a la transferencia de éste desde una fuente a la atmósfera. El transporte se define como los fenómenos que perturban a los contaminantes atmosféricos, como puede ser la dilución o las reacciones químicas, entre la fuente y el receptor. Por último, la inmisión es la transferencia de los contaminantes desde la atmósfera hasta cualquier receptor.

De este modo, para medir los niveles de los contaminantes atmosféricos, la metodología se elegirá en función de que las concentraciones sean de emisión o de inmisión. Para las primeras, se debe realizar el muestreo en el propio punto de emisión del contaminante, mientras que para las segundas, se debe realizar el muestreo en la zona en la que se quiere evaluar el efecto del contaminante, pudiendo haber sido emitido por una o varias fuentes.

En el presente estudio, se han medido las concentraciones de inmisión de algunas especies orgánicas presentes en el aerosol atmosférico, y que han sido emitidas por diversas fuentes tanto antropogénicas como biogénicas diseminadas por toda la región de estudio.

1.3.1 Muestreo

1.3.1.1. Clasificación de métodos para el análisis de contaminantes atmosféricos.

(a) Muestreadores Pasivos

Estos muestreadores se basan en hacer pasar el aire por el cuerpo del muestreador sin aplicar ningún tipo de bombeo. En estos dispositivos, el contaminante entra en contacto con un sustrato químico mediante difusión molecular, quedando adsorbido o absorbido en él.

Las ventajas que presentan estos dispositivos son su simplicidad y su bajo coste. En cambio, la principal desventaja es la necesidad de un periodo

de muestreo elevado, normalmente meses, obteniéndose únicamente valores medios de los contaminantes.

Estos equipos suelen emplearse en puntos fijos y en estudios específicos para conocer la exposición de las personas a ciertos tipos de contaminantes, como pueden ser el NO_2 , SO_2 , NH_3 , O_3 y VOCs.

(b) Muestreadores Activos

La característica principal de estos dispositivos es que bombean aire a través del medio de colección, aumentando así el volumen de aire muestreado, y por lo tanto, la sensibilidad del método. Estos equipos están constituidos por una entrada para la muestra, una bomba, un sistema de medición del flujo y un sistema de colección de la muestra, ya sea para partículas y/o especies gaseosas.

La ventaja de estos equipos es que son muy fiables, sin embargo, son costosos y más complejos que los muestreadores pasivos. Se han empleado para la medición de SO_2 , NO_2 , O_3 y partículas. En la Tabla 10 se presenta una clasificación de los diferentes captadores activos:

Tabla 10: Clasificación de muestreadores activos.

Compuestos muestreados	Captador empleado
Partículas	▪ Alto volumen ▪ Medio volumen ▪ Material sedimentable
Partículas y Gases	▪ Bajo volumen
VOCs	▪ Trampas ▪ Canister

(c) Analizadores automáticos

Estos dispositivos son empleados cuando se necesita una medida rápida de un contaminante, que no puede ser conseguida con los muestreadores pasivos y activos.

Son equipos selectivos, capaces de medir un solo contaminante. Recogen la muestra y la analizan en tiempo real, basando su funcionamiento en la medida de ciertas propiedades físicas o químicas, normalmente la

absorción o emisión de radiación con una longitud de onda determinada, específica para cada contaminante.

La gran ventaja de estos equipos es la rapidez. Como desventajas, la poca información que suministran, únicamente para un contaminante, y su elevado coste, ya que necesitan un mantenimiento más exhaustivo que los muestreadores activos y pasivos.

Estos dispositivos se han empleado para la medida de diferentes contaminantes atmosféricos tales como el SO₂, el NO_x, el CO, el O₃, los hidrocarburos o las partículas en suspensión.

(d) Sensores remotos

Estos equipos se caracterizan por realizar mediciones a lo largo de una trayectoria. Constan de dos partes principales: un emisor de radiaciones y un receptor de éstas. Estas unidades están separadas por una distancia que puede oscilar entre los 200 metros y varios kilómetros.

El emisor es capaz de emitir una radiación a diferentes longitudes de onda. Esta radiación incide sobre las partículas que se encuentran a lo largo de la trayectoria, siendo absorbida por los contaminantes presentes, para finalmente, registrarse en el receptor.

Los sensores remotos más empleados son el RADAR, el LIDAR, y el SODAR. Estos dispositivos han sido empleados en zonas donde los contaminantes están cercanos a su fuente de emisión, como puede ser los contaminantes presentes en el penacho de una chimenea, o para mediciones de O₃ troposférico y estratosférico.

Los problemas que presentan estos dispositivos es que son muy costosos y complejos, requiriendo etapas muy precisas de calibración, control de calidad y validación de datos.

(e) Bioindicadores.

Dentro de esta categoría se pueden clasificar: el empleo de plantas cuya superficie puede actuar como receptor de contaminantes atmosféricos y plantas que son capaces de acumular contaminantes en sus tejidos. De este

modo, podemos estimar los efectos que provocan los contaminantes atmosféricos en éstas.

1.3.1.2. Toma de muestras de partículas

En función de las características físico-químicas de las especies a estudiar se seleccionará un método de muestreo adecuado.

La fracción orgánica del aerosol atmosférico está constituida por un número elevado de compuestos, con un amplio rango de pesos moleculares y presiones de vapor. La distribución de estos compuestos entre la fase de vapor y la fracción particulada depende de varios factores, entre los que destacan ^(99, 100):

- Presión de vapor del compuesto.
- Área superficial de las partículas.
- Temperatura atmosférica.
- Afinidad de los compuestos orgánicos por la matriz de las partículas.
- Estado físico del compuesto en su emisión.
- Reactividad de los compuestos.

En función de las anteriores características, los compuestos orgánicos pueden estar presentes tanto en la fracción particulada, como en la fase gaseosa, o incluso en el caso de los compuestos semi-volátiles en ambas, por lo que pueden emplearse varias técnicas de muestreo para el análisis de compuestos orgánicos. De forma general, el muestreo de partículas es más complejo que el muestreo de gases, debido a que son necesarias un mayor número de etapas: captación de la muestra, distribución por tamaños, cuantificación de la masa y estudio de la composición química.

Por otro lado, estimar la concentración exacta de material particulado presente en el aerosol atmosférico es muy laborioso, debido a que es necesario minimizar las interacciones que produce la fase gaseosa y considerar la presencia de compuestos orgánicos semi-volátiles y/o condensables. Así, los errores producidos durante el muestreo de material particulado pueden tener dos orígenes ⁽⁹⁹⁾:

1. Volatilización de los compuestos orgánicos asociados a la fase particulada, denominado "Blow off".
2. Adsorción de compuestos orgánicos presentes en la fase gaseosa durante y/o después del muestreo.

Estos fenómenos de adsorción y volatilización son inherentes al proceso de muestreo de partículas atmosféricas, así que ante la imposibilidad de eliminarlos completamente, todos los dispositivos de muestreo de partículas intentan minimizarlos.

Los métodos de captación de partículas se fundamentan en aprovechar la mayor densidad de las partículas en comparación con el aire que las suspende. Existen varios sistemas de captación de partículas, entre los que podemos citar ^(100, 101):

- Sistemas de sedimentación: se recoge la fracción gruesa del aerosol, es decir, las partículas con diámetros mayores, mediante la acción de la gravedad. Estas partículas gruesas suelen tener origen biogénico, como el aerosol marino, la resuspensión de partículas del suelo o las producidas mediante procesos mecánicos.
- Sistemas de precipitación: se emplean largos periodos de tiempo para obtener una muestra representativa de partículas. Presentan el inconveniente de alterar la composición de la fracción orgánica, si se aplica algún tipo de gradiente térmico o electrostático.
- Sistemas de filtración: se hace pasar una corriente de aire a través de un filtro, donde se produce la captación del material particulado por diferentes mecanismos físicos: impactación, intercepción, atracción electrostática y sedimentación.

Entre todos los sistemas mencionados anteriormente, el más empleado para el muestreo de partículas es el sistema de filtración, debido en gran parte, a la posibilidad de emplear filtros para realizar un análisis gravimétrico y posteriormente un análisis químico. Estos dispositivos se clasifican en función del caudal de aire que pasa a través de ellos. En la Tabla 11 se presentan algunas de las características de estos captadores.

Tabla 11: Propiedades de los captadores de alto, medio y bajo volumen.

Captador	Caudal	Límite de detección	Usos
Alto volumen	$> 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	$1 - 5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$	$0.1 - 100 \text{ } \mu\text{g \& TSP}$
Medio volumen	$0,5 - 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	$10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$	No apropiado para TSP
Bajo volumen	$2 \text{ m}^3 / 24 \text{ h}$	$50 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$	Partículas y gases

Captador de bajo volumen

Este captador se emplea para el muestreo simultáneo de material particulado en suspensión y sustancias gaseosas. Está formado por:

- Filtro para la retención de partículas.
- Borbotador para recoger el gas.
- Contador del gas.
- Bomba de succión.

Para trabajar con este tipo de captadores, es necesario elegir el filtro y la solución que absorberá los gases en el borbotador, en función de los contaminantes que se vayan a estudiar. Se conecta la bomba, capaz de aspirar entre 2 y 4 m^3 en 24 h, se anota la lectura del contador de gas y se deja funcionando hasta obtener la cantidad de muestra seleccionada.

Captador de medio volumen

Su funcionamiento es similar al anterior, únicamente cambia el caudal de aire que pasa a través del captador, siendo cercano a $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Captador de alto volumen

Los captadores de alto volumen se emplean para la determinación gravimétrica de partículas en suspensión. En función del cabezal escogido, estos captadores pueden recoger TSP, partículas con diámetros inferiores a un diámetro determinado, normalmente PM10, PM2.5 y PM1, o bien, recoger todas las partículas pero distribuidas en función del tamaño, mediante los impactadores de cascada.

Estos captadores de alto volumen están formados por un soporte para el filtro, un sistema de aspiración y un controlador del flujo. El soporte del filtro suele tener forma de tejado, con el fin de proteger éste de la acción del

viento y la lluvia. El sistema de aspiración es capaz de producir un caudal constante entre 20 y 100 m³·h⁻¹.

El funcionamiento de estos cabezales se basa en dirigir el aire que penetra en el captador a una zona de fraccionamiento, que consta de nueve boquillas o toberas de aceleración. Las partículas de tamaño superior al seleccionado (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) impactan en la plancha inferior, mientras que las de menor tamaño siguen en suspensión, canalizándose a través de otros 16 tubos y pasan a depositarse en un filtro. El diseño de las boquillas es determinante a la hora de discriminar las partículas por su tamaño, ya que la velocidad del fluido será función del diámetro y número de éstas. En la Figura 12 se representa el esquema de un cabezal para recoger muestras de PM_{2.5}.

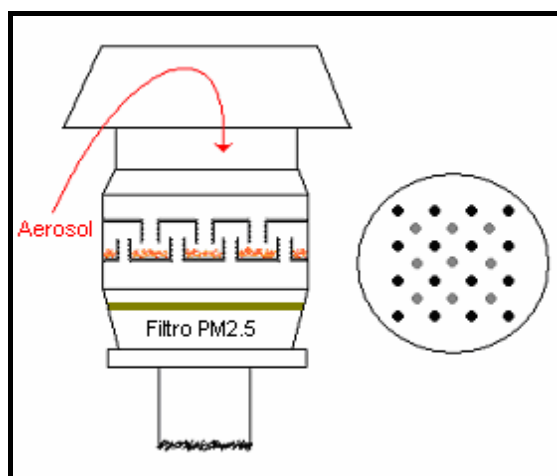


Figura 12: Estructura del cabezal para muestrear la fracción PM_{2.5}.

1.3.1.2.1. Captador de alto volumen MCV para muestreo de PM_{2.5}

Este captador de alto volumen es empleado para la determinación de material particulado en suspensión e inmisión, pudiéndose seleccionar la fracción muestreada con la instalación de distintos cabezales portafiltros.



Figura 13: Captador MCV y cabezal digitel para recoger la fracción PM2.5.

El captador (Figura 13) está formado por un sistema de aspiración con bomba centrífuga, un portafiltros para filtros de 15 cm de diámetro, un sistema de medida y regulación del caudal comprendido entre $20 - 80 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ controlado por un microprocesador. Este dispositivo es capaz de compensar automáticamente el caudal programado al producirse variaciones de temperatura, humedad o colmatación de los filtros.

1.3.1.2.2. Filtros

Los filtros son los dispositivos de captación de material particulado más empleados para el muestreo del aerosol atmosférico ^(99, 100, 102). Entre las ventajas que presentan, pueden citarse su bajo coste, la facilidad de su empleo, la capacidad de admitir un volumen de aire muestreado muy elevado, la capacidad de operar en un amplio intervalo de temperatura y humedad, y por último, la gran variedad de tamaños y tipos de filtros que existen en la actualidad. Sin embargo, entre las desventajas más reseñables, está la necesidad de cambiarlos después de cada muestreo y las posibles alteraciones, tanto físicas como químicas, que pueden sufrir las partículas retenidas en la superficie del filtro.

Los filtros de fibra de vidrio están constituidos por un entrecruzamiento de fibras de vidrio, sin tener un diámetro de poro definido. Pueden ser empleados a elevada temperatura, por lo que pueden ser descontaminados antes de emplearlos en el muestreo. Estos filtros son frágiles, presentando un espesor comprendido entre $125 - 890 \text{ } \mu\text{m}$. Comercialmente existen en diferentes tamaños.

Los filtros de fibra de cuarzo están formados por un estrecho entrecruzamiento de fibras de cuarzo. Actualmente, son los más empleados en el análisis de material particulado, debido a que han sido los filtros elegidos en los métodos de referencia para el análisis de PM_{2.5} y PM₁₀. Estos filtros no tienen el problema de blancos elevados, como los de fibra de vidrio y pueden emplearse a temperaturas elevadas. Los filtros de fibra de cuarzo suelen calcinarse antes de usarlos, con el fin de eliminar posibles impurezas que influyan en el posterior análisis de especies orgánicas. Como contrapartida, estos filtros son muy delicados, son caros y tienen el problema de adsorber especies gaseosas, por lo que suelen dar valores de material particulado retenido mayor que otros tipos de filtros.

Hitzenberger y colaboradores ⁽¹⁰³⁾ ponen de relieve las diferencias obtenidas en la masa de aerosol atmosférico, al emplearse varios captadores de partículas con diferentes tipos de filtros e impactadores de partículas.

1.3.2. Tratamiento de la muestra

El número de compuestos que forman parte de la fracción orgánica del aerosol atmosférico es muy elevado, presentándose la gran mayoría en concentraciones a nivel de traza. Esta característica es común a todos los análisis medioambientales, donde los compuestos de interés suelen encontrarse muy diluidos y en mezclas complejas.

La mayoría de métodos de análisis requieren que los compuestos a analizar se presenten en matrices sencillas, con concentraciones suficientemente elevadas, y normalmente en disolución. Por esta razón, es necesario introducir una etapa de preparación de muestra, entre el muestreo y el análisis propiamente dicho. Esta preparación de muestra puede realizarse en una o varias etapas, pero siempre con la misma finalidad; conseguir la concentración de la muestra y la eliminación de la mayoría de interferencias, con el fin de obtener los compuestos de interés, en una matriz adecuada para la etapa de análisis.

En el estudio de muestras medioambientales, esta etapa incluye métodos de extracción, de concentración y de purificación o “*clean up*”.

1.3.2.1. Procedimiento de extracción

Los métodos de extracción tienen como finalidad la separación de los analitos de interés de la matriz a la que están asociados.

Para el caso de la fracción orgánica del aerosol atmosférico, los compuestos de interés están formando parte de la fracción particulada, es decir, se encuentran en estado sólido. Por lo tanto, la etapa de extracción tendrá como finalidades:

- Disolución completa de los analitos de interés.
- Concentración de éstos.
- Eliminación de interferencias.

Entre todos los métodos de extracción, para los compuestos orgánicos presentes en la fracción particulada del aerosol atmosférico, los más utilizados son: Soxhlet, baño de ultrasonidos, microondas y la extracción acelerada con disolventes (ASE). Todos emplean diferentes tipos de disolventes orgánicos o mezclas de ellos, con el fin de realizar la extracción cualitativa de los compuestos de interés.

Soxhlet

La extracción Soxhlet es una de las técnicas de extracción más empleadas hasta la fecha.

Los primeros trabajos que estudiaron la fracción orgánica del aerosol atmosférico, emplearon este procedimiento de extracción debido a su efectividad para extraer una amplia gama de compuestos. Se realizaban extracciones muy exhaustivas (24 horas) con diferentes tipos de disolventes, en función de los compuestos que se quisiesen analizar, principalmente especies apolares como los hidrocarburos alifáticos y los PAHs. Por ello, y a pesar de las desventajas que presenta la extracción Soxhlet, como la baja recuperación de compuestos grasos polares, la duración de la extracción, o el volumen de disolvente orgánico necesario, la extracción Soxhlet es considerada la técnica estándar para la extracción de material particulado presente en la atmósfera.

No obstante, la aparición de nuevos procedimientos de extracción más rápidos, selectivos y que emplean menos cantidad de disolventes, ha hecho que durante la última década, se hayan publicado algunos trabajos que han comparado, en muestras de material particulado, la extracción Soxhlet con otras técnicas como la ASE, la SFE o el ultrasonidos ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁸⁾. A pesar de los buenos resultados obtenidos para la ASE y la SFE en estos trabajos, estas técnicas son caras, por lo que se mantienen el Soxhlet y el ultrasonidos como las técnicas más empleadas para el análisis de la fracción orgánica del aerosol atmosférico.

Ultrasonidos

Para realizar este tipo de extracción se emplea un baño de ultrasonidos. Este baño consta de un elemento, llamado primario, que está en contacto con el medio, normalmente un líquido, y que transformará la señal eléctrica en una onda ultrasónica.

El principal efecto físico que producen los ultrasonidos, es la denominada cavitación. Las ondas de ultrasonidos provocan variaciones de presión, llegando a pasar parte del líquido a estado gaseoso, generándose bolsas de vapor (cavidades). Estas burbujas viajan hacia las zonas de mayor presión y chocan entre sí, generándose enormes aumentos de presión y de temperatura, que favorecen la completa disolución de los compuestos orgánicos asociados al material particulado del aerosol atmosférico.

Microondas

El uso de la radiación de microondas es un procedimiento que se aplica habitualmente en la extracción de compuestos orgánicos de muestras sólidas. Las ventajas que presenta la extracción asistida con microondas son:

- Disminución del tiempo de extracción, comparado con otras técnicas.
- Menor gasto de disolventes.
- Mejor eficiencia de recuperación.
- Versatilidad, es capaz de trabajar con cualquier tipo de disolventes, tanto polares como apolares.
- Alta reproducibilidad.

Estas características han hecho que principalmente se haya empleado en análisis de especiación. No obstante, debido al potencial de esta técnica, su uso puede ampliarse a otros campos de la química analítica, como puede ser la caracterización del aerosol atmosférico.

Extracción Acelerada con Disolventes

La extracción acelerada con disolventes, cuyo acrónimo en inglés es ASE, es una técnica de extracción en la que un disolvente, a elevada presión y temperatura, se emplea como medio extractante. De este modo, se consiguen extracciones más rápidas y con menor gasto de disolventes que otras técnicas clásicas de extracción, como el Soxhlet, de ahí que el ASE la esté sustituyendo en algunos métodos oficiales de análisis.

La eficiencia de esta extracción dependerá de la temperatura, la presión del disolvente y de la matriz de la muestra. Todos estos parámetros hacen que la optimización de este procedimiento no sea trivial ⁽¹⁰⁹⁾.

En la Tabla 12 están recogidos algunos procedimientos de extracción empleados, por diferentes autores, para el análisis de compuestos orgánicos presentes en la fracción particulada del aerosol atmosférico.

Tabla 12: Procedimientos de extracción empleados en el análisis del aerosol atmosférico.

Técnica	Procedimiento de extracción	Compuestos	Referencia
Soxhlet	DCM/ACN 24 h.	Alcoholes, ácidos	3
Soxhlet	DCM/MeOH (4:1) 20 h.	Alcanos, PAHs, alcoholes, cetonas, ácidos	4, 5, 22
Soxhlet	40 mL DCM/Acetona (3:1) 16 h.	Alcanos, PAHs, N-PAHs, OH-PAHs, ácidos	9, 10
Soxhlet	DCM/MeOH (4:1) 20 h.	Alcanos, PAHs	11
Soxhlet	DCM/MeOH (4:1) 20 h.	Alcanos, PAHs, ácidos	12
Ultrasonidos	2 x 60 mL Acetona/Hexano 15 min.	PAHs, alcoholes, cetonas ácidos	35
Ultrasonidos	3 x 100 mL DCM 15 min.	Alcanos, PAHs, ácidos	44, 53
Soxhlet	(I) DCM 24 horas (II) MeOH 24 horas	Alcanos, PAHs, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos	45
Ultrasonidos	(I) DCM 3 x 20 min. (II) MeOH 2 x 20 min.	Alcanos, PAHs, ácidos	48,50
ASE	DCM/MeOH (3:1) 40 °C, 1500 psi	Alcanos, PAHs, ácidos, ésteres, cetonas	47
Soxhlet	250 mL DCM/Acetona (1:1) 4 h	Alcanos, PAHs, ácidos	49
Ultrasonidos	3 x 100 mL DCM	Alcanos, PAHs, ácidos	51
Soxhlet	DCM/MeOH 22 h.	Alcanos, ácidos, cetonas, alcoholes, aldehídos	52
Soxhlet	DCM/MeOH (4:1) 20 h.	Alcanos, PAHs, aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos	88
Soxhlet	DCM/MeOH (4:1) 20 h.	Alcanos, aldehídos, alcoholes, ácidos	89
Ultrasonidos	(I) 2 x 30 mL Hexano (II) 3 x 30 mL benceno:isopropanol 2:1	Alcoholes, ácidos	90
ASE	DCM/MeOH (3:1) 40 °C, 1500 psi	Ácidos	92, 93
ASE	Hexano/Acetona (2:1) 11 min. 120 °C 14 MPa	PAHs	110
Ultrasonidos	ACN	PAHs	111
Ultrasonidos	3 x 150 mL DCM 15 min.	PAHs	112
Ultrasonidos	3 x 20 mL DCM 30 min.	Alcanos, Ftalatos, ácidos	113
Ultrasonidos	2 x 400 mL DCM 15 min.	Alcanos, PAHs	114

1.3.2.2. Procedimientos de fraccionamiento y "clean up"

Los extractos orgánicos deben someterse a un proceso de purificación y fraccionamiento, con el fin de facilitar el posterior análisis mediante técnicas cromatográficas.

El método más empleado en el estudio de la fracción orgánica del aerosol atmosférico, es la cromatografía en columna. Se han utilizado varios adsorbentes diferentes, siendo los más empleados la gel de sílice y la alúmina. En cuanto a los eluyentes empleados, cada autor los seleccionará en función de los analitos de interés. De forma general, se hace pasar una serie de eluyentes de polaridad creciente, con el fin de obtener un número variable de fracciones.

Los trabajos que han optimizado la separación, en tres o más fracciones, de los compuestos orgánicos asociados al material particulado, son escasos ^(4, 22, 83, 89, 90).

1.3.3. Análisis de la muestra

La fracción particulada del aerosol atmosférico está formada por cientos de compuestos orgánicos con propiedades muy diversas, de ahí que la caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico sea muy compleja.

La identificación y cuantificación de compuestos orgánicos en una matriz compleja, como es el caso del aerosol atmosférico, implica necesariamente el empleo de columnas cromatográficas capilares y espectrometría de masas, como se ha podido evidenciar en la mayoría de los trabajos que estudian la fracción orgánica del aerosol atmosférico.

En la fracción orgánica se han identificado componentes muy apolares, como es el caso de los hidrocarburos alifáticos, y compuestos polares como en el caso de ácidos policarboxílicos. El análisis directo, mediante técnicas cromatográficas, de todos los componentes de la fracción orgánica sería inviable, por lo que es necesario el empleo de técnicas de derivatización para transformar los compuestos más polares en compuestos apolares.

El empleo de la espectrometría de masas es fundamental para caracterizar la fracción orgánica. Esta herramienta de detección posee una capacidad de identificación muy potente, siendo indispensable para identificar las series homólogas de compuestos orgánicos y discernir entre familias de compuestos con propiedades muy similares.

El acoplamiento entre la espectrometría de masas y la cromatografía de gases, es más fácil de obtener que entre la cromatografía de líquidos y la espectrometría de masas. Desde un principio, la GC/MS ha estado más extendida en los laboratorios, así que los trabajos que estudian la fracción orgánica del aerosol atmosférico la han empleado mayoritariamente. La posibilidad de emplear HPLC/MS evitaría algunas etapas de derivatización y simplificaría el método de análisis, pero hasta la fecha ha sido poco empleada. Únicamente algunos trabajos, como los publicados por Warnke en 2006 y por Librando en 2005 ^(115, 116), han empleado esta técnica para el análisis del aerosol atmosférico.

1.3.3.1. Técnicas de derivatización

La derivatización consiste en modificar, mediante reacción química, la estructura de un compuesto con el fin de aumentar su volatilidad, ya que esta es la única condición necesaria para analizar analitos mediante cromatografía de gases. Las reacciones de derivatización se han empleado durante años, siendo, actualmente, reacciones muy específicas.

Las reacciones de derivatización pueden ser clasificadas en tres grupos diferentes: reacciones de silanización, alquilación y acilación. En la Tabla 13 se presentan las ventajas y las desventajas de cada reacción.

Tabla 13: Ventajas y desventajas de los reactivos de derivatización.

Tipo de reacción	Ejemplos de reactivos	Ventajas	Desventajas
Silanización	BSA BSTFA TMCS	(I) Amplio rango de compuestos derivatizados (II) Muchos reactivos disponibles (III) Fácil de emplear	(I) Sensibilidad a la humedad (II) Empleo de disolventes apróticos
Alquilación	BF ₃ /MeOH Diazometano	(I) Muchos reactivos disponibles (II) Condiciones de reacción ácidas y básicas (III) Reacción en medio acuoso (IV) Productos estables	(I) Solo para aminas e hidroxilos ácidos (II) Condiciones de reacción extremas (III) Reactivos tóxicos
Acilación	MBTFA PFPOH	(I) Derivados estables (II) Incrementan la sensibilidad	(I) Derivados difíciles de preparar (II) Eliminación de co-productos de reacción (III) Sensibilidad a la humedad (IV) Reactivos peligrosos

Las reacciones de silanización son el procedimiento de derivatización más empleado para el análisis por cromatografía de gases. En este tipo de reacciones, el hidrógeno activo de alcoholes y ácidos es sustituido por un grupo trimetilsilil, obteniendo un trimetilsilil derivado, que en comparación con el compuesto de partida es menos polar, más volátil y más estable térmicamente. El esquema de la reacción de silanización se representa en la Figura 14:

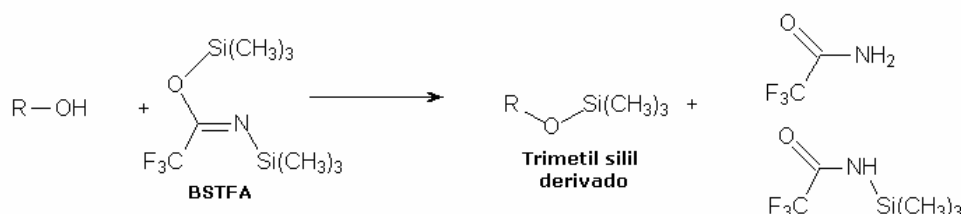


Figura 14: Esquema de la reacción de silanización.

Las reacciones de alquilación reducen la polaridad de las moléculas, mediante la introducción de un grupo alquilo en lugar de un H activo, normalmente de ácidos y fenoles. Este procedimiento se ha empleado para derivatizar ácidos carboxílicos, transformándolos en sus correspondientes ésteres, y por lo tanto, en especies más volátiles y estables.

Algunos ejemplos de agentes derivatizantes son el diazometano y el BF₃ disuelto en MeOH o BuOH. El diazometano ha sido muy empleado en el

análisis del aerosol atmosférico, pero está en desuso por su elevada toxicidad. En la Figura 15 se presenta la reacción con diazometano:

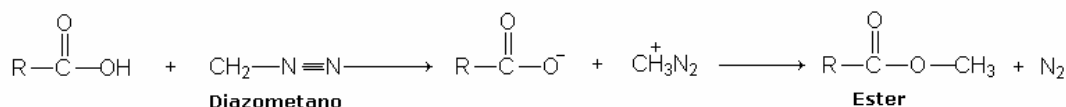


Figura 15: Esquema de la reacción de alquilación.

Para el caso de las reacciones de acilación, se reduce la polaridad de los grupos alcoholes y amino por la adición de halógenos. Este tipo de derivatización es muy adecuada cuando se emplean detectores de captura electrónica. En el caso del análisis del aerosol atmosférico no suele utilizarse este tipo de derivatización, debido a que normalmente es la espectrometría de masas el método de detección más usado.

En la Tabla 14 se clasifican los trabajos que han estudiado el aerosol atmosférico en función de la reacción de derivatización. De todos los reactivos de silanización disponibles comercialmente, el más empleado para el estudio del aerosol atmosférico es el BSTFA. Otros agentes derivatizantes usados en el análisis del aerosol atmosférico son el diazometano y el BF₃ en MeOH/BuOH.

Tabla 14: Categorización de los trabajos publicados en función del reactivo derivatizante.

Agente derivatizante	Compuestos derivatizados	Referencias
BF ₃ /MeOH (BuOH)	Ácidos, Alcoholes, Aldehídos, Cetonas	9, 10, 22, 44, 48, 50-53, 56, 60, 76, 91
BSTFA	Alcoholes, Ácidos	4, 5, 12, 22, 45, 50-52, 55, 58, 61, 83, 88-90
Diazometano	Ácidos	4, 5, 12, 45, 49, 58, 60-62, 83, 88, 90

Las condiciones de reacción empleadas por cada autor varían ligeramente. Para el caso de la reacción con BF₃, se añaden disoluciones en MeOH al 10 % ó 14 %, y se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de 100 °C ⁽⁹¹⁾. Los trabajos que han empleado BSTFA, han variado la temperatura y tiempo de la reacción: la mezcla de reacción se mantiene calentando a 60 °C durante 2 horas⁽⁹⁰⁾, a 70 °C durante 3 horas⁽⁵⁵⁾

ó a 80 °C durante 1 hora. Algunos autores emplean un 1 % de TMCS como catalizador de la reacción. Por último, todos los autores generan el diazometano, inmediatamente antes de emplearlo en la esterificación de los ácidos carboxílicos.

1.3.3.2. Técnicas cromatográficas

1.3.3.2.1. Cromatografía de gases capilar

La cromatografía es un método físico de separación, en el que los componentes de una mezcla se separan en función de su afinidad por la fase estacionaria (sólida o líquida), siendo la fase móvil (gas) la que los transporta. Por tanto, la cromatografía necesita el acoplamiento de un detector para poder realizar un análisis cualitativo y cuantitativo.

El esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas está representado en la Figura 16. Las partes principales son: un sistema de inyección, una cámara termostatzada en la que se encuentra la columna cromatográfica, una interfase y el detector de espectrometría de masas.

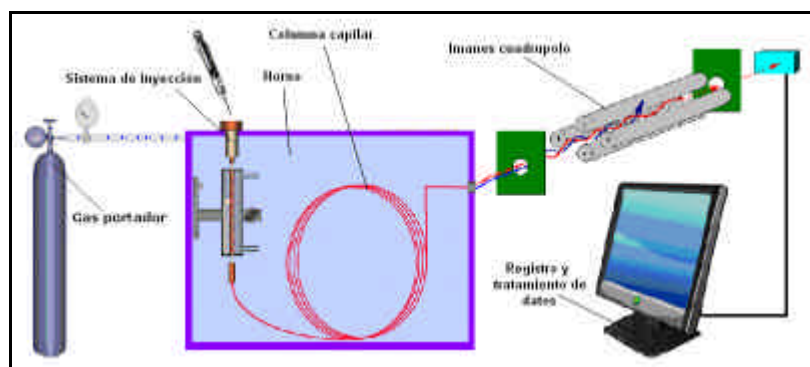


Figura 16: Esquema del GC/MS.

La elección de un sistema de inyección dependerá básicamente del tipo de columna empleada, del detector y de las características de la muestra. El sistema de inyección más empleado para las columnas capilares es el inyector split/splitless. En el modo sin división de flujo (splitless), la muestra es inyectada en una cámara precalentada, donde se evapora, consiguiéndose inyectar entre el 80 y el 95 % de la muestra, al mantener la válvula "split" cerrada durante un periodo de tiempo, normalmente 1 minuto. Otro inyector muy empleado es el inyector de temperatura programada

(PTV). Éste, puede trabajar tanto en modalidad "spilt" o "splitless", pero con la ventaja de inyectar la muestra a menor temperatura y calentarla según un programa de temperatura seleccionado. De este modo, se evitan problemas de discriminación. La inyección splitless, con o sin temperatura programada, genera una banda muy ancha, por lo que es necesario el empleo de técnicas de enfoque. Se consigue manteniendo la columna a una temperatura por debajo del punto de ebullición de los solutos durante el tiempo del splitless.

En el caso de estudiar los PAHs, uno de los inyectores más empleados es la inyección "on-column". En esta inyección, la muestra pasa directamente desde la jeringa a la columna, permaneciendo la porción de la columna que recibe la muestra relativamente fría durante la inyección.

La columna capilar se encuentra alojada dentro de una cámara termostatzada, con el fin de poder controlar la temperatura y por lo tanto, la separación cromatográfica. Estas columnas son tubos capilares abiertos de 25-60 metros de longitud, de vidrio o sílice fundida, en cuyas paredes se fija una película de fase estacionaria. Como fase móvil se emplean gases inertes, principalmente He, H₂ y N₂, que recorren la columna a presión o flujo constante.

La cromatografía de gases, con columnas capilares y utilizando gradientes de temperatura, es la técnica de separación más empleada en el estudio de los aerosoles atmosféricos ^(14-17, 54-62).

Algunos autores han citado que la derivatización con BSTFA puede generar picos cromatográficos más anchos o con mayor cola ^(3, 116). Sin embargo, este inconveniente es asumido en todos los estudios sobre el aerosol atmosférico, donde la derivatización es imprescindible, debido a la necesidad de aumentar la volatilidad de las especies más polares.

1.3.3.2.2. Espectrometría de masas

El análisis cromatográfico de la fracción orgánica del aerosol atmosférico emplea, normalmente, la espectrometría de masas como método de detección. Son pocos los trabajos que han empleado otro detector, como el FID ^(43, 54), aunque algunos lo han utilizado conjuntamente con el MS; el

FID para realizar el análisis cuantitativo y el MS para el análisis cualitativo ^(27, 47, 59, 83, 92, 93).

La espectrometría de masas se fundamenta en excitar las moléculas para producir su ionización y posterior fragmentación. En el modo de impacto electrónico, las moléculas son bombardeadas con un haz de electrones de alta energía, normalmente establecido en 70 eV, capaz de excitar la molécula y generar la pérdida de un electrón. Como consecuencia, se formará un catión radical que irá fragmentándose. Mediante aplicación de un campo magnético, los iones generados irán separándose en función de la relación masa/carga.

La espectrometría de masas permite trabajar con dos modos de análisis. La detección en modo SCAN es capaz de detectar la totalidad de los iones generados, caracterizándose por una baja sensibilidad, debido a que la cantidad de iones que llegan al detector es muy pequeña. En modo SIM se seleccionan los iones de interés, que serán los únicos monitorizados, por lo que se aumenta la sensibilidad y selectividad del detector. Para la aplicación de este tipo de detección es necesario conocer la naturaleza de la muestra a analizar.

El poder de identificación de la espectrometría de masas se debe a que cada molécula es fragmentada de una forma particular, generándose iones característicos que ayudarán a clasificarlas en familias de compuestos. Otra ventaja de la espectrometría de masas es la capacidad para elucidar el peso molecular de cada especie, mediante el estudio del ion molecular, que se define como el ion que se forma al perder la molécula un solo e^- .

El espectro de masas de los alcanos está caracterizado por la pérdida secuencial de grupos alquilo. Los iones más intensos serán m/z 15, (pérdida de CH_3), 29 (pérdida de CH_3-CH_2), 43 (pérdida de $CH_3-CH_2-CH_2$) y así sucesivamente, apareciendo iones cada 14 uma. Para el caso del aerosol atmosférico, se caracterizan los iones con m/z de 57, 71 y 85, que se corresponden con las pérdidas de butilo, pentilo y hexilo.

En el caso de los compuestos derivatizados con BSTFA, todos los compuestos que contienen grupos $-OH$ y $-COOH$, han sustituido el H activo

por un grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, generando un aumento del peso molecular de la molécula de 72 uma.

El espectro de masas, con ionización mediante impacto electrónico, de estos TMS derivados genera unos iones característicos que permitirán identificar los grupos funcionales iniciales de cada molécula. En la Tabla 15 se presentan los fragmentos más característicos de estos compuestos ^(3, 89, 98, 113, 117).

Tabla 15: Fragmentos característicos obtenidos en la derivatización con BSTFA.

Ión (m/z)	Fragmento identificado	Grupo funcional
73	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	-COOH / -OH
75	$[\text{HO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$	-COOH / -OH
117	$[\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	Ac. Monocarboxílicos
147	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	Difuncionales
M-15	Pérdida CH_3	-COOH / -OH
M-89	Pérdida $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	-COOH / -OH

Los espectros de masas de impacto electrónico de los TMS de ácidos y alcoholes, presentan un ion molecular con una intensidad muy baja, que normalmente no supera el 6 %. Esto hace que la determinación del peso molecular sea complicada y deba realizarse estudiando otros fragmentos. Los espectros de masas de estos compuestos presentan, como iones más intensos, las pérdidas de metilo (M-15) y de $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (M-89), siendo los iones dominantes del espectro de masas y los que proporcionarán la información necesaria para elucidar el peso molecular de cada compuesto.

1.3.3.2.3. HPLC

El equipamiento básico de un dispositivo de HPLC consta de un sistema de bombeo de la fase móvil, un sistema de inyección, una columna cromatográfica y el detector. Estos dispositivos se caracterizan por emplear columnas cromatográficas más pequeñas, tanto en longitud como en diámetro, con empaquetamientos de partículas más pequeñas. Así las columnas capilares que emplean los dispositivos de HPLC aumentan la eficacia de separación. Sin embargo, la necesidad de inyectar menores

volúmenes de muestra genera una menor sensibilidad, que se evita con el empleo de técnicas de focalización.

Para el análisis de PAHs presentes en el aerosol atmosférico se ha trabajado en modo de fase inversa, lo que implica que la fase estacionaria es más apolar que la fase móvil. De este modo, los compuestos más polares se eluyen en primer lugar. En el caso de los PAHs, los congéneres de menor peso molecular.

A diferencia de la GC, la temperatura no es una variable crítica en el HPLC, por lo que la forma de optimizar la separación cromatográfica consiste en trabajar con gradientes de composición de la fase móvil. Para el análisis de PAHs se ha trabajado con columnas de C₁₈, y como fase móvil se emplea acetonitrilo y agua.

El detector empleado en el análisis de PAHs, ha sido el detector de fluorescencia, gracias a la mayor selectividad que presenta con respecto al detector de UV.

1.4. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS APLICADOS AL ANÁLISIS DE DATOS MEDIOAMBIENTALES

En 1975 la Internacional Chemometrics Society (ICS) definió la quimiometría como *la disciplina química que utiliza métodos matemáticos y estadísticos para diseñar o seleccionar procedimientos de medida y experimentos óptimos, y para proporcionar la máxima información química mediante el análisis de datos químicos*.

En la actualidad, los estudios medioambientales generan un volumen de datos numéricos elevadísimo. Su estudio requiere, en primer lugar, métodos de cálculo que permitan extraer la información de interés, y en segundo lugar, disponer de la potencia de cálculo necesaria para aplicarlos. Afortunadamente, en los últimos años, estos dos requisitos han sido solventados y son asequibles para la mayoría de los laboratorios de análisis medioambiental.

El desarrollo de los métodos quimiométricos está reservado para matemáticos y estadísticos. A pesar de ello, los químicos analíticos han empleado los métodos quimiométricos con facilidad, existiendo cada vez, un mayor conocimiento de éstos.

Dentro de la química analítica, la regresión y correlación entre variables, es sin duda, el procedimiento quimiométrico más empleado. En menor medida son utilizados los métodos de análisis multivariante, aunque en los últimos años sus aplicaciones están aumentando considerablemente.

1.4.1. Regresión y correlación

El análisis de correlación permite estudiar la relación de dependencia que existe entre 2 variables aleatorias. En el caso más simple de correlación lineal, se puede expresar la relación de dependencia mediante el siguiente modelo matemático:

$$Y = f(X_1) + K \quad \textbf{(Ecuación 11)}$$

El análisis de regresión tiene como objetivo, el estudio de la relación de dependencia entre una variable (llamada dependiente) y otra (llamada

independiente) mediante un modelo matemático. Este modelo define la forma de dependencia entre las variables y contiene un número de parámetros desconocidos. La utilización de esta técnica permite:

- a) Predecir el valor de la variable dependiente en función de la otra.
- b) Obtener una descripción de la relación entre las variables.

La primera opción, es la metodología que se emplea a la hora de realizar una recta de calibrado. En ella, se relaciona la señal analítica que produce una concentración de analito en un determinado equipo. De este modo, se obtiene una recta de calibrado y se podrá predecir la concentración de una muestra que proporciona una señal analítica en el mismo dispositivo y en las mismas condiciones.

El modelo matemático más sencillo es el modelo lineal de primer orden, que viene expresado por la siguiente ecuación:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon \quad \textbf{(Ecuación 12)}$$

Donde Y es la variable aleatoria y X es la variable no aleatoria. Dentro de la ecuación ε representa la parte aleatoria y $\beta_0 + \beta_1 X$ la parte determinista.

Para el tratamiento de un conjunto de n datos (X e Y) mediante regresión lineal simple se obtiene, en primer lugar, el diagrama de dispersión y se calcula el coeficiente muestral para ver el grado de intensidad de la relación. La intensidad de una relación lineal entre dos variables cuantitativas, se mide mediante el coeficiente de correlación simple.

Los estimadores β_0 y β_1 se obtienen mediante el procedimiento de mínimos cuadrados. Así, para un valor X_i se obtiene $\hat{Y}_i = \beta_0 + \beta_1 X_i$ que representa la mejor estimación de un simple valor de Y correspondiente a $X_i = X$.

La regresión por mínimos cuadrados parte de unas suposiciones que no siempre son verdaderas ⁽¹¹⁸⁾:

- a. El error de X es mínimo o inexistente.
- b. El error de Y es siempre aleatorio.
- c. La varianza de los errores es constante a lo largo de toda la recta de calibrado, suponiendo la homocedasticidad.

Cualquier programa estadístico actual es capaz de realizar este cálculo, presentando además del valor de los estimadores, otras variables como los residuos, la desviación estándar y los intervalos de confianza de la relación.

1.4.2. Análisis multivariante

El análisis multivariante puede definirse como *el conjunto de métodos estadísticos y matemáticos cuyo objetivo es el estudio de objetos o muestras caracterizados por valores múltiples* ⁽¹¹⁸⁾.

Actualmente el volumen de datos numéricos obtenidos en cualquier tipo de experimento es muy elevado, por lo que es necesario el empleo de estos métodos de cálculo, que permitan extraer únicamente la información de interés.

Se entiende como métodos de análisis multivariante no supervisados, aquellos que tienen como objetivo observar los datos, deducir su posible estructura y buscar un modelo al que se puedan ajustar. Para los métodos supervisados, se sabe de antemano que las observaciones o muestras pertenecen a unos grupos conocidos, siendo el objetivo describir las diferencias y deducir reglas, a partir de los datos y de este conocimiento, que permitan asignar la pertenencia de nuevas muestras a esos grupos.

Debido a las características de los estudios medioambientales, donde existen variaciones simultaneas de las diferentes variables con el tiempo y el espacio, las técnicas de análisis multivariante más utilizadas son los métodos no supervisados, como son el análisis del factor y el análisis cluster.

El empleo de métodos supervisados en análisis medioambientales, como es el caso del aerosol atmosférico, se han empezado a utilizar gracias

al desarrollo de modelos de receptores, como se explicará en el apartado 1.5 de esta Memoria.

1.4.2.1. Análisis del factor

Desde un punto de vista estrictamente matemático, el análisis del factor tiene como objetivo explicar la estructura de la varianza-covarianza de la matriz de datos, a partir de unas pocas variables que son combinación lineal de las originales. Como resultado de este análisis, se reduce el número de variables de los datos originales, perdiendo la mínima cantidad de información contenida inicialmente en éstos.

Desde un punto de vista práctico, para realizar un análisis factorial se requiere un cierto grado de colinealidad entre las variables. Entre todos los factores obtenidos, se escogerán únicamente los más representativos. Como norma general, serán aquellos que presenten un valor propio igual o superior a la unidad. A continuación, se realizará una rotación, que consiste en redistribuir la varianza con el fin de obtener un patrón de factores con mayor significado. Matemáticamente, la rotación varimax, maximiza la suma de la varianza de las cargas requeridas de la matriz de factores, con el fin de simplificar al máximo los vectores columna de la matriz de factores.

Dentro del análisis medioambiental, el análisis del factor se emplea con el fin de interpretar los factores matemáticos obtenidos y tratando de asignarles un significado físico real.

1.4.2.2. Análisis cluster

Los análisis de agrupaciones buscan poner de manifiesto la presencia y/o ausencia de agrupaciones entre las muestras, considerando una agrupación al conjunto de muestras que comparten una o más características comunes.

El análisis cluster es un tipo de análisis de agrupaciones, cuyo objetivo es agrupar las muestras y/o variables según su similitud. En primer lugar, el modelo matemático escogido debe definir la similitud entre las muestras, y en segundo lugar, definir un algoritmo de cálculo que indique cuándo y cómo debe realizarse la agrupación.

De todas las opciones para definir la similitud entre las muestras, en los análisis medioambientales, el modelo matemático más utilizado es la distancia euclídea. En cuanto al algoritmo de cálculo, para muestras medioambientales, el que proporciona resultados más coherentes es el método de Ward's, ya que tiende a producir grupos que tienen aproximadamente el mismo número de observaciones. Este método de agrupación se basa en unir elementos, de forma jerárquica, de modo que se minimice la variación intragrupal de la estructura formada, consiguiendo de ese modo, conglomerados pequeños y equilibrados en tamaño.

Como resultado, se obtiene un listado de las uniones entre las muestras, ordenado según la distancia a la que ocurre cada unión. El número final de grupos resultantes está fijado por el observador, siendo la interpretación de estas agrupaciones muy subjetiva, pudiendo variar entre un observador u otro. El dendrograma no es más que la representación, en dos dimensiones, de la información del listado de agrupaciones.

1.5. MODELOS DE RECEPTORES

Durante los últimos años ha aumentado considerablemente el volumen de datos sobre la calidad del aire, debido en gran parte a la identificación de un mayor número de especies y a periodos de muestreo mayores. Con el fin de aprovechar esta riqueza de datos se comenzaron a desarrollar modelos de calidad del aire que simulan los procesos físicos y químicos que sufren los contaminantes en la atmósfera.

Entre los modelos más empleados se encuentran los modelos de receptores. Éstos emplean las características físicas y químicas de los gases y las partículas atmosféricas medidas en la fuente o en el receptor, para identificar y/o cuantificar la contribución de una fuente en un receptor.

1.5.1. Introducción al modelo EPA PMF

El modelo Positive Matrix Factorization (PMF) fue desarrollado por el Dr. Paatero en la década pasada ^(119, 120). La EPA ha seguido desarrollando este modelo y lo ha puesto a disposición de la comunidad científica como EPA PMF 1.1.

El modelo EPA PMF 1.1 es capaz de resolver el problema de la modelización del receptor utilizando mínimos cuadrados limitados y ponderados.

El modelo PMF asume que existen p fuentes, tipos de fuentes o regiones de fuentes, denominadas factores, que influyen en el receptor. Además, las concentraciones observadas para las diferentes fuentes se han producido por combinación lineal de los impactos de los p factores. La expresión matemática es:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Donde x_{ij} es la concentración en el receptor para las j especies en el día i , g_{ik} es la contribución de los k factores en el día i , f_{kj} es la fracción de los k factores que es la especie j , y por último e_{ij} es el residual de la especie j en el día i .

En el modelo EPA PMF 1.1 se asume que solamente se conocen los valores de x_{ij} y que el objetivo es estimar las contribuciones g_{ik} y las fracciones o perfiles f_{kj} . También es asumido que las contribuciones y las fracciones másicas son positivas, de ahí, decir que se trabaja con una parte limitada de los mínimos cuadrados. Además, el modelo permite definir al usuario cuanta incertidumbre hay en cada valor de x_{ij} . Tanto a las especies/días con mucha incertidumbre, como a las que presentan poca incertidumbre, no se les permite influir en la estimación de las contribuciones y perfiles del mismo modo, de ahí, hablar de mínimos cuadrados ponderados.

El objetivo del modelo PMF es minimizar la suma de los cuadrados.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad \textbf{(Ecuación 14)}$$

Donde s_{ij} es la incertidumbre de las j especies para el día i .

El modelo trabaja de forma robusta, lo que implica que a los “outliers” no se les permite influir, en gran medida, en el ajuste de las contribuciones y perfiles.

1.5.2. Datos de entrada

Para ejecutar el modelo EPA PMF 1.1 se necesitan dos grupos de datos de entrada diferentes: un archivo que contenga las concentraciones de todas las especies utilizadas en el modelo y un segundo archivo, con las incertidumbres asociadas a esas concentraciones. El formato de estos archivos debe presentarse como hojas de Excel o como archivos de texto delimitados.

En un archivo Excel, cada columna representa una especie, mientras que cada fila representa una muestra. El modelo exige ordenar las muestras por orden creciente, siendo la última fila la muestra menos antigua. La primera fila se reserva para el nombre de las especies y la primera columna para la fecha.

El archivo correspondiente a las incertidumbres se puede presentar de dos formas diferentes: especificar la incertidumbre de cada compuesto en cada muestra, o bien, presentar el límite de detección de cada especie y un porcentaje de incertidumbre asociado.

Empleando el límite de detección y la incertidumbre asociada, el modelo calcula la incertidumbre según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Incertidumbre} = 2 \times L_D \quad , \text{Concentración} \leq L_D$$

$$\text{Incertidumbre} = \sqrt{(\text{Porcentaje} \times \text{Concentración})^2 + (L_D)^2} \quad , \text{Concentración} \geq L_D$$

En 2003, los autores Paatero y Hopke descubrieron que la inclusión de todas las especies en el modelo, podía degradar la solución de éste ⁽¹²¹⁾. Mediante el estudio de la relación señal/ruido se puede determinar que especies formarán parte del modelo. El programa permite categorizar las variables de entrada en tres grupos diferentes:

- (A) Strong: Variables que tienen una contribución importante en el modelo.
- (B) Bad: Variables que no formarán parte del modelo, por tener una relación señal/ruido baja, o por presentar una elevada incertidumbre.
- (C) Weak: Variables cuya incertidumbre se incrementará 3 veces.

Además de la incertidumbre asociada a cada variable, el modelo permite añadir una incertidumbre extra, hasta el 25 %. Esta incertidumbre extra contrarresta las incertidumbres asociadas con los datos de origen, siempre que éstas sean consideradas demasiadas bajas.

1.5.3. Núcleo del modelo

Una vez especificadas las variables de entrada, concentraciones e incertidumbres, y asignado qué variables tendrán más o menos peso en la solución, el modelo está preparado para comenzar a trabajar.

Antes de empezar a desarrollar el modelo, se deben definir algunos parámetros para que éste busque una solución. Es necesario especificar el número de factores a resolver, que para estudios medioambientales está comprendido entre 3 y 17, y definir el número de puntos de comienzo que realizará el modelo para obtener una solución. Estos puntos de comienzo son elegidos al azar, su valor debe ser como mínimo de 5, con el fin de obtener una solución que se corresponda con un mínimo total de la suma de cuadrados Q.

Una vez están definidos todos los parámetros el modelo comienza a buscar una solución, y presenta, para cada uno de los puntos de inicio, un valor de Q(robust) y si el modelo ha convergido. Entre todas las soluciones obtenidas, la más correcta es la que presenta un valor de Q más bajo. Este valor de Q(robust) debe ser la más parecida al valor de Q(teórica), entendiendo ésta, como el número total de variables a ajustar. Por ejemplo para 100 muestras con 50 variables, la Q(teórica) sería de 5000.

1.5.4. Datos de salida del modelo

Para la solución obtenida, el modelo presenta informe que recoge el ajuste de todas las variables al modelo, pudiendo determinar que variables no se ajustan al mismo estudiando los parámetros estadísticos presentados: ordenada en el origen, pendiente, raíz del error cuadrático medio y el estadístico r^2 .

Además, se puede determinar si existe algún día anómalo que no se ajusta correctamente al modelo. Si es así, se deberá eliminar, y volver a desarrollar el modelo.

Además de los resultados numéricos, el modelo presenta 5 gráficas diferentes para cada uno de los factores obtenidos.

La primera gráfica representa la contribución de cada especie, en concentración y en porcentaje, a los factores obtenidos. La segunda gráfica es una representación temporal de las contribuciones asociadas a cada factor. La tercera, cuarta y quinta gráfica, muestra la variabilidad, como

diagrama de cajas, de las contribuciones por año, estación y día de la semana, respectivamente.

CAPÍTULO 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 PM_{2.5}.
- 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 μ m 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 μ m fase estacionaria). Empleada en cromatógrafo de gases Fisons.
- Flujómetro 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, Mathlab y Origin 7.5.
- Programa de modelización: EPA PMF 1.1.
- 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 C_8 y el C_{40} , 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 C_6 - C_{24} (Aldrich chemical company. N° de referencia 28.851-4).
- Alcoholes de cadena lineal C_6 - C_{22} (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 ø 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 µL 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. PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA DEL MATERIAL

2.2.1. Limpieza del material volumétrico

El procedimiento de limpieza del material volumétrico empleado en este trabajo constó de varias etapas. En primer lugar, se procedió a aclararlo con el último disolvente empleado, para a continuación, lavarlo con agua y jabón, y finalmente, se aclaró con agua destilada. Antes de emplear el material de vidrio, se acondicionó con el disolvente orgánico con el que se iba a emplear en cada caso: hexano, diclorometano, acetonitrilo, metanol o isooctano.

Entre el material de vidrio que ha seguido este procedimiento de limpieza están las columnas cromatográficas, los viales de vidrio, los vasos de precipitados, las pipetas, los matraces y las probetas.

2.2.2. Limpieza de las jeringas de vidrio

Todas las jeringas fueron utilizadas con diferentes disolventes orgánicos. Para evitar contaminaciones, antes de emplear la jeringa, se acondicionaba dos veces con el disolvente que se iba a utilizar; una vez usadas, también se lavaban dos veces con el último disolvente empleado.

Además de la limpieza diaria, periódicamente las jeringas fueron sometidas a un procedimiento de limpieza más exhaustivo. Éste consistió en sumergir completamente las jeringas (cuerpo y embolo) en acetona. El recipiente con todas las jeringas se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 20 min. Una vez terminado, se eliminó el disolvente orgánico y se dejaron secar.

2.2.3. Limpieza del dispositivo automático de extracción Soxhlet

El sistema automático de extracción Soxhlet utiliza cartuchos de celulosa para depositar la muestra. Estos cartuchos son muy adsorbentes y al estar en contacto con el aire, son capaces de adsorber un gran número de compuestos, que pueden interferir en el posterior análisis.

Para evitar esta posible interferencia en la etapa de extracción, se desarrolló un procedimiento de limpieza de los cartuchos de celulosa. Todos los cartuchos nuevos se introdujeron en el dispositivo automático Soxhlet y se sometieron a tres etapas de extracción.

1. Extracción de los cartuchos con 150 mL de diclorometano durante 8 horas.
2. Extracción de los cartuchos con 150 mL de hexano / acetona (1:1) durante 7 horas.
3. Extracción de los cartuchos con 150 mL de diclorometano durante 8 horas.

Finalizado el procedimiento de limpieza, los cartuchos de celulosa pueden ser empleados para la extracción de compuestos orgánicos presentes en el aerosol atmosférico. Para evitar la readsorción, una vez los cartuchos están limpios, se almacenan en papel de aluminio.

2.2.4. Calcinación de filtros de fibra de cuarzo

Todos los filtros de fibra de cuarzo, que se han empleado en este trabajo, han sufrido un proceso de calcinación previo a su empleo. Esta etapa de calcinación es imprescindible, ya que los filtros de fibra de cuarzo poseen una gran área superficial capaz de adsorber numerosas especies gaseosas ⁽⁹⁹⁾. Esta calcinación sirvió para eliminar cualquier resto de materia orgánica que estuviera presente en los filtros de fibra de cuarzo y que pudiera interferir en el posterior muestreo del material particulado del aerosol atmosférico.

Para ello los filtros fueron introducidos en una mufla, donde permanecieron 24 horas a una temperatura de 400 °C. Esta temperatura era suficiente para conseguir la completa calcinación de cualquier resto de materia orgánica que hubiese presente en los filtros. Pasadas las 24 horas, los filtros, ya libres de materia orgánica, una vez enfriados se introdujeron en papel de aluminio para, a continuación, ser llevados a la zona de muestreo.

2.3. PREPARACIÓN DE PATRONES

Las diferentes disoluciones y patrones que se emplearon en este trabajo se prepararon por dilución de disoluciones concentradas o de los compuestos puros, según la disponibilidad comercial. Para ello, se empleó una balanza analítica, jeringas y diferente material volumétrico como matraces aforados, vasos de precipitados y viales de 1 mL.

- Disolución madre de *n*-alcanos:

Se dispuso de la disolución, DRP-FTRPH-DET en hexano, de los congéneres comprendidos entre el octano y el tetracontano, más pristano y fitano, con una concentración de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Mediante dilución con hexano, se obtuvieron las disoluciones de trabajo de 50 y $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Disolución madre de PAH:

Se dispuso de la disolución concentrada, PAH-Mix9 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en acetonitrilo con 16 especies (Ace, An, B[a]An, B[a]Py, B[b]Fl, B[k]Fl, B[e]Py, B[ghi]Pe, Chry, DBA, F, Fl, I[123-cd]Py, Np, Ph y Py). A partir de ésta, se preparó la disolución de trabajo mediante dilución con ACN hasta una concentración final de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Disolución madre de alcoholes de cadena lineal:

Se partió de los productos puros en estado sólido (Accustandart). Para preparar la disolución patrón se pesaron aproximadamente 0.0025 gramos de cada compuesto (C_{10} - C_{16} , C_{18} , C_{20} y C_{22}) y se diluyeron con 25 mL de diclorometano, obteniéndose así, una disolución de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Fue necesario el empleo de ultrasonidos para la completa disolución de los compuestos.

- Disolución madre de ácidos carboxílicos lineales:

Se dispuso de los productos puros en estado sólido (Aldrich). Para preparar la disolución madre se pesaron aproximadamente 0.0025 gramos de cada compuesto (C_{10} - C_{24}) y se diluyeron con 25 mL

de diclorometano, obteniéndose una disolución de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Fue necesario el empleo de ultrasonidos para la completa disolución de los compuestos.

- Disolución madre del ácido oleico, linoleico y palmitoleico:

Para preparar la disolución madre se pesaron alrededor de 0.0025 gramos de cada compuesto puro y se diluyeron con 25 mL de diclorometano, obteniéndose una disolución final de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Disolución madre del ácido azelaico, pínico, *cis*-pinónico y *trans*-norpinónico:

Para preparar la disolución madre se pesaron aproximadamente 0.0025 gramos de cada compuesto y se diluyeron con 25 mL de acetonitrilo, obteniéndose una disolución de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A partir de estas disoluciones madre se prepararon por dilución, las diferentes disoluciones de trabajo. Tanto las disoluciones madre, como las disoluciones de trabajo, se mantuvieron a una temperatura de -4°C durante un tiempo máximo de 3 meses para las disoluciones madre y de 10 días para las disoluciones de trabajo.

Además de las disoluciones anteriormente citadas, fue necesaria la preparación de los patrones internos que se han empleado en el análisis por cromatografía de gases.

- Patrón interno de 1-clorododecano:

Se pesó el compuesto puro y se diluyó con hexano hasta obtener una disolución patrón de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Patrón interno de ácido palmítico deuterado:

Para preparar el patrón interno se pesaron 0.00625 gramos del compuesto y se diluyeron en 25 mL de diclorometano, obteniéndose una disolución de $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4. 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 ⁽¹²²⁾.

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 17), 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 16 se presentan las características de la estación de control de la contaminación atmosférica de Chapinería ⁽¹²³⁾.

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 17 se presenta el calendario anual del muestreo realizado en Chapinería.



Figura 17: Localización de la estación para el control de la contaminación atmosférica situada en Chapinería.

Tabla 16: Características de la estación de Chapinería.

SITUACIÓN DE LA ESTACIÓN			
MUNICIPIO: CHAPINERÍA		COD. ESTACIÓN: 28051001	
DIRECCIÓN: c/ Mirador del Águila c/ Rodetas			
SUPERFICIE:	LONGITUD: 4º 12' 15" W	LATITUD: 40º 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		(µg·m ⁻³)
NO ₂	Quimioluminiscencia marca API modelo 200 A		(µg·m ⁻³)
PM10	Absorción β marca METONE		(µg·m ⁻³)
O ₃	Absorción UV marca API modelo 400 A		(µg·m ⁻³)
PARÁMETROS METEOROLÓGICOS			
TMP	Temperatura media exterior		(°C)
DD	Dirección del viento		(vector)
VV	Velocidad del viento		(m·s ⁻¹)
HR	Humedad relativa		(%)
RS	Radiación solar		(W·m ⁻²)
PRB	Presión barométrica		(mB)
LI	Precipitación		(l·m ⁻²)

Tabla 17: 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, en una base de datos como la que se presenta en la Tabla 18.

Tabla 18: Base de datos para el muestreo del aerosol atmosférico

Muestra	Muestreo		Volumen Captador (m ³)		Volumen total (m ³)	Observaciones
	Inicio	Final	Inicio	Final		
RM15	24/5/2004 10:44	25/5/2004 10:44	103685	104415	730	Lluvia y viento
RM16	31/5/2004 10:45	1/6/2004 10:45	104415	105144	729	-
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

2.4.2. Captador de alto volumen para PM_{2.5}. Calibración del dispositivo

De entre todos los dispositivos capaces de muestrear partículas para el análisis orgánico, en este trabajo se empleó un captador de alto volumen y filtros de fibra de cuarzo para recoger la fracción de PM_{2.5}. Las ventajas de emplear estos filtros fueron su estabilidad térmica y la facilidad con la que los compuestos orgánicos podían ser extraídos ⁽¹⁰²⁾.

El dispositivo empleado para el muestreo ha sido un captador de alto volumen CAV-A/HF (MCV, España) equipado con un cabezal Digitel para la fracción de PM_{2.5} (Figura 18). Este captador ha sido diseñado para la determinación de partículas en suspensión en inmisión, recogiendo la muestra sobre un filtro, en nuestro caso de fibra de cuarzo, para la posterior determinación gravimétrica y el análisis químico en el laboratorio.

El funcionamiento de este dispositivo es muy sencillo. El aire entra al interior gracias a la succión que realiza una bomba controlada digitalmente, con un caudal constante de 30 m³·h⁻¹. A continuación, las partículas son discriminadas en función de su tamaño, dejando pasar únicamente la fracción de PM_{2.5}. La fracción seleccionada entra en la cámara donde está localizado el filtro de fibra de cuarzo, actuando la parte superior como un difusor, consiguiendo que las partículas se depositen uniformemente por toda la superficie del filtro, y de esta manera, se obtenga una distribución homogénea de éstas.

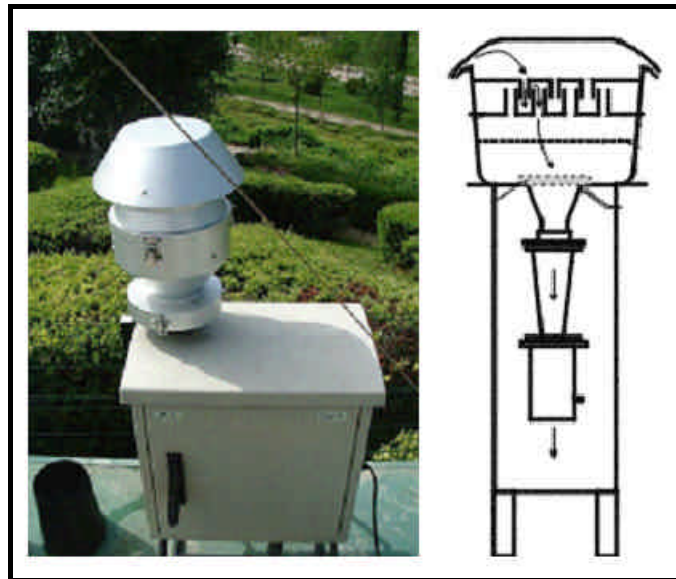


Figura 18: Muestreador de PM2.5 empleado en Chapinería.

2.4.3. Preparación de los filtros y análisis gravimétrico

1. Los filtros de fibra de cuarzo, una vez referenciados, se colocaron en una mufla a 400 °C durante 24 horas. A continuación fueron introducidos en una cámara, a temperatura y humedad controlada, durante al menos 48 horas (20 °C; 50 % humedad).
2. Se procedió a la pesada de los filtros limpios en una balanza analítica que estaba situada dentro de la cámara. Para ello, se pesaron consecutivamente cada 24 horas, hasta que se obtuvieron pesadas que diferían en ± 0.00030 gramos. Una vez pesados, se envolvieron en papel de aluminio, se etiquetaron y se llevaron a la zona de muestreo.
3. Se realizó el muestreo del PM2.5.
4. Los filtros, ya con la muestra, fueron introducidos en la cámara de temperatura y humedad controlada. Una vez en ella, permanecieron como mínimo 48 horas antes de comenzar la pesada. Ésta siguió el procedimiento descrito en el punto 2. De este modo, se procedió a realizar el análisis gravimétrico de las muestras.

La diferencia entre la pesada de los filtros antes y después de realizar el muestreo, nos proporciona la masa total de partículas. Conociendo el volumen de aire muestreado podemos calcular la concentración total de

partículas atmosféricas (Tabla A del Anexo I). Terminado el análisis gravimétrico los filtros permanecieron, envueltos en papel de aluminio en un congelador, hasta su análisis en el laboratorio.

2.4.4. Obtención de los datos meteorológicos

Los datos meteorológicos fueron recogidos en la estación de control de la contaminación atmosférica de Chapinería de la Comunidad de Madrid. Dicha estación monitorizaba los siguientes parámetros meteorológicos:

- Temperatura media exterior.
- Dirección del viento.
- Velocidad del viento.
- Humedad relativa.
- Radiación solar.
- Presión barométrica.
- Precipitación.

Todos los datos meteorológicos empleados en el presente trabajo, están recogidos en la Tabla B del Anexo II.

2.5. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

2.5.1. 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 trabajo "*Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de componentes orgánicos del aerosol atmosférico*" ⁽¹²⁴⁾. En el Anexo III de esta Memoria se recogen los resultados de la optimización para los compuestos más polares, ya que fueron los que concretaron la elección de la metodología desarrollada.

2.5.1.1. Optimización de la etapa de extracción

La optimización consistió en evaluar las recuperaciones obtenidas al depositar los patrones analíticos sobre los filtros de fibra de cuarzo, y realizar un procedimiento de extracción con diferentes disolventes orgánicos. Se han empleando tres técnicas distintas de extracción: Soxhlet, ultrasonidos y microondas, mientras que los disolventes orgánicos evaluados han sido: CH_2Cl_2 , hexano/acetona (1:1), CH_2Cl_2 /acetonitrilo (1:1), CH_2Cl_2 /acetona (3:1) y CH_2Cl_2 /MeOH (4:1). Además, para la extracción Soxhlet se optimizó el tiempo de extracción, variando entre las 7 y 8 horas y la temperatura de calefacción. Para la extracción mediante ultrasonidos también se evaluó el tiempo total de análisis entre 15 y 30 minutos, mientras que para la extracción con microondas se mantuvieron constantes la potencia de microondas y tiempo de análisis.

En función de los resultados obtenidos (Tabla C del Anexo III), se optó por emplear la extracción Soxhlet utilizando la mezcla CH_2Cl_2 /acetona (3:1) como agente extractante. Esta extracción ha presentado recuperaciones elevadas tanto para los compuestos polares como los apolares, siendo siempre superiores al 80 %.

2.5.1.2. Aplicación a muestras de material particulado

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 19), que es capaz de realizar cuatro extracciones simultáneas. Las condiciones de funcionamiento del equipo Soxhlet se recogen en la Tabla 19.



Figura 19: 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 20), hasta obtener un volumen final de 1 mL. Las condiciones de operación del rotavapor se presentan en la Tabla 19.



Figura 20: Rotavapor, modelo Büchi R-200.

Tabla 19: 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.

2.5.2. 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 ^(4, 22, 83, 89, 92).

2.5.2.1. Optimización de la etapa de fraccionamiento

Esta etapa de fraccionamiento debió ser optimizada, al igual que la etapa de extracción, con el fin de determinar el adsorbente y los eluyentes más adecuados para dividir el extracto en varias fracciones. Se partió de un procedimiento anteriormente desarrollado en nuestro laboratorio para columnas con 10 gramos de adsorbente y que empleaban un volumen total de 70 mL de disolventes orgánicos.

La optimización consistió en disminuir la cantidad de adsorbente hasta los 1.5 gramos, estudiar tres tipos diferentes de adsorbentes: gel de sílice,

alúmina y una mezcla de ambas y por último, se procedió a seleccionar una secuencia de disolventes de polaridad creciente que consiguiese eluir separadamente las familias de compuestos orgánicos.

Los resultados obtenidos en esta optimización (Tabla D del Anexo III) quedaron reflejados en un trabajo anterior ⁽¹²⁴⁾. Éstos presentaron a la gel de sílice, junto con una secuencia de 4 disolventes orgánicos, como las condiciones más óptimas para la completa separación de la fracción orgánica en cuatro familias: compuestos alifáticos, PAHs, compuestos alcohólicos y ácidos. Las recuperaciones obtenidas fueron siempre superiores al 90 %.

2.5.2.2. Aplicación en muestras de material particulado

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 .

2.5.3. 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.

2.5.3.1. Optimización de la derivatización

La optimización de esta etapa fue realizada en un trabajo previo ⁽¹²⁴⁾. Esta optimización consistió en evaluar los agentes derivatizantes más empleados en la bibliografía: BSTFA, BSTFA+TMCS, PFBHA y BF₃/MeOH, variando las condiciones de reacción: volumen, tiempo y temperatura.

Los resultados presentaron al BSTFA como el agente derivatizante más eficaz, ya que los trimetil silil derivados generados presentaban las señales analíticas más elevadas (Tabla D del Anexo III). De todas las condiciones de reacción evaluadas, los resultados óptimos se obtuvieron con 50 µL de agente derivatizante reaccionado durante 1 hora a 80 °C.

2.5.3.2. Aplicación en muestras de material particulado

Se procedió a la adición de 100 µL 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 µL de BSTFA, el agente derivatizante y 50 µL 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.

2.6. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

2.6.1. Cromatografía de gases

2.6.1.1. 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 20.

Tabla 20: 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.

2.6.1.2. 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 21, 22, 23 y 24 están recogidas las rectas de calibrado de alcanos, alcoholes, ácidos grasos saturados y del resto de compuestos ácidos, respectivamente.

Tabla 21: 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 22: 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 23: 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 24: 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. Pínico (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

2.6.2. 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 ^(125, 126).

2.6.2.2. Calibrados

En la Tabla 25 están recogidas las rectas de calibrado de los PAHs medidos mediante HPLC con detector de fluorescencia. Se midieron 12 concentraciones comprendidas entre los 5 µg·L⁻¹ y 50 mg·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 25: 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

2.7. TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE DEL ANÁLISIS

En la práctica habitual de un laboratorio, si se repite una medida una serie de veces, se obtienen resultados que difieren entre sí en una pequeña cantidad. Así mismo, si dos laboratorios, suponiendo que los dos trabajen con equipos idénticos y perfectamente calibrados, realizan un análisis sobre una misma muestra, también se producen diferencias.

Determinar este grado de incertidumbre dependerá del método y de los equipos utilizados, siendo tanto más complejo cuanto más lo sean aquellos.

Esta incertidumbre se debe a que existen múltiples factores que varían durante y entre los análisis, modificando el valor del resultado. Por lo tanto, es necesario expresar el resultado acompañado por un segundo término, llamado incertidumbre.

Hasta la fecha, no existe un criterio único para el cálculo de incertidumbres. Se han publicado algunos documentos, como es el caso del WECC 19-1990, que trazan las líneas generales del cálculo de incertidumbres. En el año 1995 la guía EURACHEM trató de aproximar este documento al cálculo de incertidumbres en el análisis químico ⁽¹²⁷⁾. Otros documentos de importancia son las normas ISO, publicadas en la década de los 90 ⁽¹²⁸⁾, que han sido consideradas como los documentos de referencia para el cálculo de incertidumbres en los análisis químicos.

Según estos documentos, la incertidumbre se define como *el parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente podría ser atribuida al mensurando* (en análisis químicos el mensurando se corresponde con la concentración del analito).

La incertidumbre procede de numerosas fuentes, siendo algunas de las más importantes la definición incorrecta del problema, el muestreo, los efectos de matriz y los instrumentos de medida. La incertidumbre total (u_c) está formada por cada una de las incertidumbres individuales, denominadas

componentes de la incertidumbre (u_i). La incertidumbre total se denomina incertidumbre estándar si se expresa como una desviación típica.

Para un resultado y , la incertidumbre estándar combinada $u(y)$ es una desviación típica estimada igual a la raíz cuadrada de la varianza total obtenida combinando todos los componentes de la incertidumbre, usando la ley de propagación de incertidumbres.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 u^2(x_i) \dots \quad \textbf{(Ecuación 15)}$$

La incertidumbre puede ser expresada como una desviación típica o como la amplitud de un intervalo de confianza. La incertidumbre expandida U , proporciona un intervalo de confianza en el que debe encontrarse el mensurando con un elevado nivel de confianza. Se calcula multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura k . Para un nivel de confianza del 95 % el factor de cobertura es $k=2$.

2.7.1. Evaluación de incertidumbres

El procedimiento de evaluación de incertidumbres se realiza en diferentes etapas.

En primer lugar, se debe definir correcta y precisamente el mensurando, incluyendo la relación de éste con las diferentes magnitudes de entrada. Esta primera etapa es la más importante, ya que un mal planteamiento nos proporciona un cálculo de la incertidumbre totalmente erróneo. En el caso de no poder establecer una relación directa entre el mensurando y las magnitudes de entrada, será necesario realizar un desglose, dividiendo el proceso en bloques.

En segundo lugar, se deben identificar todas las fuentes de incertidumbre en el mensurando. Existen numerosas listas que enumeran las posibles causas, siendo las principales: el muestreo, la preparación de la muestra, el análisis de los materiales de referencia, la calibración de los equipos, la adquisición de datos, el procesamiento de datos, la presentación de resultados y la interpretación de resultados.

En tercer lugar, se realiza el cálculo de incertidumbres propiamente dicho. Se puede realizar de dos maneras diferentes; evaluando cada incertidumbre individualmente y luego combinarlas, o bien, determinar directamente la contribución combinada a la incertidumbre a partir de algunas o todas las fuentes.

Toda la información disponible sobre las incertidumbres, bien por estar suministrada por los fabricantes o estar establecida en tablas, se empleará junto con las incertidumbres obtenidas experimentalmente en ensayos expresamente planteados para su cálculo. En un principio, será necesario calcular todas las incertidumbres, a pesar de que *a priori* se conozca cuales son las que pueden ser desechadas.

Las incertidumbres de medida están clasificadas en dos grupos, las Incertidumbres tipo A son aquellas que pueden evaluarse a partir de los resultados de series de medidas y pueden ser caracterizadas por desviaciones típicas, mientras que las Incertidumbres tipo B son evaluadas a partir de distribuciones de probabilidad basadas en la experiencia u otra información.

En cuarto y último lugar, se tiene que calcular la incertidumbre combinada. Para ello, será necesario expresar todas las incertidumbres individuales como incertidumbres estándar y combinarlas. La incertidumbre expandida se calcula multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura.

Esquemáticamente, el proceso de evaluación de incertidumbres se describe en la Figura 21.

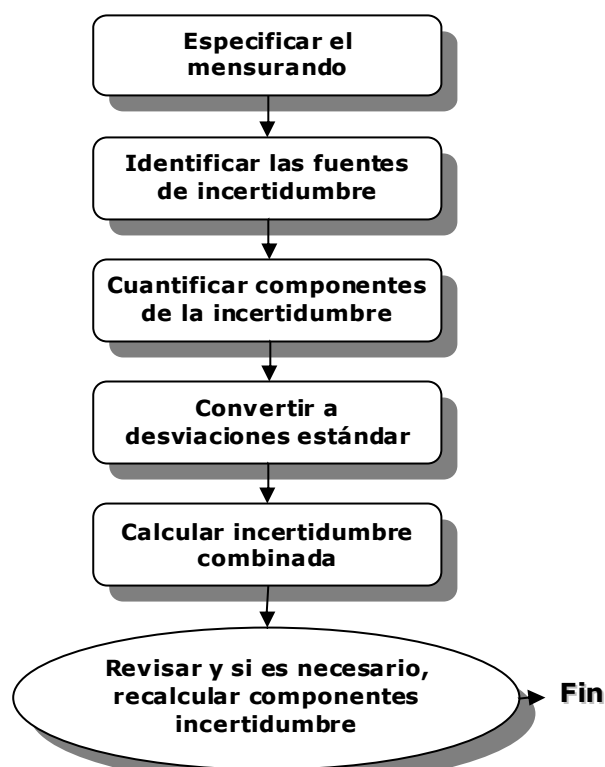


Figura 21: Esquema de la evaluación de incertidumbres.

2.7.2. Cálculo de incertidumbres

En esta Memoria se presenta únicamente el cálculo de incertidumbres para 2-3 componentes de cada una de las familias seleccionadas. El cálculo del resto de componentes es omitido por resultar similar a los aquí expuestos.

Se han seleccionado compuestos que representen a la totalidad de la familia. Así, de una misma familia se ha elegido un compuesto con un peso molecular bajo y otro con un peso molecular más elevado. Los compuestos escogidos han sido: nonadecano, nonacosano, nonatriacontano (alcanos), antraceno, B[ghi]Pe (PAHs), dodecanol, docosanol (alcoholes), ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido tetracosanoico, ácido oleico y ácido pínico (ácidos).

Como se citó en el apartado 2.7.1, el cálculo de incertidumbres se divide en cuatro etapas: (1) especificar el mensurando, (2) identificar las fuentes de incertidumbre, (3) cuantificar los componentes de la incertidumbre y (4) calcular la incertidumbre combinada. A continuación se desglosan cada una de estas etapas.

2.7.2.1. Especificación del mensurando

En esta etapa se debe definir claramente la relación existente entre el mensurando y las magnitudes de entrada. El mensurando será la concentración en aire de cada uno de los compuestos estudiados, y la expresión matemática para calcularla es:

$$C_{\text{aire}} = \frac{C_{\text{análisis}} \cdot \text{Area}_t \cdot V_{\text{muestra}} \cdot 1000000}{\text{Area}_f \cdot V_{\text{aire}}} \quad \text{(Ecuación 16)}$$

C_{aire} : Concentración en aire ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$).

$C_{\text{análisis}}$: Concentración medida en el equipo cromatográfico ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Area_t : Área total del filtro.

Area_f : Área del filtro analizada.

V_{aire} : Volumen de aire muestreado.

V_{muestra} : Volumen de muestra.

Donde la concentración medida ha sido estimada a través de una recta de calibrado. La expresión para calcularla es:

$$C_{\text{análisis}} = \frac{\text{Señal} - a}{b} \quad \text{(Ecuación 17)}$$

a: Ordenada en el origen de la recta de calibrado.

b: Pendiente de la recta de calibrado.

Señal: Área del pico cromatográfico corregida con el patrón interno.

2.7.2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Todos los parámetros presentes en las ecuaciones 16 y 17 pueden presentar una incertidumbre asociada a su valor y por tanto, es una fuente potencial de incertidumbre. Además, hay otros parámetros que no aparecen explícitamente en estas ecuaciones y sin embargo, afectan al resultado final. Las etapas de la determinación de los componentes orgánicos en el aerosol atmosférico varían ligeramente en función del compuesto. En la Figura 22 se esquematizan los tres procedimientos.

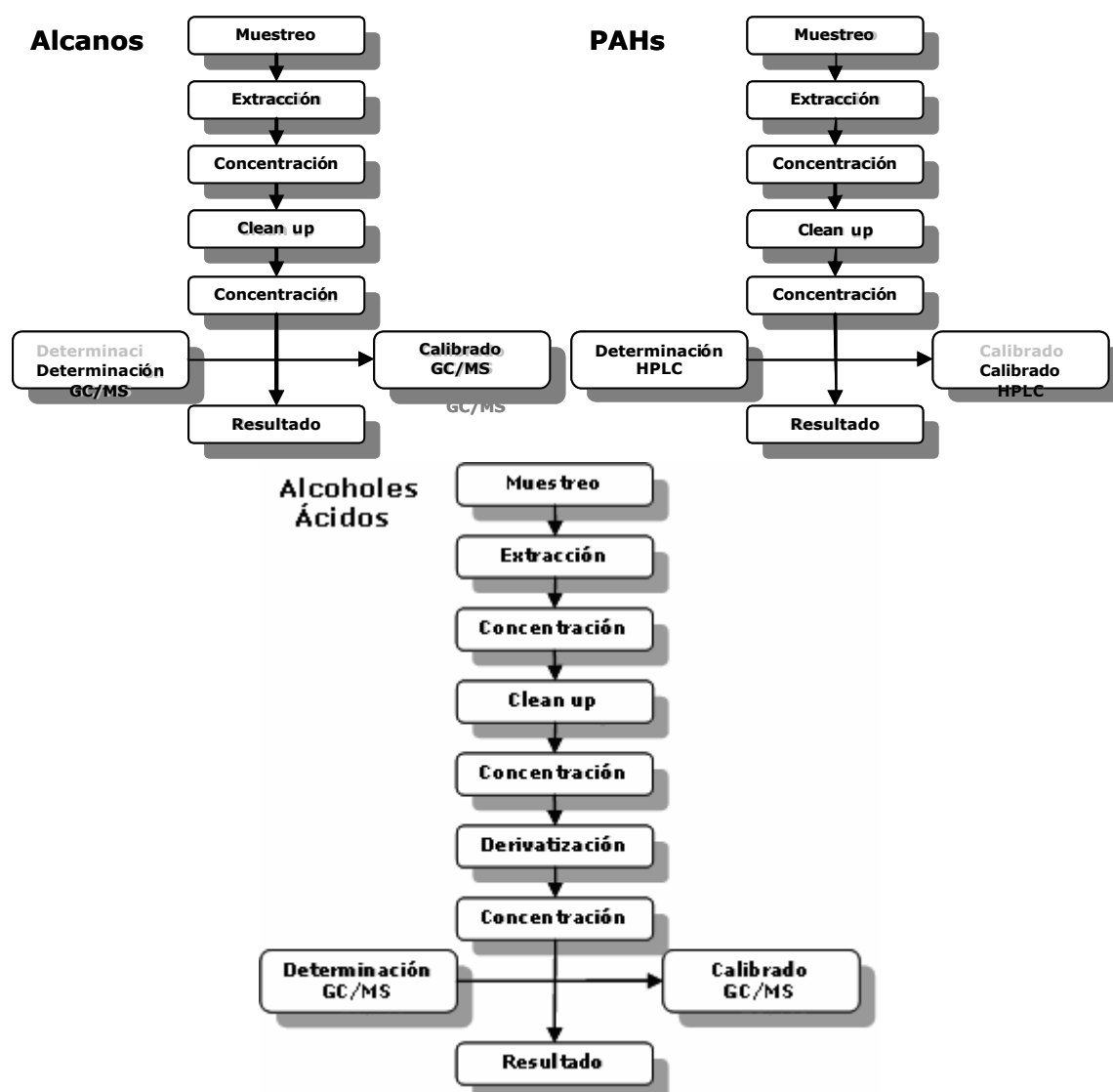


Figura 22: Procedimientos analíticos para la determinación de alcanos, PAHs, alcoholes y ácidos presentes en la fracción particulada del aerosol atmosférico.

Por tanto, conviene añadir a la incertidumbre del resultado final las incertidumbres de las etapas de muestreo, extracción, "clean up", derivatización, concentración y por último, de la calibración y el análisis mediante GC/MS.

Algunos de los factores que pueden afectar a la incertidumbre de la etapa de muestreo, son la homogeneidad de la muestra, el estado físico en que se presenta la muestra, los efectos de temperatura o presión y los cambios en la composición de la muestra producidos durante el muestreo (concretamente procesos de evaporación o condensación de ciertas especies durante la etapa de muestreo). En cuanto a los factores que afectan a la incertidumbre del calibrado del GC/MS, cabe destacar, los errores producidos al emplear materiales de referencia certificada o la precisión del instrumento.

En cuanto a los factores que afectan a la incertidumbre del análisis son: transferencias que puedan producirse en inyectores automáticos, fallos producidos por el operario, interferencias producidas por la matriz, la pureza de los reactivos empleados, y la precisión del equipo.

Una forma de mostrar como influye cada fuente de incertidumbre en el resultado final, es empleando el diagrama de causa y efecto, que además evitará calcular fuentes de incertidumbre por duplicado.

2.7.2.3. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

En esta etapa se cuantifica cada una de las fuentes de incertidumbre que han sido enumeradas en la etapa 2. Esta cuantificación puede ser realizada de dos maneras diferentes;

- Evaluando la incertidumbre de cada una de las fuentes de incertidumbre de forma individual, para a continuación combinarlas.
- Determinando directamente la contribución combinada a la incertidumbre del resultado final de algunas o todas las fuentes de incertidumbre, empleando para ello datos del rendimiento del método.

Si bien en la práctica suelen emplearse conjuntamente.

Las incertidumbres de tipo A se calculan mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. Así, la incertidumbre típica $u(\bar{x})$ asociada al valor estimado $\bar{x}$, es la desviación típica experimental de la medida.

$$u_{(\bar{x})} = s_{(\bar{x})} = \frac{s_{(x)}}{\sqrt{n}} \quad \textbf{(Ecuación 18)}$$

El número de observaciones n debe ser lo suficientemente grande para garantizar que se obtiene una estimación fiable de la varianza. Este valor siempre tiene que expresarse a la hora de evaluar incertidumbres de tipo A. En el caso que $n < 10$ se corrige el valor de la desviación obtenida multiplicándolo por un factor corrector. En la Tabla 26 se presenta el factor

corrector correspondiente a un nivel de confianza del 95% y una distribución gaussiana.

Tabla 26: Factor de corrección para valores de $n < 10$.

Valores de n	Factor corrector
2	7.0
3	2.3
4	1.7
5	1.4
6 / 7	1.3
8 / 9	1.2

Las incertidumbres tipo B se evalúan mediante decisión científica basada en la experiencia adquirida y pueden ser tan fiables como las de tipo A. Su cálculo dependerá de la información disponible para cada una de las variables a evaluar.

2.7.2.3.1. Ecuación para especificar el mensurando

La concentración en aire de los compuestos estudiados tiene varias fuentes de incertidumbre (Ecuaciones 16 y 17) que se representan en el siguiente diagrama de causa y efecto (Figura 23).

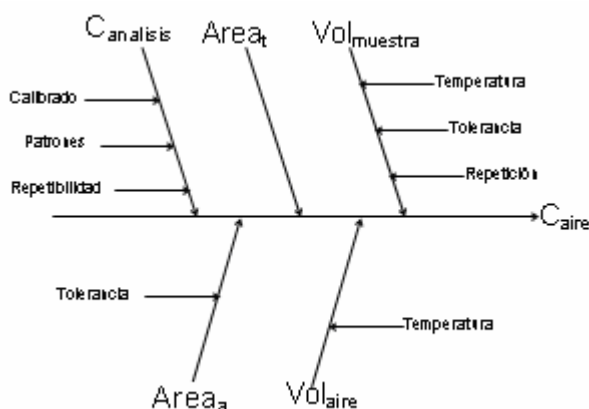


Figura 23: Diagrama de causa y efecto.

A. Contribución del volumen de la muestra

Para calcular la incertidumbre del volumen de muestra se tienen que considerar varias contribuciones: tolerancia suministrada por el fabricante, repetición y efecto de la temperatura.

A.1 - Tolerancia suministrada por el fabricante. Se han utilizado jeringas de 1 y 0.5 mL, con una división mínima de 0.01 mL. Considerando una distribución triangular, la incertidumbre asociada es:

$$u_{v1} = \frac{0,01}{\sqrt{6}} = 0,0041 \text{ mL}$$

A.2 - Repetición. Para calcular la incertidumbre asociada a la repetibilidad se han realizado 4 pesadas del volumen dispensado por las jeringas de 1 y 0.5 mL, calculando a partir del valor de la desviación estándar la incertidumbre. En la Tabla 27 se presentan los resultados.

Tabla 27: Contribución de la repetibilidad a la incertidumbre para las jeringas de 1 y 0,5 mL.

Jeringa	Peso medio	Desviación típica	$U_{v2} (\bar{X})$
1 mL	0.6524	0.00074297	0.000465171
0.5 mL	0.3304	0.00027749	0.000173735

A.3 - Efecto de la temperatura. La variación de temperatura en el laboratorio es mínima, por lo que esta contribución es desestimada.

La incertidumbre global asociada al volumen de muestra es:

$$u_{\text{volmuestra}} = \sqrt{u_{v1}^2 + u_{v2}^2} \quad \textbf{(Ecuación 19)}$$

Para los alcanos, alcoholes y ácidos el volumen final es 1 mL y su incertidumbre:

$$u_{\text{volmuestra}} = \sqrt{0.0041^2 + 0.000465171^2} = 0.00413 \text{ mL}$$

Para los PAHs el volumen final es 0.5 mL y su incertidumbre:

$$u_{\text{volmuestra}} = \sqrt{0.0041^2 + 0.000173735^2} = 0.00413 \text{ mL}$$

B. Contribución del área del filtro

La incertidumbre asociada al área total del filtro y al área de filtro analizado, depende únicamente del sistema de medida utilizado para calcular el área del filtro. Se ha empleado una regla de 30 cm, con la división menor de 0.1 cm. Considerando una distribución triangular, la incertidumbre asociada al área es:

$$u_{\text{area}} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0.041 \text{ cm}$$

C. Contribución del volumen de aire

El cálculo de la incertidumbre del volumen de aire muestreado se incluye dentro de la incertidumbre asociada a la etapa de muestreo.

D. Contribución de la concentración medida en el análisis

La incertidumbre de la concentración medida tiene como contribuciones más importantes: (1) los patrones empleados, (2) la recta de calibrado y (3) la repetibilidad de la señal cromatográfica.

D.1 - Preparación de patrones. Se ha realizado mediante dilución de los compuestos puros (alcoholes y ácidos) o de disoluciones concentradas (alcanos y PAHs). Las expresiones para calcular la concentración de cada uno son:

$$\text{Alcanos y PAHs: } C_f = C_{\text{pat}} \frac{V_{\text{pat}}}{V_f} \quad \textbf{(Ecuación 20)}$$

$$\text{Alcoholes y Ácidos: } C_f = \frac{\text{masa}}{V_f} \quad \textbf{(Ecuación 21)}$$

Las contribuciones que influyen en la incertidumbre de la concentración final de los patrones son: las concentraciones iniciales de los patrones, el proceso de dilución de los patrones y la incertidumbre de la balanza empleada.

D.1.1 - Incertidumbre de las concentraciones iniciales: el certificado de análisis suministrado por el fabricante, presenta un valor de concentración certificado y una incertidumbre del $\pm 0.5 \%$ para todos los alcanos. El certificado de análisis de los PAHs no presenta un valor de incertidumbre, por lo que se estima un valor de $\pm 1.0 \%$. En la Tabla 28 se presentan las concentraciones certificadas y sus incertidumbres.

Tabla 28: Incertidumbre de la concentración inicial de los patrones.

Compuesto	Conc ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	U(Conc)
Nonadecano	501.4	2.507
Nonacosano	494.0	2.470
Nonatriacontano	496.5	2.483
Antraceno	100.3	1.003
B[ghi]Pe	100.1	1.001

D.1.2 - Incertidumbre del proceso de dilución: hay que considerar las contribuciones de la temperatura, la repetibilidad y la tolerancia del material volumétrico empleado.

La contribución de la temperatura es mínima, ya que durante el proceso de dilución no se producen cambios de temperatura significativos, por ser la dilución un proceso muy rápido.

Para estimar la contribución de la repetibilidad, se procede a pesar cinco veces el material volumétrico empleado durante la preparación de los patrones. Jeringas de 1000, 500, 250, 100 y 50 μL y matraz aforado de 25 mL. En la Tabla 29 se presentan los valores obtenidos.

Tabla 29: Incertidumbre asociada a la repetibilidad del material volumétrico.

Jeringa / Matraz	Peso medio	Desviación típica	$U_{d1}(\bar{X})$
25 mL	16.3226	0.01167776	0.007311432
1 mL	0.6524	0.00074297	0.000465171
0.5 mL	0.3304	0.00027749	0.000173735
0.25 mL	0.1643	0.00047117	0.000294998
0.1 mL	0.0660	0.0005099	0.000319249
0.05 mL	0.0329	0.00010954	$6.85857 \cdot 10^{-5}$

Por último, hay que considerar la tolerancia suministrada por el fabricante. En la Tabla 30 se presentan los valores obtenidos considerando una distribución triangular.

Tabla 30: Incertidumbre asociada a la tolerancia del material volumétrico.

Jeringa / Matraz	Tolerancia	$U_{d2}(\bar{X})$
1 mL	0.01	0.0041
0.5 mL	0.01	0.0041
0.25 mL	0.005	0.002
0.1 mL	0.001	0.0004
0.05 mL	0.0005	0.0002
25 mL	0.03	0.017

La contribución a la incertidumbre del proceso de dilución para cada uno de los compuestos estudiados es:

$$u_{\text{dilución}} = \sqrt{\sum (u_{di})^2} \quad \text{(Ecuación 22)}$$

Para preparar los patrones de alcanos, alcoholes y ácidos se han empleado las jeringas de 1000, 500, 250, 100 y 50 μL . Para el calibrado de ácidos y alcoholes también se ha utilizado el matraz de 25 mL. Para el caso de PAHs se han usado las jeringas de 500, 250, 100 y 50 μL . Las incertidumbres de la etapa de dilución para cada compuesto son:

$$u_{\text{alcanos}} = 0.0103 \text{ mL}$$

$$u_{\text{alcoholes/ácidos}} = 0.0212 \text{ mL}$$

$$u_{\text{PAHs}} = 0.0095 \text{ mL}$$

D.1.3 - Incertidumbre de la balanza analítica: ésta ha sido calculada por el Gabinete de Calidad del CIEMAT. El valor de la incertidumbre obtenido ha sido de $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ g}$.

La incertidumbre de la concentración inicial de los compuestos, según la ley de propagación de incertidumbres es:

$$\frac{U_{\text{Conc}_o}}{\text{Conc}_o} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{pat}}}{\text{Conc}_{\text{pat}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{dilu}}}{\text{Vol}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{balanza}}}{\text{masa}}\right)^2} \quad \text{(Ecuación 23)}$$

En la Tabla 31 se presentan los valores obtenidos para cada uno de los compuestos estudiados.

Tabla 31: Incertidumbre de la concentración inicial de los compuestos.

Compuesto	U_{pat}	Conc_p ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	U_{dilu}	Vol (mL)	U_{bal}	Masa (g)	$\frac{U_{\text{Conc}_o}}{\text{Conc}_o}$
Nonadecano	2.507	501.4	0.0103	1	-	-	0.0114
Nonacosano	2.470	494.0	0.0103	1	-	-	0.0114
Nonatriacontano	2.483	496.5	0.0103	1	-	-	0.0114
Antraceno	1.003	100.3	0.0095	0.5	-	-	0.0215
B[ghi]Pe	1.001	100.1	0.0095	0.5	-	-	0.0215
Dodecanol	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00270	0.0071
Docosanol	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00264	0.0072
Ác. Dodecanoico	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00247	0.0077
Ác. Esteárico	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00258	0.0074
Ác. Tetracosanoico	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00249	0.0077
Ác. Oleico	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00242	0.0079
Ác. Pínico	-	-	0.0212	25	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00266	0.0072

D.2 –Incertidumbre de la recta de calibrado. Existen varias fuentes de incertidumbre a considerar:

- Variaciones aleatorias en la medida del área del pico cromatográfico.
- Efectos aleatorios resultantes de los errores en los valores de concentración asignados.
- Asumir la linealidad de la recta de calibrado.

De acuerdo con la ecuación 17, en la que se expresa la estimación de la concentración de una especie a través de una recta de calibrado, y la ecuación 15, sobre la ley de propagación de incertidumbres, la incertidumbre asociada a la concentración medida vendrá dada por la siguiente expresión:

$$U_{\text{C}_{\text{análisis}}}^2 = \frac{U_{\text{señal}}^2}{b^2} + \frac{U_a^2}{b^2} + \frac{U_b^2 (\text{señal} - a)^2}{b^4} \quad \text{(Ecuación 24)}$$

$$\frac{U_{C_{\text{análisis}}}^2}{C_{\text{análisis}}^2} = \frac{U_{\text{señal}}^2}{(\text{señal} - a)^2} + \frac{U_a^2}{(\text{señal} - a)^2} + \frac{U_b^2}{b^2} \quad \text{(Ecuación 25)}$$

El primer término de la Ecuación 25 se refiere a la incertidumbre asociada a la señal analítica medida, el área del pico cromatográfico. El segundo término se refiere a la incertidumbre asociada a la ordenada en el origen y el tercer a la incertidumbre asociada a la pendiente del calibrado.

D.2.1 - Incertidumbre de la señal analítica puede ser calculada como una incertidumbre tipo A. Para calcularla se medirá el área del pico cromatográfico corregido al realizar 4 réplicas de la inyección de una disolución de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-3}$ para alcanos, $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-3}$ para PAHs y $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-3}$ para alcoholes y ácidos. En la tabla 32 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 32: Incertidumbre de la señal analítica medida.

Compuesto	Promedio Señal	$S_{\text{señal}}$	$U_{\text{señal}}$
Nonadecano	7.527	0.182	0.1551
Nonacosano	13.047	0.349	0.2968
Nonatriacontano	6.117	0.362	0.3075
Antraceno	166.993	5.473	4.6522
B[ghi]Pe	127.725	4.664	3.9644
Dodecanol	1.942	0.152	0.1295
Docosanol	2.246	0.170	0.1446
Ác. Dodecanoico	1.090	0.083	0.0706
Ác. Esteárico	4.273	0.322	0.2741
Ác. Tetracosanoico	1.662	0.137	0.1169
Ác. Oleico	2.134	0.155	0.1317
Ác. Pínico	1.022	0.076	0.0650

D.2.2 - Incertidumbres de la ordenada en el origen y de la pendiente: pueden ser calculada a partir de los valores de s_a y s_b facilitados por el software empleado en el cálculo de la recta de calibrado. Las expresiones para calcularlas son:

$$u_a = w \frac{s_a}{\sqrt{n}} \quad u_b = w \frac{s_b}{\sqrt{n}} \quad \text{(Ecuación 26 y 27)}$$

Donde s_a y s_b son las desviaciones estándar de la ordenada y de la pendiente, n es el número de puntos de la recta de calibrado y w es un factor de corrección cuando $n < 10$.

En la Tabla 33 se presentan los valores obtenidos para cada uno de los compuestos estudiados en este análisis.

Tabla 33: Incertidumbre de la ordenada y pendiente de la recta de calibrado.

Compuesto	Ordenada Origen (a)	Pendiente (b)	s_a	s_b	u_a	u_b
Nonadecano	-0.0740	1.6814	0.0656	0.0151	0.0322	0.0074
Nonacosano	-0.2284	2.0045	0.1454	0.0334	0.0714	0.0164
Nonatriacontano	-0.2947	0.9005	0.0879	0.0202	0.0432	0.0100
Antraceno	-3.9525	1.3233	2.3325	0.0054	1.1461	0.0026
B[ghi]Pe	-4.1301	0.9312	4.0216	0.0092	1.9760	0.0045
Dodecanol	-0.1251	0.0737	0.0747	0.0032	0.0291	0.0016
Docosanol	-0.0755	0.0943	0.0507	0.0023	0.0249	0.0011
Ác. Dodecanoico	-0.0302	0.0597	0.0221	0.0020	0.0117	0.0011
Ác. Esteárico	-0.05413	0.0881	0.0396	0.0034	0.0210	0.0018
Ác. Tetracosanoico	-0.0862	0.0589	0.0308	0.0025	0.0193	0.0016
Ác. Oleico	-0.1605	0.0718	0.0636	0.0030	0.0312	0.0015
Ác. Pínico	-0.0425	0.0202	0.0180	0.0007	0.0088	0.0003

De acuerdo con la ecuación 25, la contribución del calibrado a la incertidumbre de la concentración medida es la suma de tres términos, la contribución de la señal analítica, de la pendiente y de la ordenada. Para el cálculo de la contribución a la incertidumbre del calibrado, se emplea la señal analítica obtenida de los patrones empleados, concretamente, patrones de $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (PAHs), $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (alcanos) y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (alcoholes y ácidos). Los valores obtenidos para cada compuesto estudiado están reflejados en la Tabla 34.

Tabla 34: Contribución del calibrado a la incertidumbre.

Compuesto	Ordenada origen	Señal	Pendiente	$\frac{U_{\text{señal}}^2}{(\text{señal} - a)^2}$	$\frac{U_a^2}{(\text{señal} - a)^2}$	$\frac{U_b^2}{b^2}$	$\frac{U_{C_{\text{análisis}}}^2}{C_{\text{análisis}}^2}$
Nonadecano	-0.0740	7.527	1.6814	0.0004163	0.0000179	0.0000194	0.0004536
Nonacosano	-0.2284	13.047	2.0045	0.0004997	0.0000289	0.0000669	0.0005956
Nonatriacontano	-0.2947	6.117	0.9005	0.0022998	0.0000454	0.0001233	0.0024685
Antraceno	-3.9525	166.993	1.3233	0.0007406	0.0000449	0.0000039	0.0007894
B[ghi]Pe	-4.1301	127.725	0.9312	0.0009040	0.0002246	0.0000234	0.0011519
Dodecanol	-0.1251	1.942	0.0737	0.0039226	0.0001982	0.0004713	0.0045921
Docosanol	-0.0755	2.246	0.0943	0.0038825	0.0001150	0.0001361	0.0041336
Ác. Dodecanoico	-0.0302	1.090	0.0597	0.0039760	0.0001091	0.0003395	0.0044246
Ác. Esteárico	-0.05413	4.273	0.0881	0.0040122	0.0000236	0.0004174	0.0044532
Ác. Tetracosanoico	-0.0862	1.662	0.0589	0.0044717	0.0001219	0.0007379	0.0053315
Ác. Oleico	-0.1605	2.134	0.0718	0.0032951	0.0001849	0.0004364	0.0039164
Ác. Pínico	-0.0425	1.022	0.0202	0.0037332	0.0000683	0.0002206	0.0040221

D.3- Contribución de la repetibilidad de la señal cromatográfica

Para calcular la contribución a la incertidumbre de la repetibilidad de la señal analítica, se realizaron 4 réplicas de la inyección de una disolución de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-3}$ para alcanos, $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-3}$ para PAHs y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-3}$ para alcoholes y ácidos. En la Tabla 35 se representan los valores de la desviación estándar obtenida, así como el valor de su incertidumbre.

Tabla 35: Incertidumbre asociada a la repetibilidad de la señal analítica.

Compuesto	Conc. ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Desviación típica relativa	$U_r (\bar{X})$	$\frac{U_{\text{Rep}}}{\text{Conc}_r}$
Nonadecano	4.521	0.109	0.092	0.02035
Nonacosano	6.492	0.171	0.145	0.02234
Nonatriacontano	7.120	0.402	0.341	0.04789
Antraceno	1.058	0.020	0.017	0.01602
B[ghi]Pe	1.206	0.109	0.093	0.07682
Dodecanol	4.676	0.116	0.098	0.02096
Docosanol	3.473	0.135	0.115	0.03311
Ác. Dodecanoico	6.066	0.244	0.207	0.03412
Ác. Esteárico	6.029	0.303	0.257	0.04263
Ác. Tetracosanoico	4.650	0.123	0.105	0.02258
Ác. Oleico	7.563	0.387	0.329	0.04350
Ác. Pínico	7.760	0.323	0.275	0.03544

Una vez evaluadas las incertidumbres correspondientes a la preparación de patrones, calibrado y a la repetibilidad de la señal analítica, siguiendo la ley de propagación de incertidumbres se calcula

la incertidumbre de la concentración medida mediante técnicas cromatográficas.

$$\frac{U_{\text{Análisis}}}{\text{Conc}_{\text{Análisis}}} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{Conc}_0}}{\text{Conc}_0}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{Calibrado}}}{\text{Conc}_{\text{cal}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{Rep}}}{\text{Conc}_r}\right)^2} \quad (\text{Ecuación 28})$$

En la Tabla 36 se presentan los valores obtenidos.

Tabla 36: Incertidumbre de la concentración medida en GC/MS y HPLC.

Compuesto	$\frac{U_{\text{Conc}_0}}{\text{Conc}_0}$	$\frac{U_{\text{Calibrado}}}{\text{Conc}_{\text{cal}}}$	$\frac{U_{\text{Rep}}}{\text{Conc}_r}$	$\frac{U_{\text{Análisis}}}{\text{Conc}_{\text{análisis}}}$
Nonadecano	0.0114	0.02130	0.02035	0.03159
Nonacosano	0.0114	0.02440	0.02234	0.03499
Nonatriacontano	0.0114	0.04968	0.04789	0.06994
Antraceno	0.0215	0.02810	0.01602	0.03884
B[ghi]Pe	0.0215	0.03394	0.07682	0.08669
Dodecanol	0.0071	0.06777	0.02096	0.07129
Docosanol	0.0072	0.06429	0.03311	0.07267
Ác. Dodecanoico	0.0077	0.06652	0.03412	0.07516
Ác. Esteárico	0.0074	0.06673	0.04263	0.07953
Ác. Tetracosanoico	0.0077	0.07302	0.02258	0.07682
Ác. Oleico	0.0079	0.06258	0.04350	0.07662
Ác. Pínico	0.0072	0.06342	0.03544	0.07301

Como último paso, se calcula la incertidumbre de la concentración en aire de cada uno de los compuestos evaluados. Para ello, se sigue la ley de propagación de incertidumbres.

$$\frac{U_{\text{Conc}_{\text{aire}}}}{\text{Conc}_{\text{aire}}} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{area}}}{\text{Area}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{VOL}_{\text{aire}}}}{\text{VOL}_{\text{aire}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{Análisis}}}{\text{Conc}_{\text{Análisis}}}\right)^2} \quad (\text{Ecuación 29})$$

En la Tabla 37 se presenta la incertidumbre de la concentración en aire de los 12 compuestos evaluados. El volumen de muestra analizada es de 1 mL, a excepción de los alcanos que es de 0.5 mL, el volumen de aire muestreado es de 730 m³ y el área del filtro es de 118.8 cm².

Tabla 37: Incertidumbre de la concentración en aire.

Compuesto	$\frac{U_{VOL_{muestra}}}{VOL_{muestra}}$	$\frac{U_{area}}{Area}$	$\frac{U_{Analisis}}{Conc_{analisis}}$	$\frac{U_{Conc_{aire}}}{Conc_{aire}}$
Nonadecano	0.00413	0.00034	0.03159	0.03186
Nonacosano	0.00413	0.00034	0.03499	0.03523
Nonatriacontano	0.00413	0.00034	0.06994	0.07006
Antraceno	0.00826	0.00034	0.03884	0.03971
B[ghi]Pe	0.00826	0.00034	0.08669	0.08708
Dodecanol	0.00413	0.00034	0.07129	0.07141
Docosanol	0.00413	0.00034	0.07267	0.07279
Ác. Dodecanoico	0.00413	0.00034	0.07516	0.07527
Ác. Esteárico	0.00413	0.00034	0.07953	0.07964
Ác. Tetracosanoico	0.00413	0.00034	0.07682	0.07693
Ác. Oleico	0.00413	0.00034	0.07662	0.07673
Ác. Pínico	0.00413	0.00034	0.07301	0.07313

2.7.2.3.2. Contribución de la etapa de muestreo

La contribución a la incertidumbre total de la etapa de muestreo ha sido estimada como la incertidumbre del aire muestreado. El cálculo de la incertidumbre del volumen de aire muestreado está influenciado por dos contribuciones: el efecto de la temperatura y el dispositivo de medida.

Efecto de la temperatura. Considerando una variación posible de la temperatura a lo largo del día de $\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y siendo el coeficiente de expansión del aire a 0°C de $3.67 \cdot 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. La incertidumbre asociada para un volumen de aire muestreado de 730 m^3 considerando una distribución rectangular es:

$$u_{\text{temperatura}} = \frac{(730 \cdot 3.67 \cdot 10^{-4} \cdot 15)}{\sqrt{3}} = 2.32\text{ m}^3 \quad \text{(Ecuación 31)}$$

Incertidumbre del dispositivo de medida. Debido a que el fabricante no suministró ningún valor, se estima una incertidumbre de $\pm 1\%$ del volumen muestreado (730 m^3).

$$u_{\text{dispositivo}} = 7.3\text{ m}^3$$

Según la ley de propagación de incertidumbres, el valor de la incertidumbre del volumen de aire muestreado es:

$$u_{\text{airemuestreado}} = \sqrt{2.32^2 + 7.3^2} = 7.66\text{ m}^3 \quad \text{(Ecuación 32)}$$

2.7.2.3.3. Contribución de la etapa de derivatización

Según el esquema presentado en el apartado 2.7.2, la etapa de derivatización contribuye a la incertidumbre total de los compuestos ácidos y alcohólicos. Para evaluar su contribución se han realizado 7 réplicas de la etapa de derivatización, con concentraciones de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ácidos y alcoholes. En la Tabla 38 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 38: Incertidumbre de la etapa de derivatización.

Compuesto	Conc. ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	s ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	U_{Derivat} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	U_{Derivat}
Dodecanol	4.072	0.378	0.186	0.046
Docosanol	2.986	0.136	0.067	0.022
Ác. Dodecanoico	5.368	0.328	0.161	0.030
Ác. Esteárico	5.282	0.218	0.107	0.020
Ác. Tetracosanoico	4.102	0.314	0.154	0.038
Ác. Oleico	6.635	0.281	0.138	0.021
Ác. Pínico	6.903	0.334	0.164	0.024

2.7.2.3.4. Contribución de la etapa de extracción y concentración.

Para calcular la contribución de la etapa de extracción en la incertidumbre final del proceso, se realizaron 4 réplicas del procedimiento de extracción de un filtro marcado con los compuestos a analizar. La disolución resultante fue concentrada mediante rotavapor y mediante corriente de nitrógeno. En la Tabla 39 se incluyen las incertidumbres deducidas de este análisis.

Tabla 39: Incertidumbre de la etapa de extracción.

Compuesto	Conc. ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	s ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	U_{Extrac} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	U_{Extrac}
Nonadecano	1.829	0.053	0.045	0.025
Nonacosano	2.967	0.085	0.030	0.010
Nonatriacontano	0.880	0.044	0.038	0.043
Antraceno	0.296	0.024	0.020	0.068
B[ghi]Pe	0.621	0.054	0.046	0.074
Dodecanol	13.294	0.306	0.260	0.020
Docosanol	13.228	0.732	0.622	0.047
Ác. Dodecanoico	25.637	0.681	0.578	0.023
Ác. Esteárico	21.123	0.382	0.325	0.015
Ác. Tetracosanoico	26.902	0.681	0.579	0.022
Ác. Oleico	26.660	0.749	0.637	0.024
Ác. Pínico	20.225	0.431	0.367	0.018

2.7.2.3.5. Contribución de la etapa de "clean up"

Al igual que en la etapa de extracción, para calcular la contribución del "clean up" en la incertidumbre final del proceso se realizaron 4 réplicas del procedimiento. En la Tabla 40 se presentan los resultados de este análisis.

Tabla 40: Incertidumbre de la etapa de "clean up".

Compuesto	Conc. (mg·L ⁻¹)	s (mg·L ⁻¹)	U _{Clean up} (mg·L ⁻¹)	U _{Clean up}
Nonadecano	3.154	0.164	0.139	0.044
Nonacosano	6.159	0.687	0.584	0.095
Nonatriacontano	3.157	0.121	0.103	0.033
Antraceno	0.458	0.021	0.018	0.039
B[ghi]Pe	1.684	0.031	0.027	0.016
Dodecanol	3.840	0.055	0.047	0.012
Docosanol	6.526	0.683	0.581	0.089
Ác. Dodecanoico	3.263	0.120	0.102	0.031
Ác. Estearico	4.840	0.012	0.010	0.002
Ác. Tetracosanoico	2.741	0.211	0.179	0.065
Ác. Oleico	15.252	0.612	0.520	0.034
Ác. Pírico	5.609	0.237	0.202	0.036

2.7.2.4 Cálculo de la incertidumbre combinada

El primer paso para calcular la incertidumbre combinada, consiste en expresar todas las incertidumbres calculadas en la etapa 3 como incertidumbres estándar. En la Tabla 41 se presentan los valores de incertidumbre estándar para cada uno de los componentes.

Tabla 41: Contribuciones de las fuentes de incertidumbre que afectan a la incertidumbre total de la concentración en aire.

Compuesto	U (Medida)	U (Muestreo)	U (Extrac.)	U (Derivat.)	U (Clean-up)
Nonadecano	0.03186	0.0105	0.025	-	0.044
Nonacosano	0.03523	0.0105	0.010	-	0.095
Nonatriacontano	0.07006	0.0105	0.043	-	0.033
Antraceno	0.03971	0.0105	0.068	-	0.039
B[ghi]Pe	0.08708	0.0105	0.074	-	0.016
Dodecanol	0.07141	0.0105	0.020	0.0456	0.012
Docosanol	0.07279	0.0105	0.047	0.0223	0.089
Ác. Dodecanoico	0.07527	0.0105	0.023	0.0300	0.031
Ác. Estearico	0.07964	0.0105	0.015	0.0203	0.002
Ác. Tetracosanoico	0.07693	0.0105	0.022	0.0376	0.065
Ác. Oleico	0.07673	0.0105	0.024	0.0208	0.034
Ác. Pírico	0.07313	0.0105	0.018	0.0238	0.036

Como puede apreciarse en la Tabla 40, todas las fuentes de incertidumbre son significativas y no se puede omitir ninguna contribución.

El siguiente paso consiste en calcular la incertidumbre combinada estándar. En el caso de que los componentes de la incertidumbre sean variables independientes, la expresión para calcular la incertidumbre combinada es:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad \textbf{(Ecuación 33)}$$

En este estudio se considera que las diferentes variables, incertidumbre de la medida, incertidumbre de la extracción, incertidumbre de la etapa de clean-up e incertidumbre de la etapa de derivatización, son independientes

El paso final consiste en multiplicar la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura escogido, k , con el propósito de obtener la incertidumbre expandida. En la mayoría de trabajos el factor de cobertura escogido es 2, que corresponde a un nivel de confianza del 95%. La incertidumbre expandida nos proporciona un intervalo, en el cual, se encuentran la mayoría de valores con un cierto grado de confianza.

En las Tablas 42 y 43 se presentan la incertidumbre combinada y expandida de cada uno de los compuestos estudiados.

Tabla 42: Incertidumbre combinada (%).

Compuesto	Incertidumbre combinada	Compuesto	Incertidumbre combinada
Nonadecano	6 %	Docosanol	13 %
Nonacosano	10 %	Ác. Dodecanoico	9 %
Nonatriacontano	9 %	Ác. Esteárico	8 %
Antraceno	9 %	Ác. Tetracosanoico	11 %
B[ghi]Pe	12 %	Ác. Oleico	9 %
Dodecanol	9 %	Ác. Pínico	9 %

Tabla 43: Incertidumbre expandida (%).

Compuesto	Incertidumbre expandida	Compuesto	Incertidumbre expandida
Nonadecano	12 %	Docosanol	25 %
Nonacosano	20 %	Ác. Dodecanoico	18 %
Nonatriacontano	18 %	Ác. Esteárico	17 %
Antraceno	18 %	Ác. Tetracosanoico	22 %
B[ghi]Pe	23 %	Ác. Oleico	18 %
Dodecanol	18 %	Ác. Pínico	17 %

2.8. CONTROL DE CALIDAD DEL MÉTODO ANALÍTICO

2.8.1. Calidad de la medida analítica

Para estimar los parámetros de calidad hay que considerar en conjunto todo el proceso analítico. Este trabajo consta de una etapa de muestreo, un tratamiento de muestra que consiste en una extracción sólido-líquido, diferentes etapas de concentración, una etapa de separación y limpieza, etapas de derivatización y por último, el análisis de la muestra mediante técnicas cromatográficas.

2.8.1.1. Sensibilidad, selectividad y límites de detección

La *sensibilidad* nos indica la capacidad de respuesta de un método analítico para distinguir pequeñas variaciones en la concentración de la especie a determinar. Cuanto más sensible sea un método analítico, ligeros incrementos de la concentración del analito producirán aumentos significativos en la señal analítica obtenida.

En química analítica la sensibilidad se define como la pendiente de la curva de calibrado, realizada por el procedimiento de mínimos cuadrados. En el apartado 2.6.1.2 se presentan los calibrados obtenidos para alcanos (Tabla 21), alcoholes (Tabla 22) y ácidos (Tablas 23 y 24) usando GC/MS, mientras que en el apartado 2.6.2.2 se presentan los calibrados de los PAHs mediante HPLC (Tabla 25).

Para los *n*-alcanos la sensibilidad aumenta con el número de carbono de la cadena alifática, alcanzándose un máximo en el pentacosano, para a continuación, disminuir ligeramente. Los valores obtenidos están comprendidos entre $0.65 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ para el undecano y $2.08 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ para el pentacosano. Se ha observado que los alcanos con un número impar de carbono tienen una sensibilidad ligeramente superior a los congéneres con un número par de carbono.

Este perfil de la sensibilidad se debe al tipo de inyección empleada en el análisis cromatográfico. Los compuestos con bajo peso molecular se evaporan muy fácilmente y se producen pérdidas, mientras que los de mayor

peso molecular no se evaporan totalmente en el inyector y quedan adsorbidos en el "liner", sin llegar la totalidad al detector.

Al igual que sucede con los alcanos, la sensibilidad de los alcoholes aumenta con el número de carbonos, alcanzando el máximo en el octadecanol para a continuación disminuir ligeramente. Así pues, la sensibilidad está comprendida entre $0.074 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ (dodecanol) y $0.098 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ (octadecanol) empleando GC/MS en modo SCAN y entre $0.0032 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ (dodecanol) y $0.0041 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ (octadecanol) empleando GC/MS en modo SIM (m/z 103).

La sensibilidad de los ácidos carboxílicos sigue el mismo patrón que alcanos y alcoholes. La sensibilidad es menor para el ácido decanoico ($0.042 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ en modo SCAN y $0.0046 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ en modo SIM) y máxima en el ácido octadecanoico ($0.088 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ en modo SCAN y $0.0102 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ en modo SIM).

Para el resto de compuestos estudiados, la sensibilidad es un orden de magnitud superior en el caso de los ácidos azelaico, oleico, linoleico y palmitoleico, en comparación con los ácidos pínico, pinónico y norpinónico. Los valores están recogidos en la Tabla 24.

La sensibilidad de los PAHs está comprendida entre los $1.937 \text{ L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ para el BaA y los $30.515 \text{ L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ para el BkF. Los compuestos que presentan una mayor sensibilidad son el BkFl, Chr, Ph y Fl.

La *selectividad* describe la capacidad de un método analítico para diferenciar varias sustancias en la muestra. Este concepto es aplicable a métodos en los que se separan y cuantifican dos o más componentes, como es el caso de las técnicas cromatográficas.

En cromatografía la selectividad se expresa mediante el factor de separación, α , que nos proporciona la separación entre dos picos mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\kappa_B}{\kappa_A} = \frac{t_{r(B)} - t_M}{t_{r(A)} - t_M} \quad \textbf{(Ecuación 34)}$$

Siendo α el factor de retención, t_m el tiempo muerto de la columna y t_r los tiempos de retención de los dos picos cromatográficos.

En las Tablas 44-47 se presentan los valores del factor de selectividad para todos los compuestos estudiados.

Tabla 44: Cálculo del factor de selectividad para los *n*-alcanos.

Compuesto	t_m (min)	t_r (min)	α	Compuesto	t_m (min)	t_r (min)	α
Alcano C ₁₁	1.0	6.275	1.546				
Alcano C ₁₂	1.0	9.157		Alcano C ₂₇	1.0	35.524	1.022
Alcano C ₁₃	1.0	12.071	1.249	Alcano C ₂₈	1.0	36.267	
Alcano C ₁₄	1.0	14.828		Alcano C ₂₉	1.0	36.976	1.019
Alcano C ₁₅	1.0	17.403	1.146	Alcano C ₃₀	1.0	37.660	
Alcano C ₁₆	1.0	19.806		Alcano C ₃₁	1.0	38.400	1.022
Alcano C ₁₇	1.0	22.208	1.103	Alcano C ₃₂	1.0	39.233	
Alcano C ₁₈	1.0	24.400		Alcano C ₃₃	1.0	40.196	1.029
Alcano C ₁₉	1.0	26.226	1.075	Alcano C ₃₄	1.0	41.318	
Alcano C ₂₀	1.0	28.120		Alcano C ₃₅	1.0	42.653	1.038
Alcano C ₂₁	1.0	29.655	1.044	Alcano C ₃₆	1.0	44.247	
Alcano C ₂₂	1.0	30.921		Alcano C ₃₇	1.0	46.160	1.051
Alcano C ₂₃	1.0	32.023	1.032	Alcano C ₃₈	1.0	48.458	
Alcano C ₂₄	1.0	33.007		Alcano C ₃₉	1.0	51.237	1.067
Alcano C ₂₅	1.0	33.907	1.025	Alcano C ₄₀	1.0	54.588	
Alcano C ₂₆	1.0	34.740					

Tabla 45: Cálculo del factor de selectividad para los PAHs.

Compuesto	t_m (min)	t_r (min)	α	Compuesto	t_m (min)	t_r (min)	α
F	1.0	9.652	1.158	Chr	1.0	20.475	1.155
Ph	1.0	11.016		BbF	1.0	23.498	
An	1.0	12.295	1.154	BkF	1.0	25.11	1.057
Fl	1.0	14.04		BaP	1.0	26.485	
Py	1.0	15.216	1.291	DBA	1.0	28.386	1.060
BaA	1.0	19.349		BghiPe	1.0	30.035	

Tabla 46: Cálculo del factor de selectividad para los alcoholes.

Compuesto	tm (min)	tr (min)	a	Compuesto	tm (min)	tr (min)	a
Alcohol C ₁₂	1.0	10.874	1.167	Alcohol C ₁₆	1.0	17.812	1.206
Alcohol C ₁₃	1.0	12.526		Alcohol C ₁₈	1.0	21.269	
Alcohol C ₁₄	1.0	14.276	1.133	Alcohol C ₂₀	1.0	24.535	1.130
Alcohol C ₁₅	1.0	16.040		Alcohol C ₂₂	1.0	27.589	

Tabla 47: Cálculo del factor de selectividad para los ácidos carboxílicos.

Compuesto	tm (min)	tr (min)	a	Compuesto	tm (min)	tr (min)	a
Ácido C ₁₀	1.0	9.144	1.186	Ácido C ₁₈	1.0	22.733	1.074
Ácido C ₁₁	1.0	10.658		Ácido C ₁₉	1.0	24.348	
Ácido C ₁₂	1.0	12.292	1.153	Ácido C ₂₀	1.0	25.926	1.060
Ácido C ₁₃	1.0	14.023		Ácido C ₂₁	1.0	27.426	
Ácido C ₁₄	1.0	14.799	1.201	Ácido C ₂₂	1.0	28.891	1.051
Ácido C ₁₅	1.0	17.579		Ácido C ₂₃	1.0	30.308	
Ácido C ₁₆	1.0	19.340	1.093	Ácido C ₂₃	1.0	30.308	1.046
Ácido C ₁₇	1.0	21.054		Ácido C ₂₄	1.0	31.664	

Una ventaja de emplear la espectrometría de masas como técnica de detección es su elevada selectividad. Cada uno de los compuestos que han sido separados mediante técnicas cromatográficas, genera un espectro de masas característico, siendo muy difícil confundir dos compuestos a pesar de ser eluidos con tiempos de retención similares.

La existencia de interferencias es función del modo de adquisición de datos que utilice el espectrómetro de masas. Empleando la detección en modo SIM, se monitorizan únicamente los iones de interés, por lo que las interferencias son menos probables. Para el caso de los *n*-alcanos no se ha observado la presencia de ningún compuesto que eluya con tiempo de retención similar a alguno de los analitos estudiados. El número de interferencias es superior en el caso de analizar en modo SCAN. Se ha observado la presencia de algunos ftalatos, que presentaban un tiempo de retención similar a algunos alcoholes y ácidos, existiendo coelución de algún compuesto de interés y el ftalato. Concretamente un ftalato coelucía junto con el alcohol de 22 átomos de carbono. En estos casos, la manera de cuantificar

el compuesto de interés consistía en extraer un ion que fuese característico del analito a cuantificar y que este ion, no estuviese presente en el espectro de masas del ftalato.

Los ftalatos fueron detectados en casi todas las muestras, pero los tiempos de retención a los que fueron identificados no interferían en el estudio de la fracción orgánica del aerosol.

Los *límites de detección y cuantificación* son parámetros analíticos empleados para determinar la calidad de la medida. En cromatografía, el L_D se define como la concentración asociada a la señal analítica más pequeña, que puede distinguirse con una cierta probabilidad. Según la IUPAC la expresión para calcular el L_D es:

$$L_D = 3 \cdot s_B \quad \textbf{(Ecuación 35)}$$

Para el caso del L_Q , éste se define como la concentración mínima de una especie que puede determinarse con precisión y exactitud aceptable. La expresión para calcular el L_Q es:

$$L_Q = 10 \cdot s_B \quad \textbf{(Ecuación 36)}$$

En las dos expresiones, s_B representa la desviación típica de la señal del fondo.

Se calcularon los L_D y L_Q a partir de las rectas de calibrado de cada compuesto (Tablas 48-50). Las expresiones para calcularlos son:

$$L_D = \frac{3 \cdot s_B}{m} \quad L_Q = \frac{10 \cdot s_B}{m} \quad \textbf{(Ecuaciones 37 y 38)}$$

La UIPAC emplea como fuente de variabilidad de las señales, la desviación estándar del blanco, o bien, la desviación estándar de los residuales del calibrado. Para el caso de las técnicas cromatográficas, el cálculo de la desviación estándar del blanco es más complejo, por lo que es más fiable emplear la desviación estándar de los residuales del calibrado.

Tabla 48: Límites de detección y cuantificación instrumental en aire de los compuestos alifáticos.

Compuesto	Intervalo linealidad (mg·L ⁻¹)	L _D aire (ng·m ⁻³)	L _Q aire (ng·m ⁻³)
Undecano	0.1 – 10	0.1	0.32
Dodecano	0.1 – 10	0.05	0.16
Tridecano	0.1 – 10	0.08	0.25
Tetradecano	0.1 – 10	0.12	0.39
Pentadecano	0.1 – 10	0.06	0.21
Hexadecano	0.1 – 10	0.05	0.15
Heptadecano	0.1 – 10	0.05	0.16
Octadecano	0.1 – 10	0.07	0.23
Nonadecano	0.1 – 10	0.07	0.24
Eicosano	0.1 – 10	0.09	0.33
Heneicosano	0.1 – 10	0.15	0.49
Docosano	0.1 – 10	0.15	0.49
Tricosano	0.1 – 10	0.16	0.54
Tetracosano	0.1 – 10	0.13	0.42
Pentacosano	0.1 – 10	0.13	0.42
Hexacosano	0.1 – 10	0.13	0.45
Heptacosano	0.1 – 10	0.13	0.43
Octacosano	0.1 – 10	0.13	0.45
Nonacosano	0.1 – 10	0.13	0.44
Tricontano	0.1 – 10	0.12	0.40
Hentriacontano	0.1 – 10	0.13	0.43
Dotriacontano	0.1 – 10	0.11	0.38
Tritriacontano	0.1 – 10	0.12	0.40
Tetratriacontano	0.1 – 10	0.12	0.41
Pentatriacontano	0.1 – 10	0.13	0.44
Hexatriacontano	0.1 – 10	0.13	0.43
Heptatriacontano	0.1 – 10	0.15	0.48
Octatriacontano	0.1 – 10	0.17	0.59
Nonatriacontano	0.1 – 10	0.19	0.63
Tetracontano	0.1 – 10	0.21	0.71
Fitano	0.1 – 10	0.05	0.15
Pristano	0.1 – 10	0.05	0.16

Tabla 49: Límites de detección y cuantificación instrumental en aire de PAHs.

Compuesto	Intervalo linealidad (µg·L ⁻¹)	L _D aire (pg·m ⁻³)	L _Q aire (pg·m ⁻³)
F	1 - 1000	0.3	1.0
Ph	1 - 1000	0.2	0.8
An	1 - 1000	0.6	2.0
Fl	1 - 1000	0.4	1.4
Py	1 - 1000	0.7	2.3
BaA	1 - 1000	0.9	2.9
Chr	1 - 1000	1.0	3.4
BbF	1 - 1000	0.3	1.0
BkF	1 - 1000	0.4	1.3
BaP	1 - 1000	0.4	1.3
DBA	1 - 1000	0.7	2.3
BghiPe	1 - 1000	0.6	2.0

Tabla 50: : Límites de detección y cuantificación instrumental en aire de los compuestos polares.

Compuesto	Intervalo linealidad (mg·L ⁻¹)	L _D aire (ng·m ⁻³)	L _O aire (ng·m ⁻³)
Dodecanol	0.1 – 50	0.45	1.5
Tridecanol	0.1 – 50	0.36	1.2
Tetradecanol	0.1 – 50	0.33	1.1
Pentadecanol	0.1 – 50	0.33	1.1
Hexadecanol	0.1 – 50	0.30	1.0
Octadecanol	0.1 – 50	0.30	1.0
Eicosanol	0.1 – 50	0.27	0.9
Docosanol	0.1 – 50	0.30	1.0
Ac. decanoico	0.1 – 25	0.18	0.6
Ac. undecanoico	0.1 – 25	0.12	0.4
Ac. dodecanoico	0.1 – 25	0.16	0.5
Ac. tridecanoico	0.1 – 25	0.16	0.5
Ac. tetradecanoico	0.1 – 25	0.20	0.7
Ac. pentadecanoico	0.1 – 25	0.19	0.7
Ac. hexadecanoico	0.1 – 25	0.19	0.6
Ac. heptadecanoico	0.1 – 25	0.20	0.6
Ac. octadecanoico	0.1 – 25	0.22	0.7
Ac. nonadecanoico	0.1 – 25	0.19	0.6
Ac. eicosanoico	0.1 – 25	0.22	0.7
Ac. heneicosanoico	0.1 – 25	0.18	0.6
Ac. docosanoico	0.1 – 25	0.17	0.6
Ac. tricosanoico	0.1 – 25	0.20	0.7
Ac. tetracosanoico	0.1 – 25	0.14	0.5
Ac. Pinónico	0.5 – 50	0.1	0.4
Ac. Norpinónico	0.5 – 50	0.5	1.4
Ac. Pínico	0.5 – 50	0.3	0.8
Ac. Azeláico	0.5 – 50	0.03	0.1
Ac. Palmitoleico	0.5 – 50	0.1	0.3
Ac. Linoleico	0.5 – 50	0.2	0.6
Ac. Oleico	0.5 – 50	0.03	0.1

2.8.2. Validación del método analítico

No existen materiales de referencia que incluyan valores certificados de concentración para el conjunto de compuestos orgánicos caracterizados en este trabajo. Únicamente los PAHs se encuentran certificados en el material de referencia SRM1649a de polvo urbano, por lo que se procedió a su análisis con la finalidad de realizar la validación de la determinación de PAHs en muestras de material particulado atmosférico.

2.8.2.1. Análisis del material de referencia certificada

Se pesaron tres alícuotas de material de referencia, todas ellas con un peso aproximado a 0.1 gramos. El material de referencia y un blanco siguieron la metodología analítica descrita en el apartado 2.5 de la presente Memoria.

Entre los PAH identificados se encuentra el Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno y el Indeno(123-cd)pireno. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 51 y en la Figura 24.

Tabla 51: Resultados del análisis del material de referencia SRM 1649a

Compuesto	Concentración certificada SRM 1649a (mg·Kg ⁻¹)	Concentración medida SRM 1649a (mg·Kg ⁻¹)
Fenantreno	4.14 ± 0.37	3.9 ± 0.8
Antraceno	0.432 ± 0.082	0.43 ± 0.05
Fluoranteno	6.45 ± 0.18	5.4 ± 0.8
Pireno	5.29 ± 0.25	5.4 ± 0.9
B(a)A	2.208 ± 0.073	1.9 ± 0.3
Criseno	3.049 ± 0.060	2.5 ± 0.5
B(b)F	6.45 ± 0.64	4.9 ± 0.9
B(k)F	1.913 ± 0.031	1.5 ± 0.3
B(a)P	2.509 ± 0.087	2.0 ± 0.3
In(123cd)Py	3.18 ± 0.72	2.8 ± 0.5

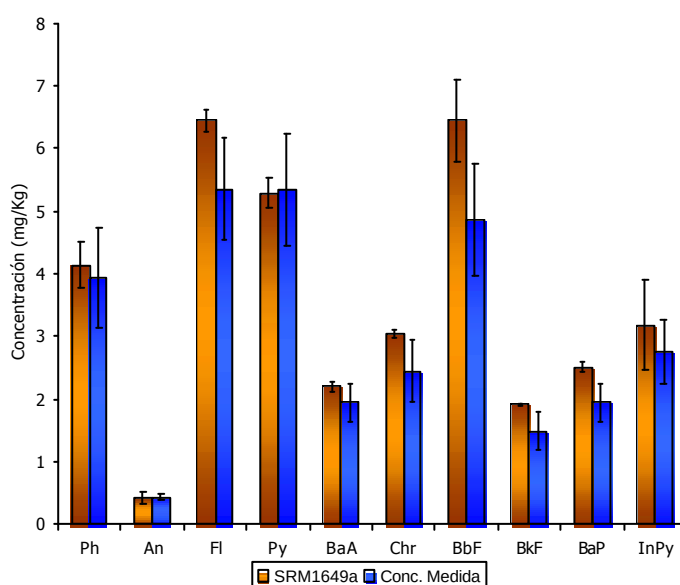


Figura 24:Resultado del análisis del material de referencia SRM1649a

2.8.2.2. Participación en el ejercicio intercomparativo de PAHs en sedimentos (Ejercicio 07CS2)

La Unidad de Cromatografía del CIEMAT participa regularmente en análisis intercomparativos de compuestos orgánicos en diversas matrices orgánicas.

Con el objetivo de ratificar el sistema analítico para la determinización de PAHs en muestras de material particulado, se presentan los resultados obtenidos en el ejercicio intercomparativo "07CS2" del programa Quality Consult del 2007 y organizado por "Associazione per lo sviluppo della qualità ambientale". Este estudio implicaba la determinación de An, BbFl, BghiPe, BkFl, Chy, Ph, Fl, InP y Py en suelos contaminados.

Las concentraciones certificadas de los 9 PAHs evaluados en el estudio estaban comprendidas entre 0.16 – 149 mg·Kg⁻¹. Nuestro laboratorio, realizó el análisis de los PAHs mediante dos técnicas diferentes: GC/MS y HPLC con detector de fluorescencia.

Para evaluar la calidad de nuestros resultados se representa el valor de Z-scores, definido de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Z = \frac{(X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}})}{\sigma}$$

Donde X_{lab} es la concentración obtenida en el laboratorio, X_{ref} es la concentración certificada y σ es la desviación estándar de la concentración certificada. En la figura 25 se presentan los resultados medidos para las dos técnicas de análisis realizadas.

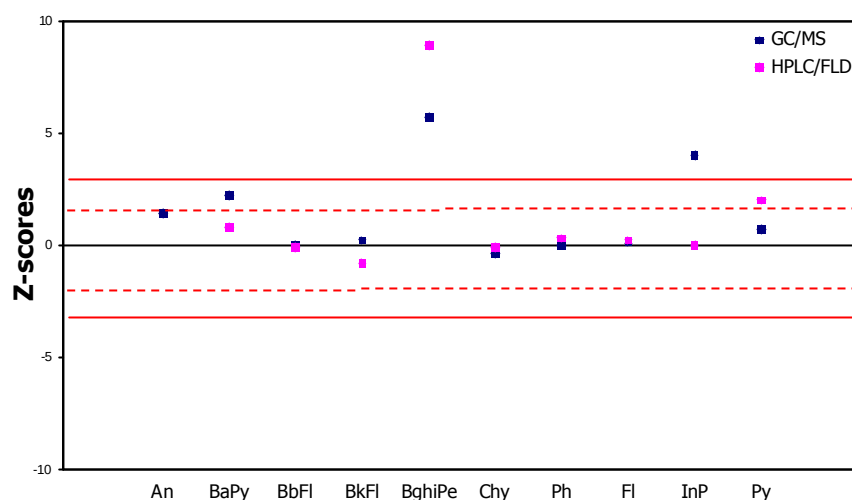


Figura 25: Resultados obtenidos en el estudio intercompartivo 07CS2

Como puede observarse en la figura 25, los resultados obtenidos para las dos técnicas presentan valores de Z-scores inferiores a ± 2 , siendo así, los resultados satisfactorios. La única excepción la ha presentado el análisis de BghiPe, ya que este compuesto presentaba la concentración más baja y el InP para GC/MS.

CAPÍTULO 3:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Se ha procedido al análisis de un total de 89 muestras de PM_{2.5}, recogidas entre los meses de abril de 2004 y abril de 2005. Los resultados del análisis gravimétrico están reflejados en la Tabla A del Anexo I.

En la Figura 26 se presentan los niveles de PM_{2.5} 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.

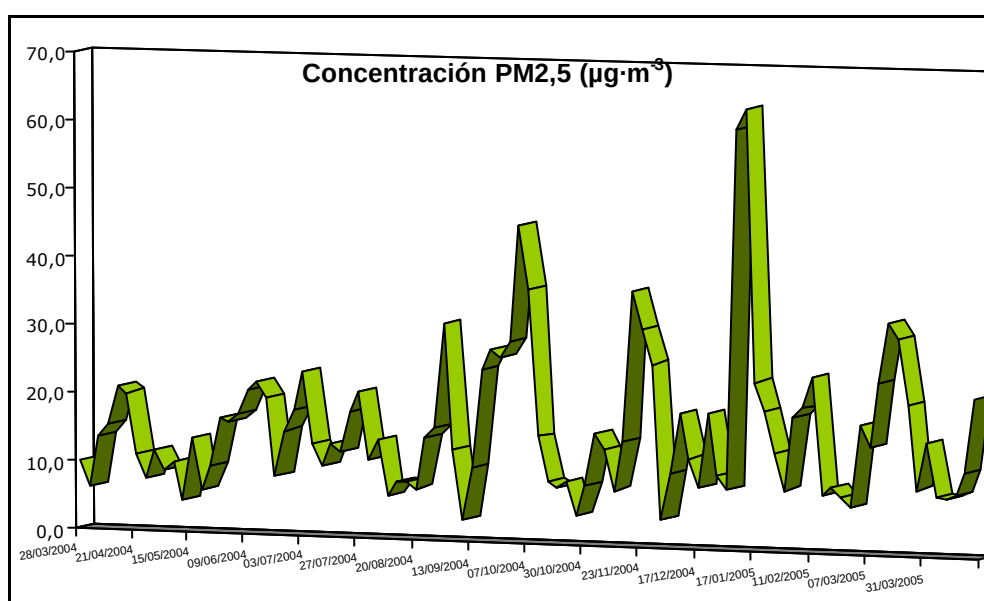


Figura 26: Concentración de PM_{2.5} obtenida en el muestreo desde Abril 2004 a Abril 2005.

En la Tabla 52 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 PM_{2.5}, 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 52: Valores medios e intervalos de concentración de la fracción PM_{2.5}, así como días muestreados y días que han presentado valores superiores a 35 µg·m⁻³.

Periodo muestreo	Muestras analizadas	Superaciones de PM _{2.5}	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 PM_{2.5}. Los fenómenos de estabilidad atmosférica favorecen los episodios de contaminación por PM_{2.5}, 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 PM_{2.5} 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 PM_{2.5} 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. ⁽¹²⁹⁾ 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 53.

Tabla 53: 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 PM_{2.5} sean ligeramente superiores ⁽¹²⁹⁾.

3.1.2. Comparación con otras zonas

Los resultados de PM_{2.5} 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 ⁽⁷⁵⁾, mientras que en Pekín ⁽⁵⁰⁾, 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. ⁽¹³⁰⁾, 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 ⁽¹³¹⁾ han medido los niveles de PM_{2.5} 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 $\mu\text{g m}^{-3}$.

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 ⁽¹³²⁾. 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 ⁽¹³³⁾ obtuvo las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ entre los días de la semana y los fines de semana.

En la Tabla 54 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 54: 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 PM_{2.5}.

3.2. ESTUDIO DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA

En las Tablas E, F, G, H e I del Anexo IV se recogen las concentraciones de cada uno de los compuestos estudiados en esta Memoria, 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 27-30 se presentan los cromatogramas típicos de la fracción de compuestos alifáticos en las cuatro estaciones estudiadas.

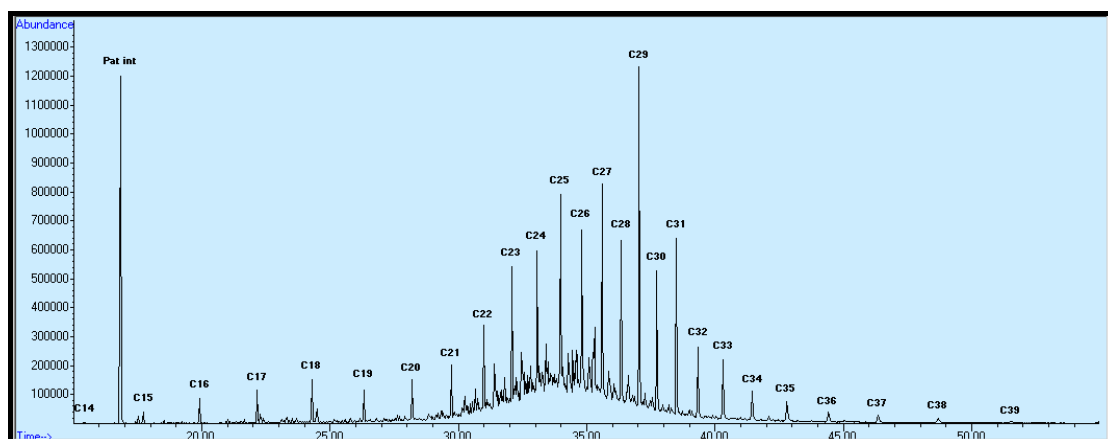


Figura 27: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 30/4/2004 (PRIMAVERA).

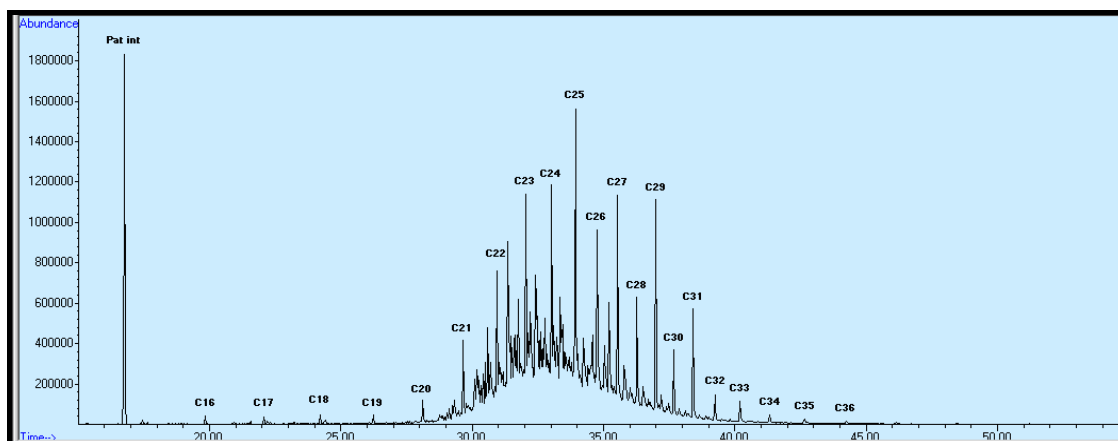


Figura 28: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 10/7/2004 (VERANO).

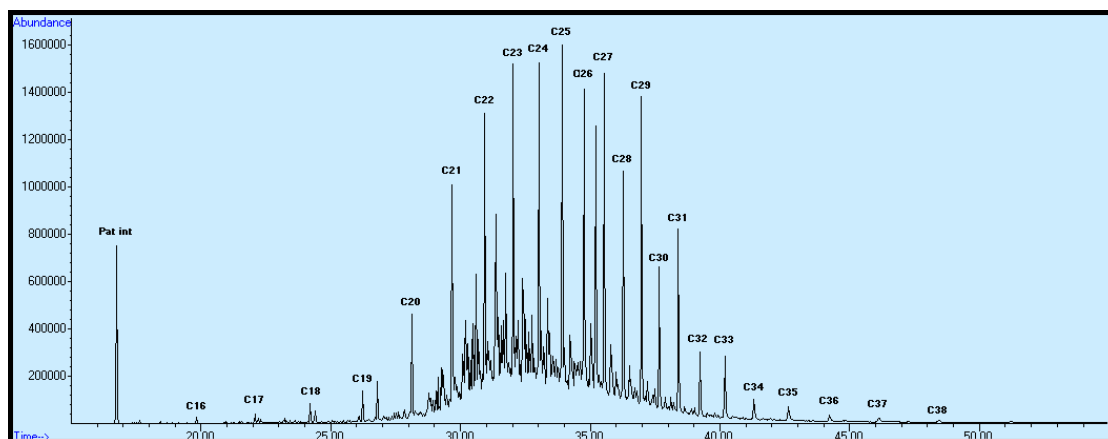


Figura 29: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 16/12/2004 (OTOÑO).

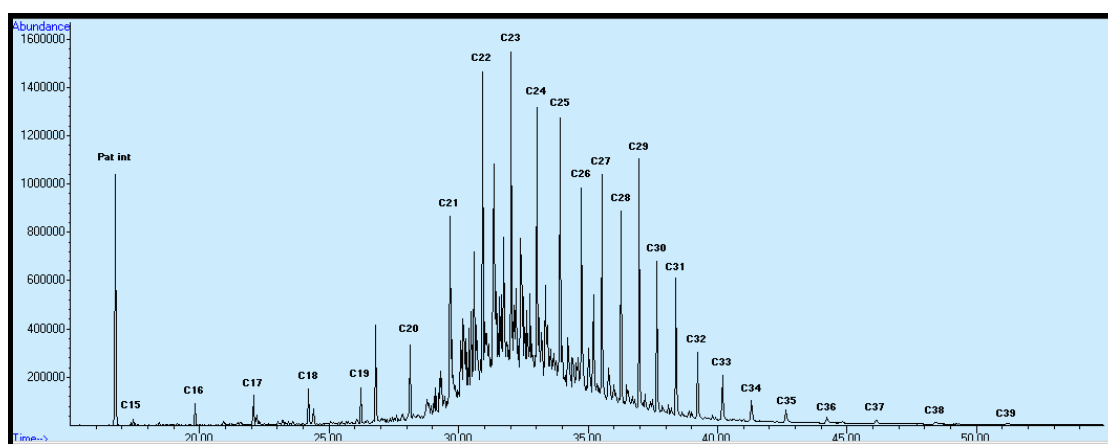


Figura 30: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos obtenidos en la muestra del 21/2/2005 (INVIERNO).

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 55 se presentan los valores medios anuales de los compuestos alifáticos estudiados.

Tabla 55: Valores medios anuales de los compuestos alifáticos.

Comp. alifático	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	s	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 ₃₁	1.61	1.10	11.02	1.713
C ₁₉	0.51	0.35	2.44	0.468	C ₃₂	0.68	0.44	8.74	1.032
C ₂₀	0.94	0.77	3.50	0.764	C ₃₃	0.86	0.44	5.29	1.079
C ₂₁	1.40	1.02	4.97	1.110	C ₃₄	0.55	0.38	3.49	0.527
C ₂₂	1.80	1.38	4.90	1.262	C ₃₅	0.50	0.33	2.56	0.423
C ₂₃	2.02	1.67	7.89	1.490	C ₃₆	0.38	0.30	1.30	0.232
C ₂₄	2.01	1.73	8.28	1.504	C ₃₇	0.33	0.29	0.88	0.159
C ₂₅	2.09	1.67	9.06	1.532	C ₃₈	0.34	0.35	0.92	0.174
C ₂₆	1.67	1.28	6.12	1.281	C ₃₉	0.27	0.28	0.74	0.149
C ₂₇	1.78	1.31	6.46	1.371	C ₄₀	0.25	0.26	0.69	0.139
C ₂₈	1.30	1.08	6.79	1.063	Fitano	1.12	1.06	2.88	0.473
C ₂₉	1.98	1.59	9.21	1.797	Pristano	0.78	0.72	3.42	0.484
C ₃₀	1.05	0.81	10.64	1.238	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 J del Anexo IV 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 56 se presentan los valores medios, las concentraciones máximas y la desviación estándar de cada uno de los PAHs estudiados en esta Memoria.

Tabla 56: Valores medios anuales de PAHs

PAHs	Promedio (pg·m ⁻³)	Mediana (pg·m ⁻³)	Máximo (pg·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 57 se presentan algunas de estas relaciones de concentración.

Tabla 57: Relaciones de concentración para los PAHs.

Día	$\frac{B(a)A}{B(a)A + Cr}$	$\frac{CPAHs}{TPAHs}$	$\frac{Fl}{Fl + Pyr}$	$\frac{B(a)A}{B(ghi)Pe}$	Día	$\frac{B(a)A}{B(a)A + Cr}$	$\frac{CPAHs}{TPAHs}$	$\frac{Fl}{Fl + Pyr}$	$\frac{B(a)A}{B(ghi)Pe}$
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 ⁽⁸²⁾. Los valores comprendidos entre 0.36 – 0.40 son típicos de automóviles que utilizan catalizador ⁽¹⁷⁾. 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 31-34 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.

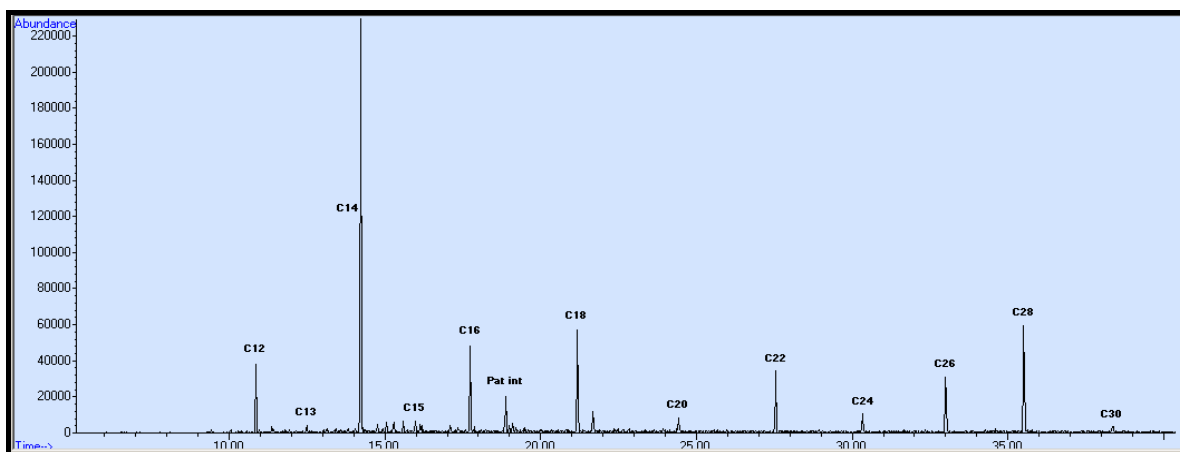


Figura 31: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 8/04/2005 (PRIMAVERA).

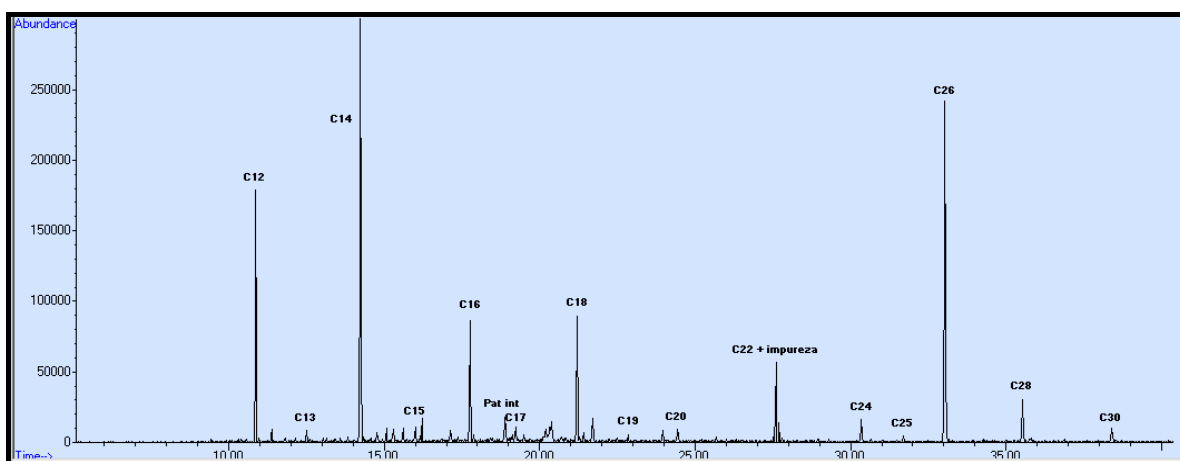


Figura 32: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 20/09/2004 (VERANO).

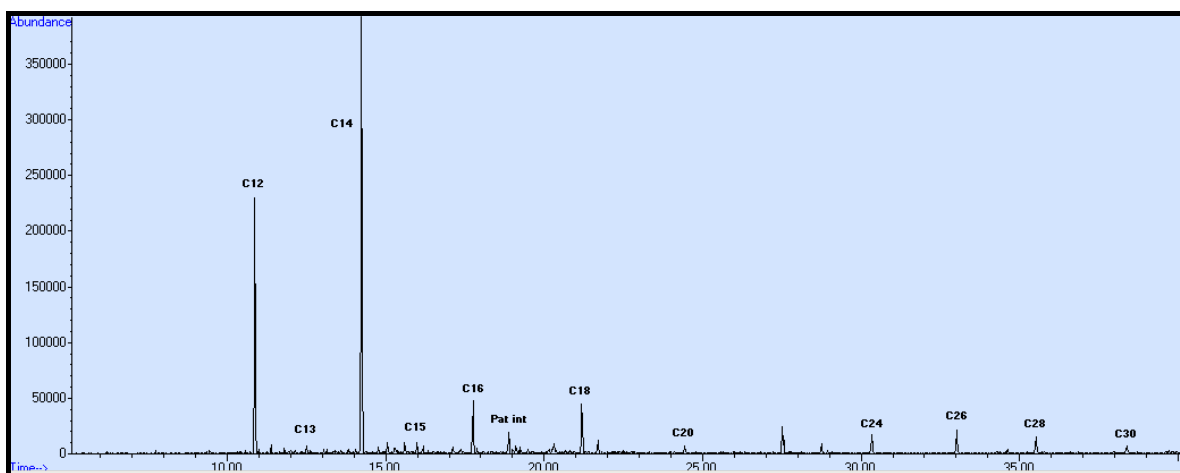


Figura 33: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 13/10/2004 (OTOÑO).

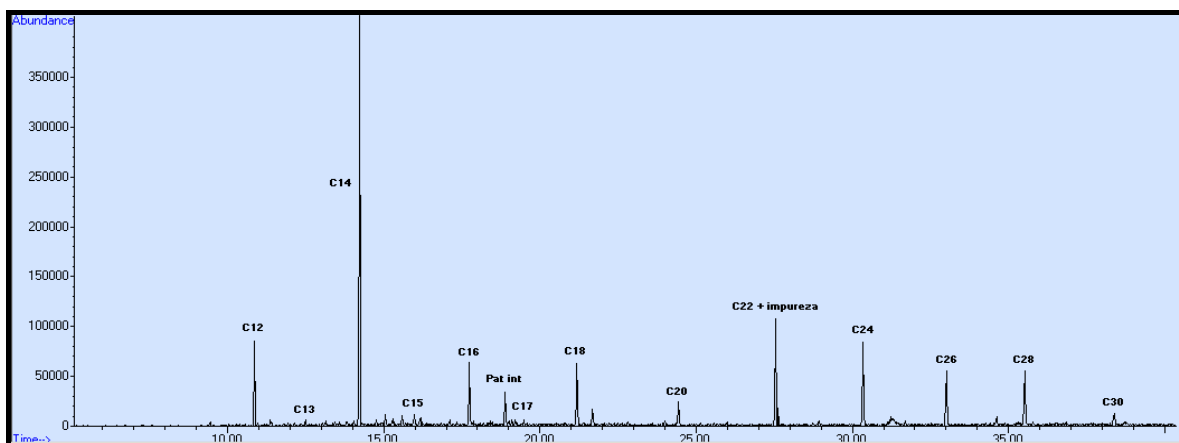


Figura 34: Cromatograma (m/z 103) de la fracción de compuestos alcohólicos de la muestra del 13/01/2005 (INVIERNO).

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 58 se muestran los valores medios anuales para todos los compuestos alcohólicos cuantificados en este estudio.

Tabla 58: Valores medios anuales de los compuestos alcohólicos.

Alcohol	Promedio (ng·m ⁻³)	Mediana (ng·m ⁻³)	Máximo (ng·m ⁻³)	s	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 ₂₂	2.11	0.71	17.71	4.130
C ₁₃	9.30	9.23	33.40	6.057	C ₂₃	0.49	0.59	1.74	0.670
C ₁₄	26.04	22.87	65.08	12.797	C ₂₄	3.08	1.16	27.24	5.173
C ₁₅	7.37	7.81	19.82	5.420	C ₂₅	1.13	0.51	4.62	1.586
C ₁₆	11.62	9.53	43.24	8.855	C ₂₆	4.00	1.65	46.50	7.175
C ₁₇	0.56	0.45	1.63	0.471	C ₂₇	1.43	1.90	2.13	1.017
C ₁₈	8.17	6.94	19.54	4.732	C ₂₈	3.02	1.97	18.31	3.515
C ₁₉	1.56	1.50	4.61	2.268	C ₂₉	0.21	0.24	0.38	0.192
C ₂₀	2.56	2.09	14.93	3.241	C ₃₀	1.39	0.94	6.93	1.610
C ₂₁	1.46	1.96	4.69	1.978	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 J, perteneciente al Anexo IV, 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, los 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 35-38 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.

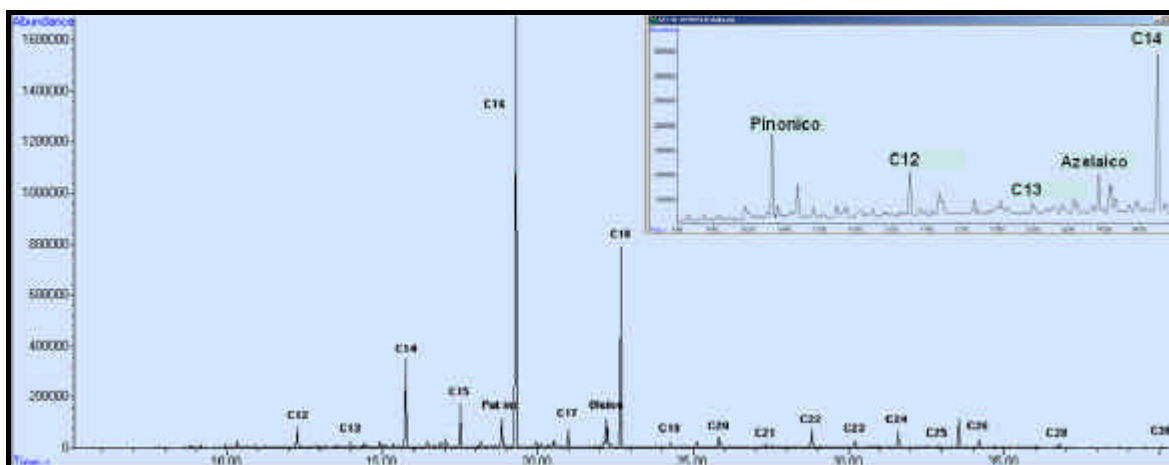


Figura 35: Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 25/04/2005 (PRIMAVERA). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

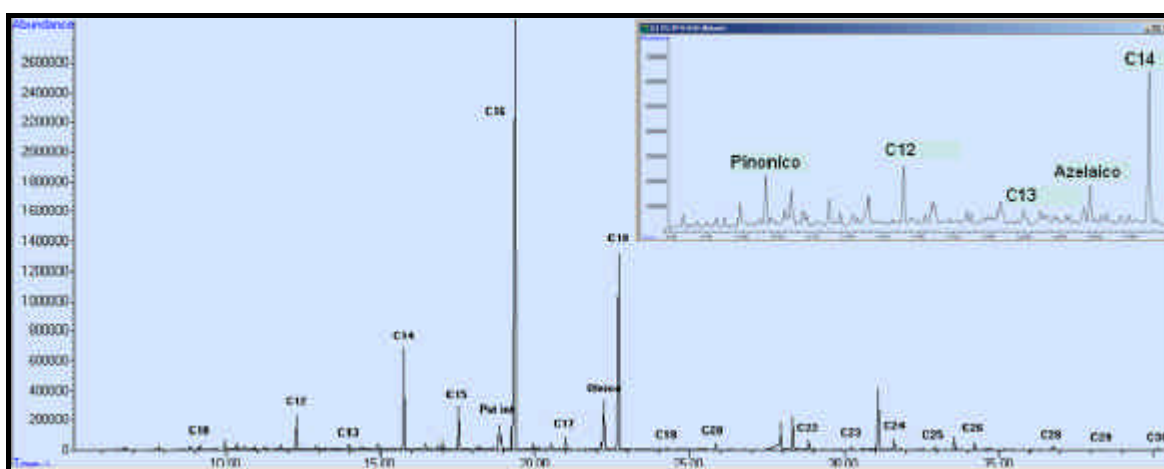


Figura 36: Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 4/09/2004 (VERANO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

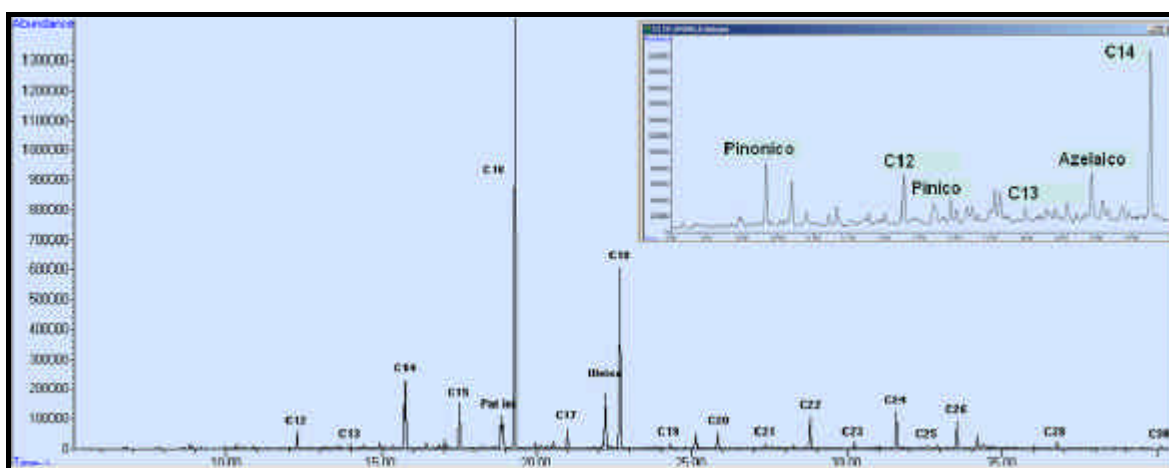


Figura 37: Cromatograma (m/z 117) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 14/11/2004 (OTOÑO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

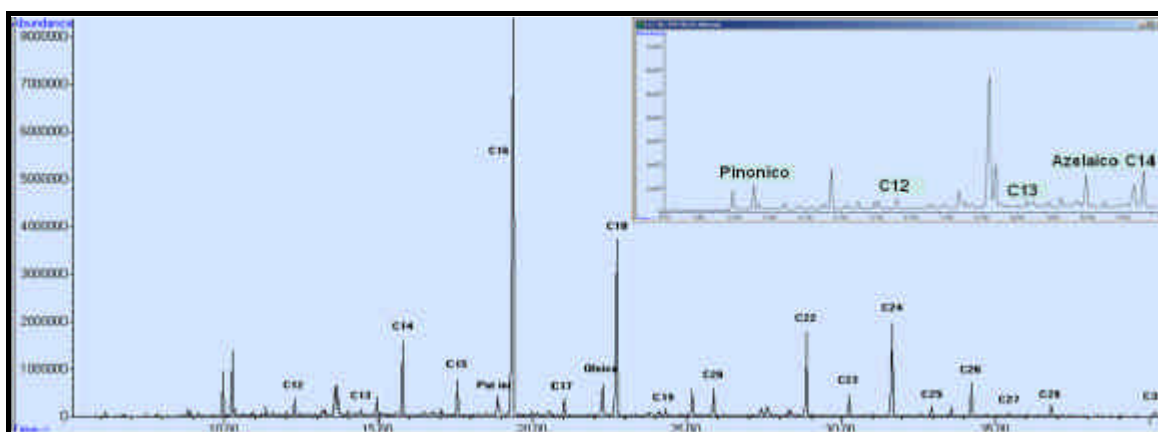


Figura 38: Cromatograma (TIC) de la fracción de compuestos ácidos de la muestra del 13/1/2004 (INVIERNO). Esquina superior derecha se presenta el TIC de la primera parte del cromatograma

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 59 se expresan los valores medios anuales y las concentraciones máximas obtenidas para cada uno de los compuestos ácidos estudiados.

Tabla 59: Valores medios, máximos y desviación de las concentraciones de los compuestos ácidos.

Ácido	Promedio ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Mediana ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Máximo ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	s	Ácido	Promedio ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Mediana ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Máximo ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	s
C ₉	10.74	10.93	27.01	5.265	C ₂₄	17.31	8.47	101.81	20.882
C ₁₀	10.25	10.69	25.75	4.699	C ₂₅	2.68	2.02	8.04	2.056
C ₁₁	10.91	10.89	25.37	4.383	C ₂₆	8.05	4.86	35.04	7.548
C ₁₂	15.86	15.83	47.58	9.077	C ₂₇	1.88	1.42	3.75	1.031
C ₁₃	5.81	5.00	25.18	5.185	C ₂₈	4.02	2.92	14.89	3.069
C ₁₄	18.34	18.61	59.08	9.702	C ₂₉	1.71	1.62	2.26	0.392
C ₁₅	11.66	11.60	26.16	6.116	C ₃₀	3.10	2.32	8.28	2.109
C ₁₆	58.16	40.11	404.43	59.129	Pinónico	18.93	10.75	78.67	19.109
C ₁₇	6.34	6.55	19.32	4.570	Norpinónico	10.61	6.99	25.45	10.073
C ₁₈	30.25	24.10	203.36	29.135	Pínico	10.13	6.83	45.22	10.116
C ₁₉	2.33	1.03	15.23	3.330	Azeláico	7.11	4.51	36.15	9.428
C ₂₀	4.63	3.14	19.70	5.040	Palmitoleico	33.32	33.32	33.32	-
C ₂₁	2.45	1.65	17.82	4.694	Linoleico	9.47	2.51	63.88	14.437
C ₂₂	10.11	6.44	61.19	12.837	Oleico	11.37	5.33	50.65	12.364
C ₂₃	3.92	2.79	15.59	3.231	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 J del Anexo IV) 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 39 se presenta la concentración total de alcanos en función de las estaciones y los días de la semana. En las Tablas 60 - 63 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.

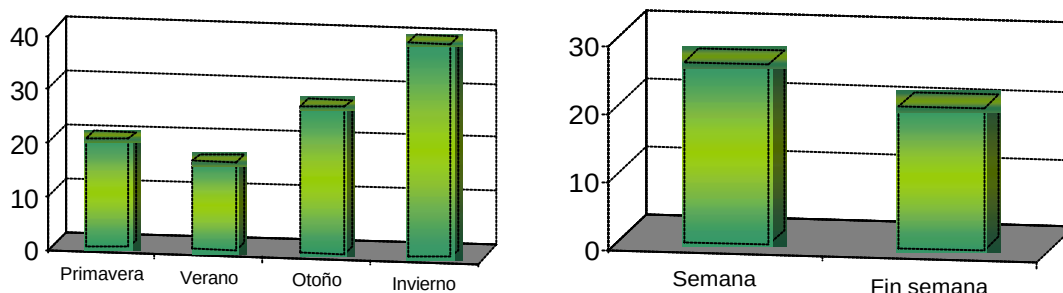


Figura 39: Concentración total alcanos en función de la estación y día de la semana

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

Comp. alifático	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 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 61: 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 62: Valores medios 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 63: 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 64: 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 65 presenta las concentraciones medias, máximas y la desviación estándar de los PAHs en función del día muestreado.

Tabla 65: 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 66 y 67, se muestran los valores medios de los compuestos alcohólicos en cada una de las estaciones del año.

Tabla 66: 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 67: 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 68 se presentan los valores obtenidos para los alcoholes en función del día de la semana.

Tabla 68: 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 69 y 70 están reflejados los valores medios recogidos en las cuatro estaciones del año.

Tabla 69: 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
Norpinónico	6.65	6.65	6.99	0.477	14.64	15.85	25.45	12.178
Pínico	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
Palmitoleico	-	-	-	-	-	-	-	-
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 70: 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
Norpinónico	2.40	2.40	2.40	-	-	-	-	-
Pínico	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
Palmitoleico	-	-	-	-	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 71 están presentados los valores obtenidos para todos los ácidos en función del día muestreado.

Tabla 71: 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
Norpinónico	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 α -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 40 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.

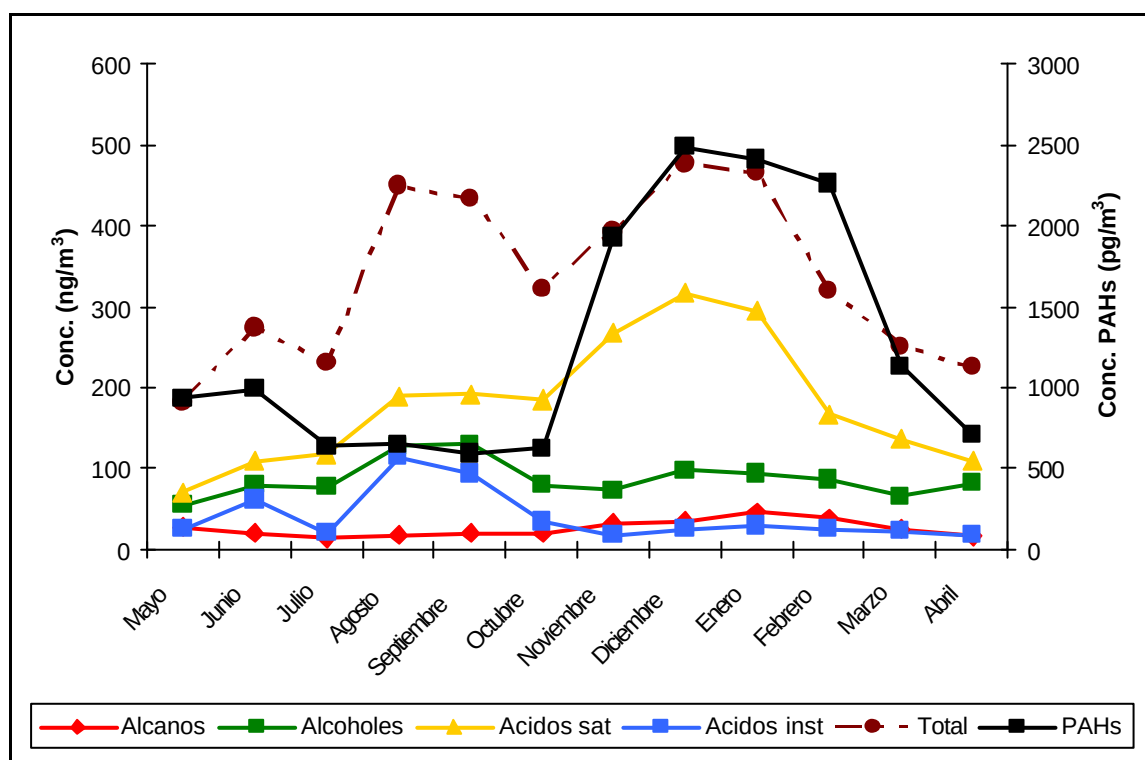


Figura 40: Concentraciones medias totales de las diferentes familias de compuestos orgánicos en los 12 meses del año

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 37, 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 72 se presentan los resultados obtenidos por algunos trabajos en diferentes zonas del mundo.

Tabla 72: 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 ⁽⁹⁾	Argel (PM10)	24.7 – 169.1	-	14.3 – 142	5.5 – 43.4
Mei Zheng ⁽²⁷⁾	Hong Kong (PM2.5)	31.1 – 168.8	6.0 – 38.7	6.5 – 41.1	0.7 – 12.2
Z.G. Guo ⁽⁴⁴⁾	Quingdao (PM2.5)	320.2	-	82.8	24.8
Oliveira ⁽⁴⁵⁾	Aveiro(PM2.5)	25.2 – 41.6	19.9 – 25.2	14.3 – 20.0	5.8 – 21.9
Xiao-Feng Huang ⁽⁴⁸⁾	Beijing(PM2.5)	384	-	163	78
Min Li ⁽⁴⁹⁾	Philadelphia (PM10)	128.1	-	34	2.9
Ling-Yan He ⁽⁵⁰⁾	Pekín (PM2.5)	383.3	-	220.5	112.7
J. Feng ⁽⁵¹⁾	Pekín (PM2.5)	347	-	133	30
Radzi Bin Abas ⁽⁵⁵⁾	Kuala Lumpur (TSP)	285 – 7400	86 – 1228	335 – 1009	48
A. Gogou ⁽⁸³⁾	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 69, 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 41 se recogen las proporciones de las cinco familias de compuestos orgánicos seleccionadas en este estudio, en los 12 meses del año.

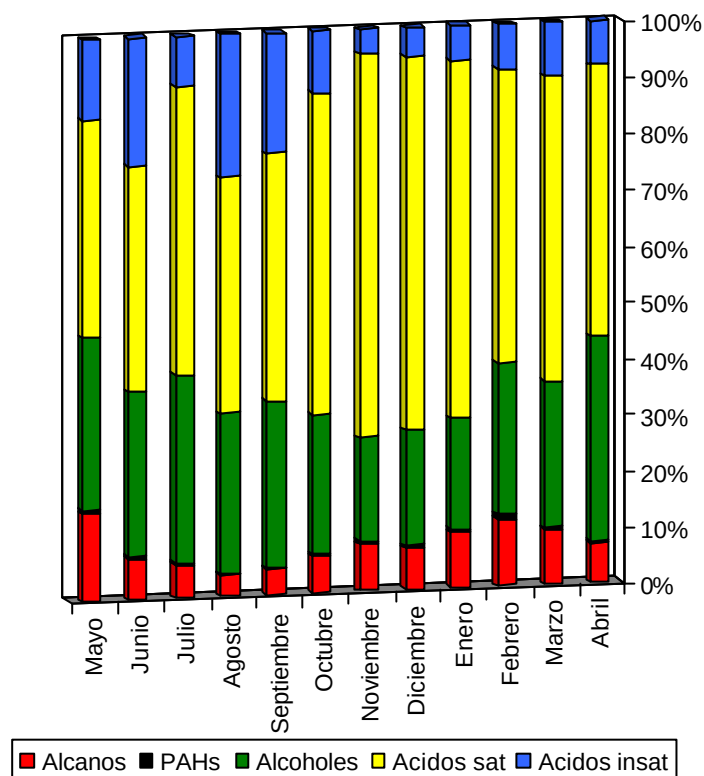


Figura 41: Proporción de las diferentes familias de compuestos a lo largo del año de muestreo.

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 4 de esta Memoria 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 homóloga 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 ⁽⁴⁵⁾ y Cheng y colaboradores ⁽⁴⁷⁾ 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 ⁽⁴⁷⁾ 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 ⁽¹³⁾. 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 ⁽⁶¹⁾ 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 ⁽⁶⁰⁾, 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 ^(44, 53), 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 ⁽⁴⁵⁾. 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 ⁽⁴⁵⁾, 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 ^(48, 50, 51), Quingdao ^(44, 53) y Guangzhou ^(17, 57) en China.

(C) Alcoholes

En la Tabla 8 de esta Memoria 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 ⁽⁴⁵⁾ ha caracterizado la fracción PM_{2.5} 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 ⁽⁵²⁾ ha cuantificado los alcoholes de 16 y 18 átomos de carbono en la fracción PM_{2.5} 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 ^(27, 51). En el caso del trabajo de Mei Zheng y col. ⁽²⁷⁾ 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 ⁽⁵¹⁾ 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 ⁽⁵⁸⁾.

(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 ⁽⁴⁵⁾, 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 ^(92,93). 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 ⁽⁹³⁾. 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 ⁽⁹³⁾, 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 Tsapakis y colaboradores ⁽¹²⁾, 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 ⁽⁵⁰⁾, 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.

3.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS

En este apartado se ha estudiado la influencia de las variables meteorológicas sobre las concentraciones totales de los compuestos orgánicos. Las variables que se han estudiado son: temperatura media, velocidad del viento, humedad relativa, radiación solar y precipitación. Estos datos fueron recogidos en la estación meteorológica que estaba situada junto a los muestreadores utilizados. Los valores obtenidos están reflejados en el Anexo II de esta Memoria. No todas las variables afectarán del mismo modo a la concentración de compuestos orgánicos, siendo las más significativas la temperatura media, la velocidad del viento y la existencia de precipitaciones.

3.3.1. Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura, se dividieron las concentraciones totales de cada familia de compuestos en 4 grupos diferentes, en función de la temperatura media. Los cuatro grupos seleccionados fueron:

- (A) Temperatura media inferior a 5 °C
- (B) Temperatura media comprendida entre 5 – 12.5 °C
- (C) Temperatura media comprendida entre 12.5 – 20 °C
- (D) Temperatura media superior a 20 °C

El empleo de los diagramas de cajas ha permitido comparar las medias, rangos y los valores extremos de varios grupos de muestras. Este análisis divide los datos en cuartiles, donde la caja representa el 50 % de los datos a partir de la mediana. La línea y el punto dentro de la caja representan la mediana y la media respectivamente, mientras que las líneas exteriores delimitan el 95 % de los datos. Por último, los puntos fuera de la caja representan concentraciones atípicas comparadas con el resto del grupo.

En la Figura 42 se presentan cinco diagramas de cajas donde se puede apreciar el efecto de la temperatura en la concentración total de compuestos orgánicos.

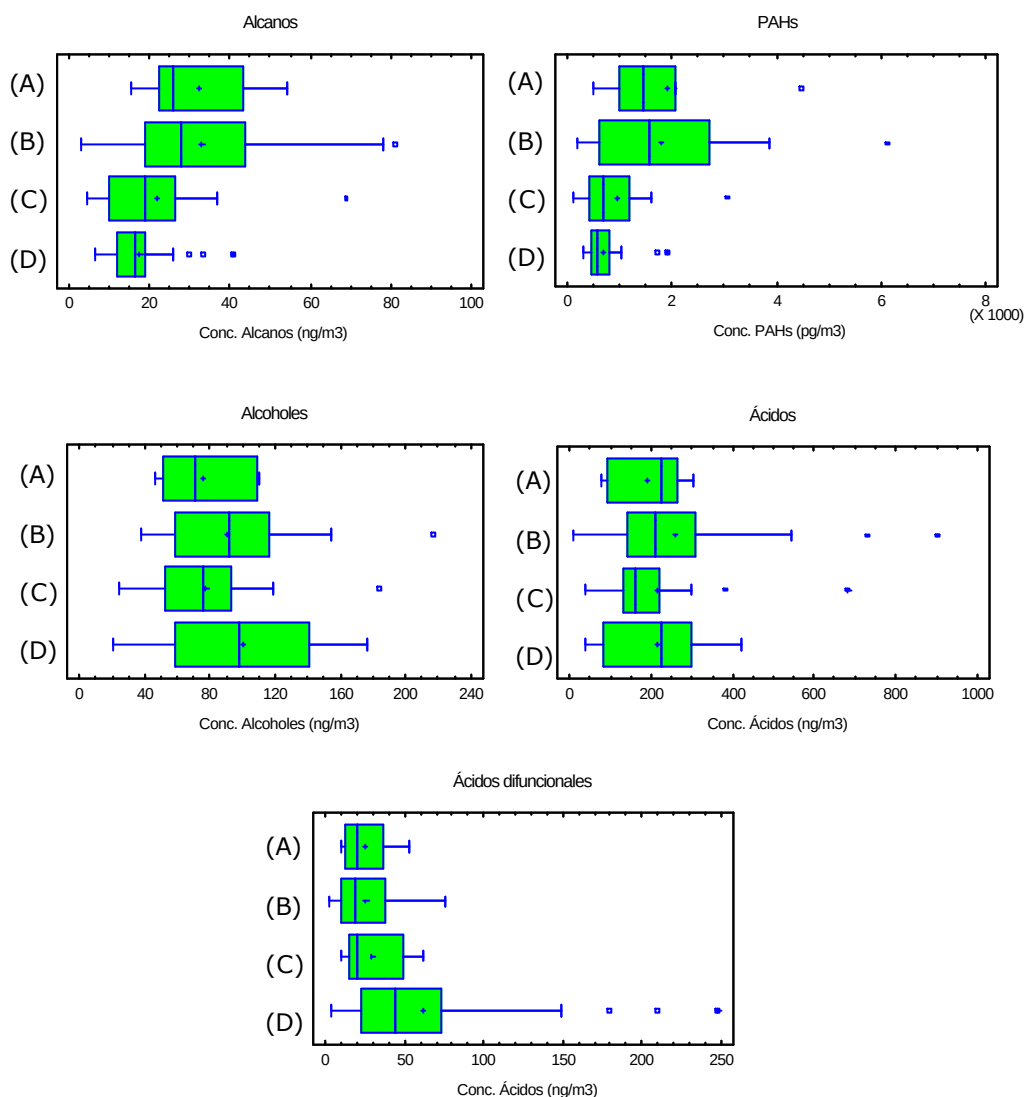


Figura 42: Diagramas de cajas que representan el efecto de la temperatura en la concentración total de compuestos orgánicos.

Se observa que la concentración de *n*-alcanos disminuye con la temperatura. Así los días con temperaturas más elevadas, 33 días en total, presentan concentraciones totales más bajas existiendo muy poca dispersión en el conjunto de datos. En cambio, los días más fríos, 7 días con temperaturas medias inferiores a 5 °C, las concentraciones totales de alcanos son superiores. Para el caso de los 34 días con temperaturas comprendidas entre 5 y 12.5 °C, la concentración total de alcanos es superior a los otros tres grupos. Esta distribución se debe a que las emisiones de alcanos son más importantes en los meses de invierno, cuando las temperaturas medias son más bajas.

Los PAHs presentan un resultado similar, ya que sus concentraciones totales disminuyen con el aumento de temperatura. Por un lado se producen más emisiones de PAHs en los meses de invierno, pero además el carácter semivolátil que presentan algunos congéneres hace que al disminuir la temperatura, éstos tienden a enriquecer la fracción particulada del aerosol. En cambio, al aumentar la temperatura, el equilibrio entre la fase gaseosa y particulada se desplaza hacia la fase gaseosa, disminuyendo la concentración de PAHs en la fracción particulada.

Para el caso de alcoholes y ácidos no se aprecia un efecto claro de la temperatura en la concentración total de estas especies. Únicamente, para los alcoholes se encuentran valores superiores con las temperaturas más elevadas.

En el grupo de ácidos difuncionalizados se han incluido la concentración total de ácidos grasos insaturados, los ácidos dicarboxílicos y los productos de degradación de α -pineno. Se ha comprobado que, según aumenta la temperatura aumenta la concentración de estos ácidos. Este hecho, se debe a que estos compuestos son productos de degradación de otras especies como terpenos o ácidos grasos saturados mediante reacciones fotoquímicas, por lo que un aumento de la temperatura favorece la reacción, y por lo tanto se produce un aumento de la concentración de estas especies.

3.3.2. Efecto de la radiación solar

Para estudiar el efecto de la radiación solar, se han dividido las concentraciones totales de compuestos orgánicos en cuatro grupos diferentes:

- (A) Radiación solar inferior a $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$
- (B) Radiación solar entre $100 - 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$
- (C) Radiación solar entre $200 - 300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$
- (D) Radiación solar superior a $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$

En la Figura 43 se muestran los cinco diagramas de cajas donde se aprecia el efecto de la radiación solar en la concentración total de compuestos orgánicos.

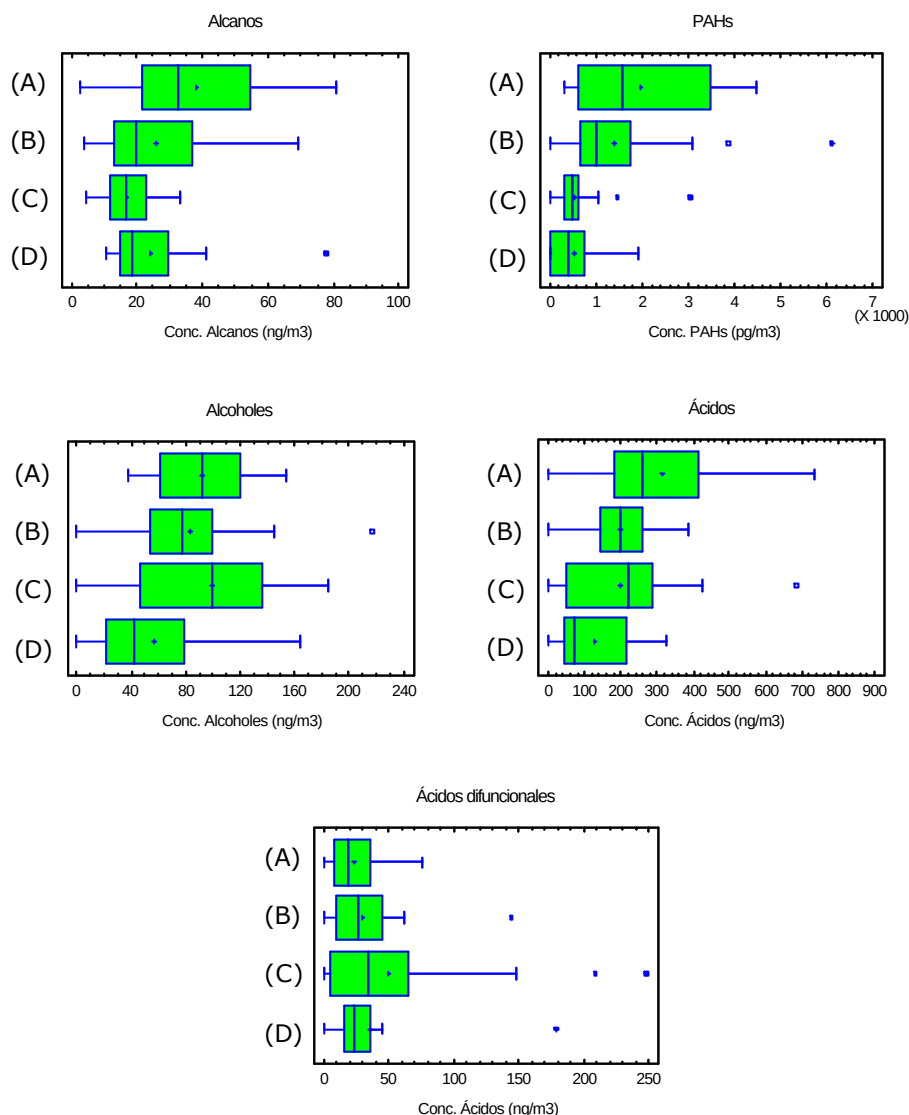


Figura 43: Diagramas de cajas que representan el efecto de la radiación solar en la concentración total de compuestos orgánicos.

El efecto de la radiación solar está muy relacionado con el efecto de la temperatura. Afectará principalmente a aquellos compuestos que se forman a través de reacciones fotoquímicas, como es el caso de los productos de degradación del α -pineno.

En el caso de alcanos y PAHs, se observa que su concentración disminuye al aumentar la radiación solar. Se debe a que estos compuestos, son emitidos predominantemente durante los meses de invierno, siendo su concentración más elevada en estos meses, coincidiendo con una menor intensidad de radiación solar.

La intensidad de radiación solar no influye en la concentración total de alcoholes, mientras que para los ácidos, se aprecia una ligera tendencia a aumentar la concentración al existir una mayor intensidad de la radiación.

La intensidad de la radiación solar está muy relacionada con la concentración total de ácidos difuncionalizados. Un aumento de la intensidad solar produce que aumente la velocidad de degradación del α -pineno, y como consecuencia aumenta la concentración del ácido pínico, pinónico y norpinónico. Por otro lado, si la intensidad de la radiación es muy elevada se favorece la degradación de los ácidos oleico, linoleico y palmitoleico, y por consiguiente disminuyen sus concentraciones. De forma general, la intensidad de la radiación solar aumenta la concentración de los ácidos insaturados, pero si ésta es excesivamente alta, se favorece la degradación produciéndose una disminución en su concentración.

3.3.3. Efecto de la velocidad del viento

La velocidad del viento es una de las variables meteorológicas que más influye en la concentración total de partículas en la atmósfera, debido a que la presencia de viento dispersa los contaminantes orgánicos. Para estudiar su efecto sobre los compuestos orgánicos, las concentraciones totales se dividieron en cuatro grupos diferentes.

- (A) Velocidad del viento inferior a $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- (B) Velocidad del viento comprendida entre $2.5 - 3.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- (C) Velocidad del viento comprendida entre $3.5 - 4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- (D) Velocidad del viento superior a $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

En la Figura 44 se recogen los diagramas de cajas para cada una de las familias de compuestos orgánicos.

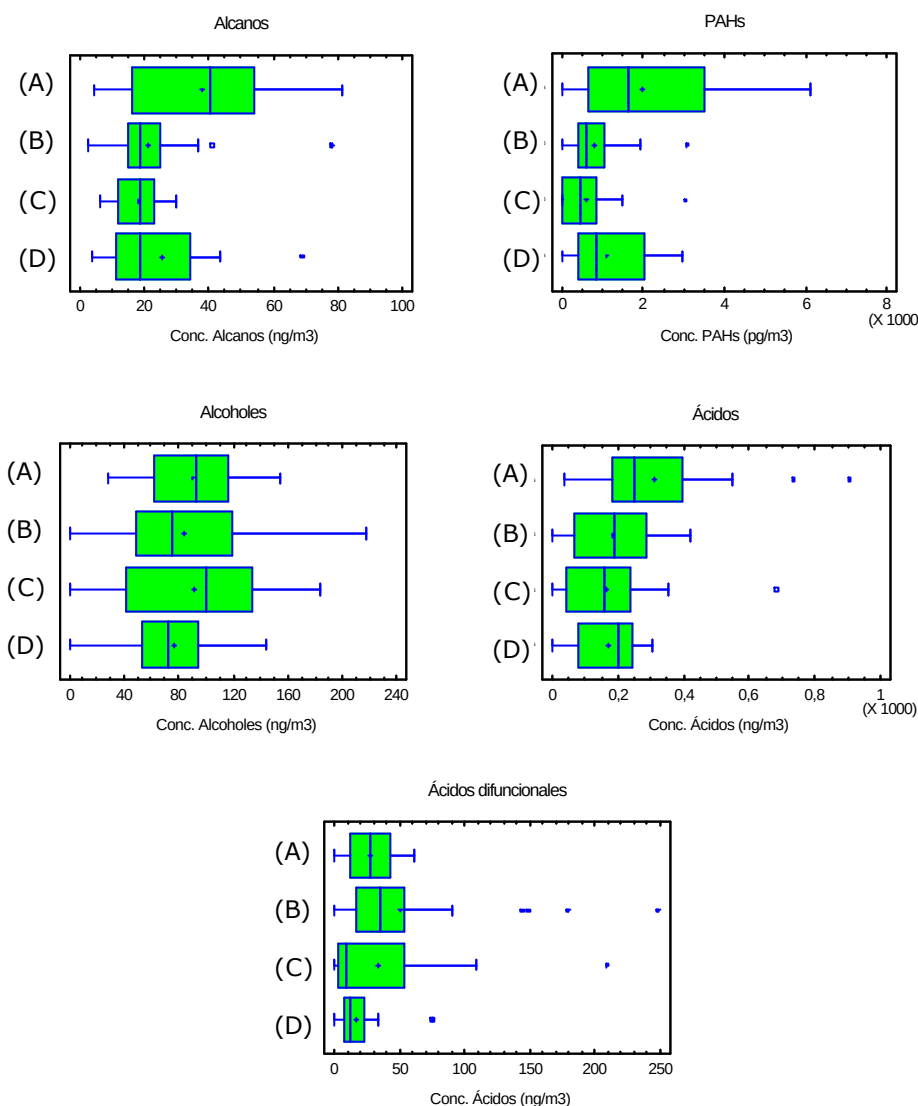


Figura 44: Diagramas de cajas que representan el efecto de la velocidad del viento en la concentración total de compuestos orgánicos.

La presencia de viento hace que la concentración total de material particulado disminuya, ya que aumenta la dispersión de los contaminantes. En cambio en ausencia de viento, se producen episodios de estabilidad atmosférica y no se realiza la dispersión de los contaminantes atmosféricos, lo que conlleva a un aumento de la concentración de éstos. Para el caso de alkanos, PAHs y ácidos se observa claramente que las concentraciones totales son superiores en los días con velocidades de viento inferiores. En el caso de los alcoholes, no se ha observado este fenómeno tan claramente.

3.3.4. Efecto de la humedad relativa

La humedad relativa es un parámetro que está asociado a la existencia de precipitaciones. Para evaluar su influencia, se han dividido las concentraciones totales de compuestos orgánicos en cuatro grupos.

- (A) Humedad relativa inferior al 40 %
- (B) Humedad relativa comprendida entre 40 – 60 %
- (C) Humedad relativa comprendida entre 60 – 80 %
- (D) Humedad relativa superior al 80 %

En la Figura 45 se presentan los diagramas de cajas del efecto de la humedad en las concentraciones de compuestos orgánicos.

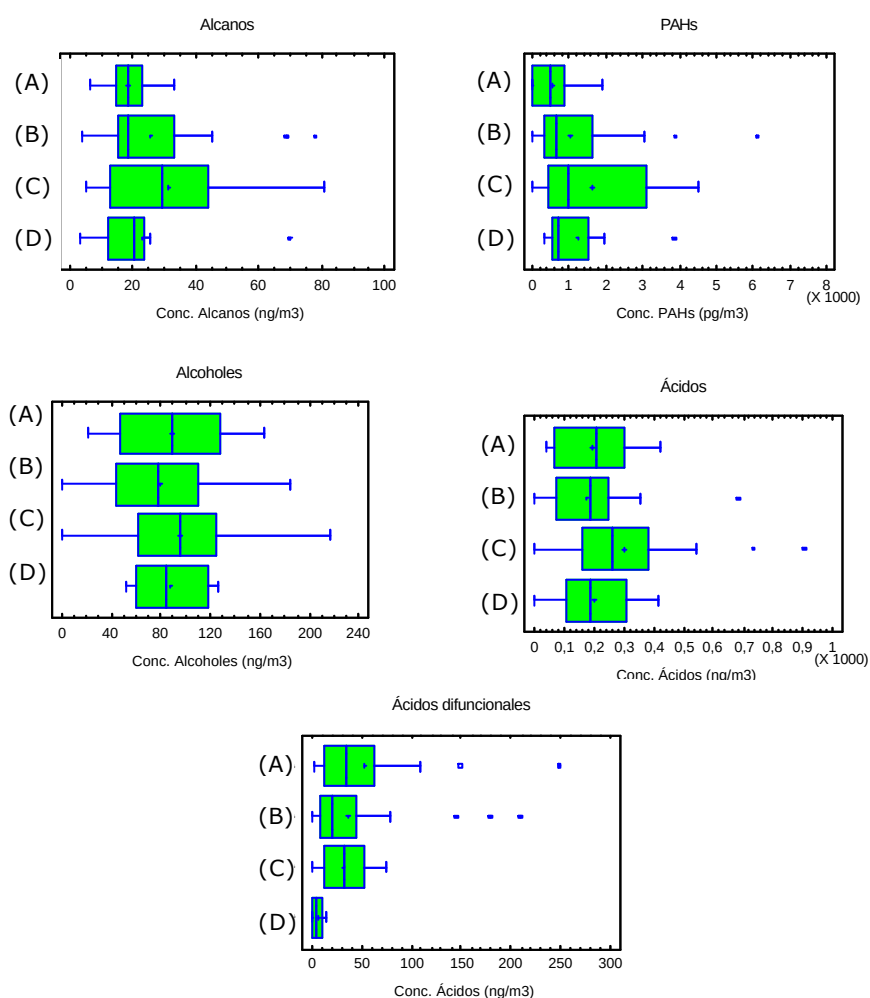


Figura 45: Diagramas de cajas que representan el efecto de la humedad relativa en la concentración total de compuestos orgánicos.

Para alcanos, PAHs, alcoholes y ácidos la humedad no influye significativamente en la concentración total de estas familias. Para los ácidos

difuncionalizados se observa una disminución en sus concentraciones con el aumento de la humedad, debido a que los días con mayor humedad relativa, que se corresponden con días de invierno, las emisiones de estas especies son menores.

3.3.5. Efecto de la lluvia

La existencia de precipitaciones está muy relacionada con la concentración de contaminantes orgánicos en la atmósfera. La presencia de lluvia produce la limpieza del material particulado, mediante los fenómenos denominados "rainout" y "washout".

Para evaluar la influencia de las precipitaciones en las concentraciones totales de compuestos orgánicos, se han dividido éstas en tres grupos:

- (A) Sin precipitaciones
- (B) Precipitaciones inferiores a $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$
- (C) Precipitaciones superiores a $0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$

De forma general, en la Figura 46 se observa que todas las familias de compuestos orgánicos presentan concentraciones más bajas los días que han existido precipitaciones. De este modo, se confirma el fenómeno "rainout", por el cual, las especies presentes en el aerosol atmosférico son eliminadas al ser arrastradas por las gotas de lluvia.

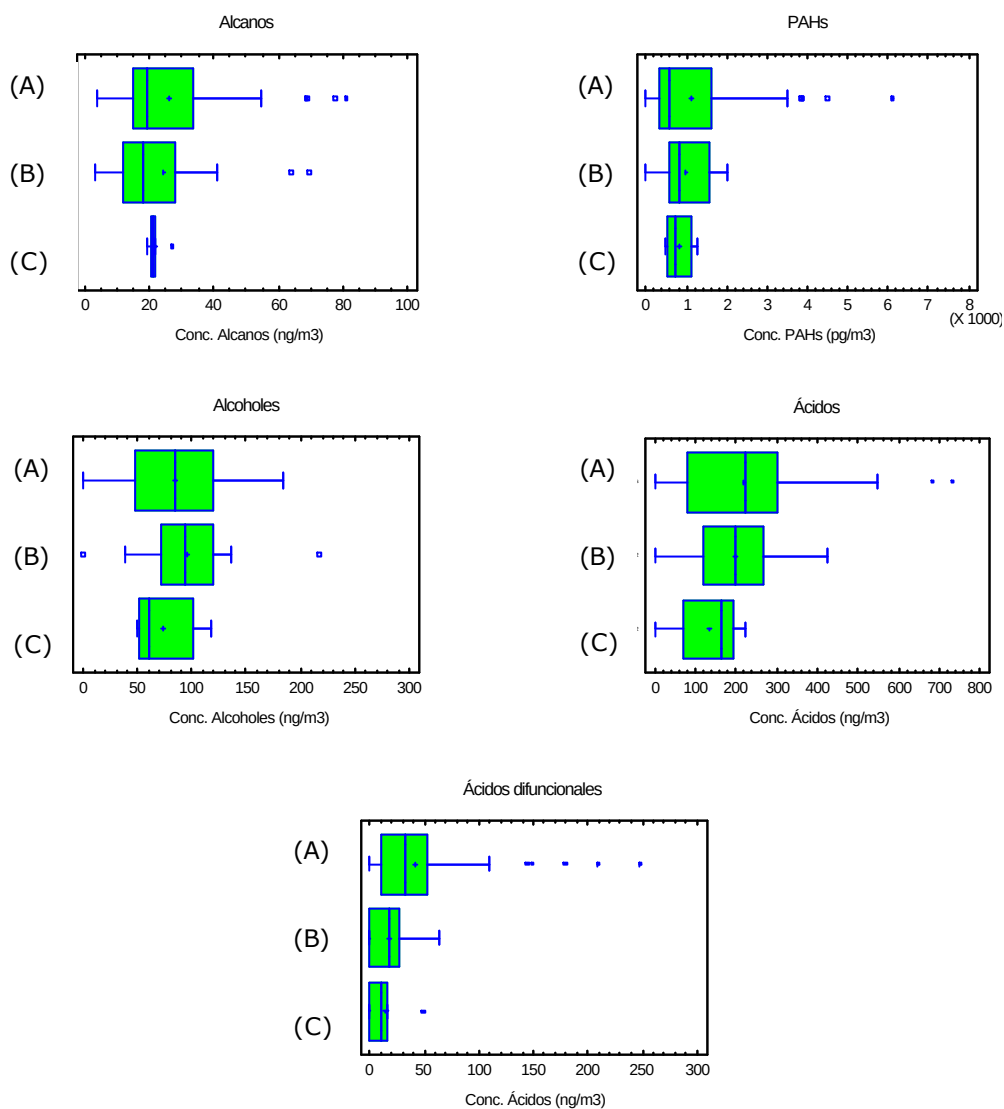


Figura 46: Diagramas de cajas que representan el efecto de la existencia de precipitaciones en la concentración total de compuestos orgánicos.

3.4. DISTRIBUCIÓN DE LOS COMPUESTOS ALIFÁTICOS EN LAS FRACCIONES DE MATERIAL PARTICULADO: PM2.5 Y PM10

Los resultados obtenidos para los alcanos en la fracción PM2.5 no han presentado un perfil de dientes de sierra característico de las emisiones biogénicas, donde los congéneres con número impar de carbonos son más abundantes. Como ya se mencionó en el apartado 1.2.1., los compuestos alifáticos podían ser emitidos por fuentes biogénicas y antropogénicas. Dependiendo de la influencia de cada fuente, la distribución de alcanos varía significativamente, ya que las fuentes antropogénicas emiten alcanos con número par e impar de carbono en la misma proporción, mientras que las fuentes biogénicas se caracterizan por emitir predominantemente compuestos alifáticos con número impar de carbonos.

Con el objetivo de comparar la distribución de los alcanos en dos fracciones de material particulado, se recogieron 16 muestras de PM10 en el área de Chapinería. Estudiando la distribución de los alcanos en las dos fracciones, podremos evaluar que tipo de fuente es la predominante en cada fracción del material particulado.

De este modo, se recogieron 16 muestras de PM10 durante los meses de verano de 2004. Para muestrear la fracción de PM10 se empleó un captador de alto volumen GMW model 1200 de Graseby & Andersen con filtros de fibra de cuarzo de 203 x 254 mm (Schleicher & Schuell). El muestreo se realizó durante 24 horas, haciendo pasar un total de 1627 m³ de aire. El procedimiento de análisis fue idéntico al seguido para el análisis de la fracción de PM2.5.

En la Figura 47 se muestra uno de los cromatogramas obtenidos al analizar los compuestos alifáticos presentes en la fracción de PM10.

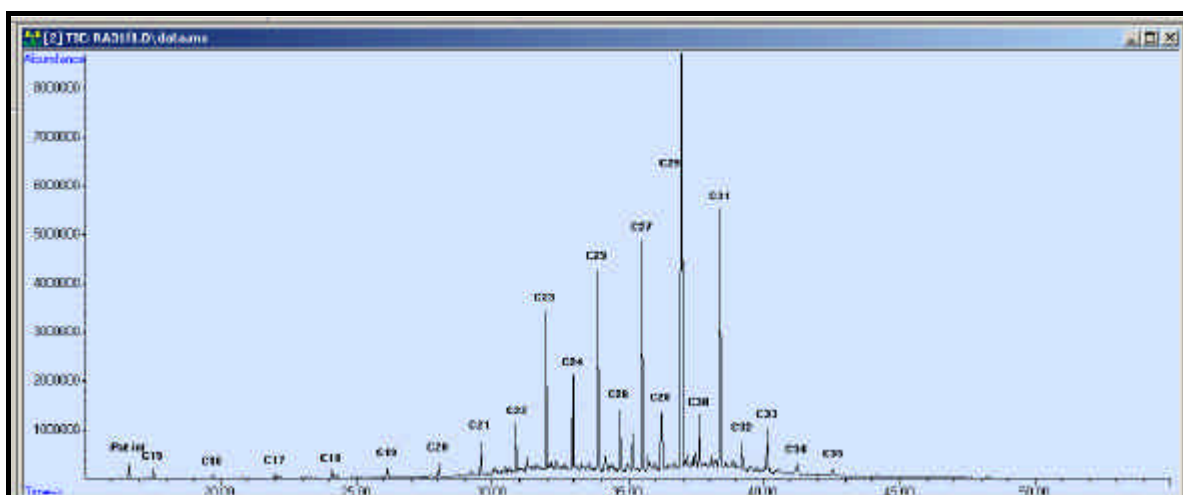


Figura 47: Cromatograma de la fracción de los compuestos alifáticos presentes en la fracción PM10 recogida el 26/7/2004.

En este cromatograma se observa un perfil característico de “dientes de sierra” entre los alcanos de 23 y 33 átomos de carbono, donde los congéneres impares son más abundantes que los pares. Esta distribución es típica de emisiones predominantemente biogénicas. En la Figura 48 se presentan los cromatogramas de la fracción PM2.5 (en negro) y PM10 (en rojo) de forma simultánea, ampliándose la zona que comprende los alcanos entre 26 y 33 átomos de carbono.

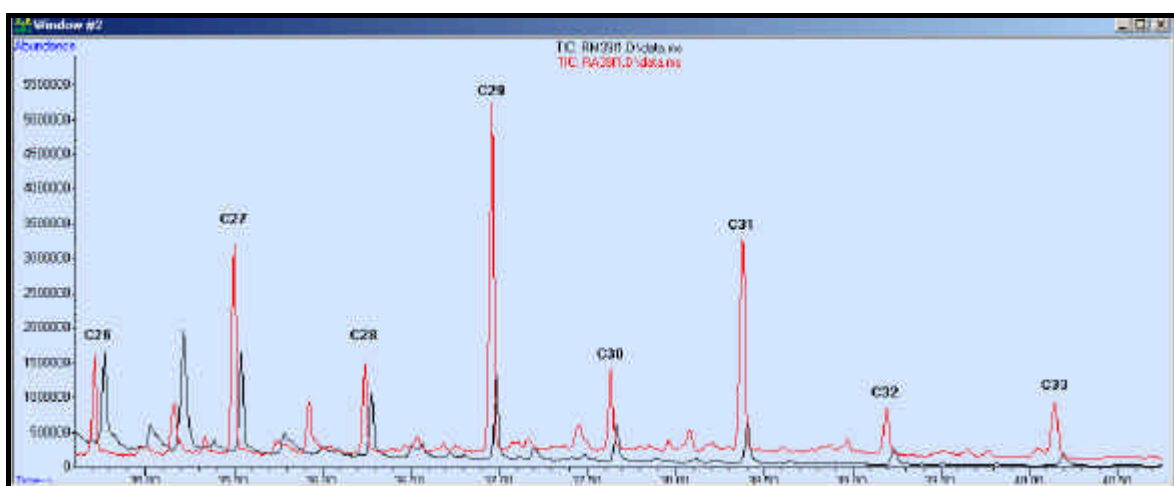


Figura 48: Comparación de las señales analíticas de los *n*-alcanos obtenidos el 27/8/2004 en las fracciones PM2.5 (negro) y PM10 (rojo)

Existen otras diferencias al comparar los cromatogramas obtenidos al analizar la fracción PM10 y PM2.5. Para la fracción PM2.5, el cromatograma presenta una mayor UCM que la fracción PM10. La presencia de una mezcla de compuestos sin resolver es típica de emisiones antropogénicas, por lo que se puede concluir que la fracción PM2.5 presenta una mayor proporción de fuentes antropogénicas que la fracción PM10.

En la Tabla 73 se recogen las concentraciones individuales, totales y los parámetros de concentración obtenidos al analizar la fracción PM10.

Tabla 73: Concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) de los compuestos alifáticos en la fracción PM10.

	16/06/04	24/06/04	02/07/04	10/07/04	18/07/04	26/07/04	03/08/04	11/08/04
Alcano C ₁₇	0.25	0.28	0.21	0.24	0.18	0.20	0.20	0.16
Alcano C ₁₈	0.29	0.31	0.23	0.27	0.22	0.24	0.22	0.21
Alcano C ₁₉	0.26	0.25	0.20	0.24	0.23	0.28	0.26	0.21
Alcano C ₂₀	0.28	0.23	0.18	0.24	0.25	0.35	0.31	0.18
Alcano C ₂₁	0.69	0.56	0.34	0.52	0.54	0.72	0.50	0.24
Alcano C ₂₂	0.74	0.66	0.42	0.69	0.64	0.91	0.61	0.28
Alcano C ₂₃	2.63	3.25	2.50	2.21	2.72	2.79	1.52	0.62
Alcano C ₂₄	1.06	1.11	1.18	0.87	1.19	1.49	0.95	0.48
Alcano C ₂₅	2.55	3.41	4.25	2.25	3.26	3.57	2.20	0.84
Alcano C ₂₆	0.66	0.58	0.95	0.65	0.77	1.12	0.66	0.34
Alcano C ₂₇	3.20	2.25	4.54	2.76	3.24	3.81	2.53	1.06
Alcano C ₂₈	0.60	0.63	0.90	0.71	0.75	1.08	0.69	0.38
Alcano C ₂₉	6.14	4.21	10.71	7.15	7.01	7.58	6.51	4.13
Alcano C ₃₀	0.63	0.63	0.93	0.75	0.76	1.16	0.71	0.47
Alcano C ₃₁	5.58	3.28	11.57	6.69	4.29	6.04	4.03	2.48
Alcano C ₃₂	0.39	0.40	*	0.50	0.49	0.85	0.44	0.35
Alcano C ₃₃	1.01	0.81	1.71	1.63	1.09	1.73	1.47	0.78
Alcano C ₃₄	0.60	0.71	0.98	0.34	0.56	0.70	0.62	0.35
Alcano C ₃₅	0.35	0.35	0.32	0.44	0.41	0.45	0.40	0.30
Alcano C ₃₆	0.30	0.31	0.24	0.33	0.31	0.35	0.27	0.25
Alcano C ₃₇	0.30	0.30	0.24	0.31	0.30	0.31	0.27	0.24
Alcano C ₃₈	0.29	0.30	0.24	0.30	0.29	0.31	0.26	0.25
Alcano C ₃₉	0.30	0.30	0.26	0.31	0.30	0.30	0.28	0.27
Alcano C ₄₀	0.32	0.33	0.29	0.32	0.32	0.32	0.30	
Alcano C ₄₁	0.31	0.32	0.28	0.28	0.31	0.31		
Fitano	0.27	0.30	0.19	0.22	0.17	0.18	0.17	0.17
Pristano	0.06	0.30	0.20		0.20	0.21	0.20	0.23
Total	30.06	26.36	44.06	31.23	30.81	37.36	26.59	15.29
Impares	23.57	19.56	37.14	25.04	23.88	28.08	20.17	11.35
Pares	6.16	6.19	6.53	5.97	6.56	8.89	6.05	3.53
CPI	5.91	4.47	7.87	6.34	5.13	4.32	5.08	5.12
ACL	28	28	29	29	28	28	29	29
% WAX	58	52	52	60	56	51	53	49
Conc Wax	17.43	13.70	22.91	18.74	17.25	19.05	14.09	7.49

Continuación Tabla 73

	19/08/04	27/08/04	04/09/04	12/09/04	20/09/04	28/09/04	06/10/04	13/10/04
Alcano C ₁₇	0.26	0.30	0.31	0.30	0.48	0.20	0.62	0.49
Alcano C ₁₈	0.31	0.28	0.32	0.34	0.43	0.18	0.67	0.57
Alcano C ₁₉	0.29	0.26	0.28	0.37	0.41	0.21	0.80	0.82
Alcano C ₂₀	0.31	0.30	0.25	0.50	0.52	0.38	1.08	1.03
Alcano C ₂₁	0.45	0.52	0.31	0.79	1.05	0.62	1.71	1.45
Alcano C ₂₂	0.52	0.71	0.38	0.98	1.24	0.66	2.16	1.84
Alcano C ₂₃	0.72	1.82	0.66	1.10	2.28	0.85	2.46	1.22
Alcano C ₂₄	0.54	1.36	0.67	0.67	1.29	0.68	1.71	1.00
Alcano C ₂₅	0.73	2.20	1.25	0.87	2.06	1.04	1.84	1.11
Alcano C ₂₆	0.44	1.14	0.67	0.56	0.78	0.83	1.17	0.82
Alcano C ₂₇	1.00	2.42	2.24	1.27	1.89	1.68	1.89	1.30
Alcano C ₂₈	0.44	1.21	0.75	0.52	0.65	1.08	0.92	0.64
Alcano C ₂₉	3.12	4.27	5.94	2.86	3.95	4.52	4.08	4.29
Alcano C ₃₀	0.49	1.26	0.82	0.58	0.71	1.39	0.92	0.73
Alcano C ₃₁	2.16	3.53	5.13	2.05	3.91	4.76	2.87	2.72
Alcano C ₃₂	0.39	1.04	0.63	0.45	0.46	1.26	0.54	0.42
Alcano C ₃₃	0.83	1.56	1.76	0.80	0.68	1.88	0.49	0.66
Alcano C ₃₄	0.35	1.01	0.47	0.47	0.38	1.34	0.40	0.78
Alcano C ₃₅	0.32	0.63	0.58	0.38	0.21	0.91	0.26	0.40
Alcano C ₃₆	0.27	0.46	0.35	0.30	0.22	0.66	0.24	
Alcano C ₃₇	0.26	0.37	0.35	0.29		0.55	0.25	
Alcano C ₃₈	0.27	0.32	0.32	0.29		0.49	0.26	
Alcano C ₃₉	0.29	0.31	0.34	0.29		0.38	0.28	
Alcano C ₄₀	0.31	0.31	0.36	0.32		0.35	0.31	
Alcano C ₄₁	0.30	0.31	0.35	0.30		0.32	0.31	
Fitano	0.28	0.13	0.28	0.28	0.37	0.18	0.46	0.42
Pristano	0.36	0.28	0.30	0.35	0.55	0.23	0.71	0.69
Total	16.00	28.31	26.08	18.28	24.49	27.61	29.41	23.39
Impares	10.73	18.50	19.50	11.68	16.90	17.91	17.87	14.45
Pares	4.63	9.40	6.00	5.96	6.68	9.29	10.37	7.84
CPI	3.67	2.51	5	3.04	3.44	3.01	2.27	2.95
ACL	29	29	29	29	28	30	28	29
% WAX	38	32	51	31	42	32	25	32
Conc Wax	6.08	9.06	13.30	5.67	10.29	8.83	7.35	7.49

En la Figura 49 se presentan las concentraciones totales de compuestos pares e impares en las fracciones PM_{2.5} y PM₁₀.

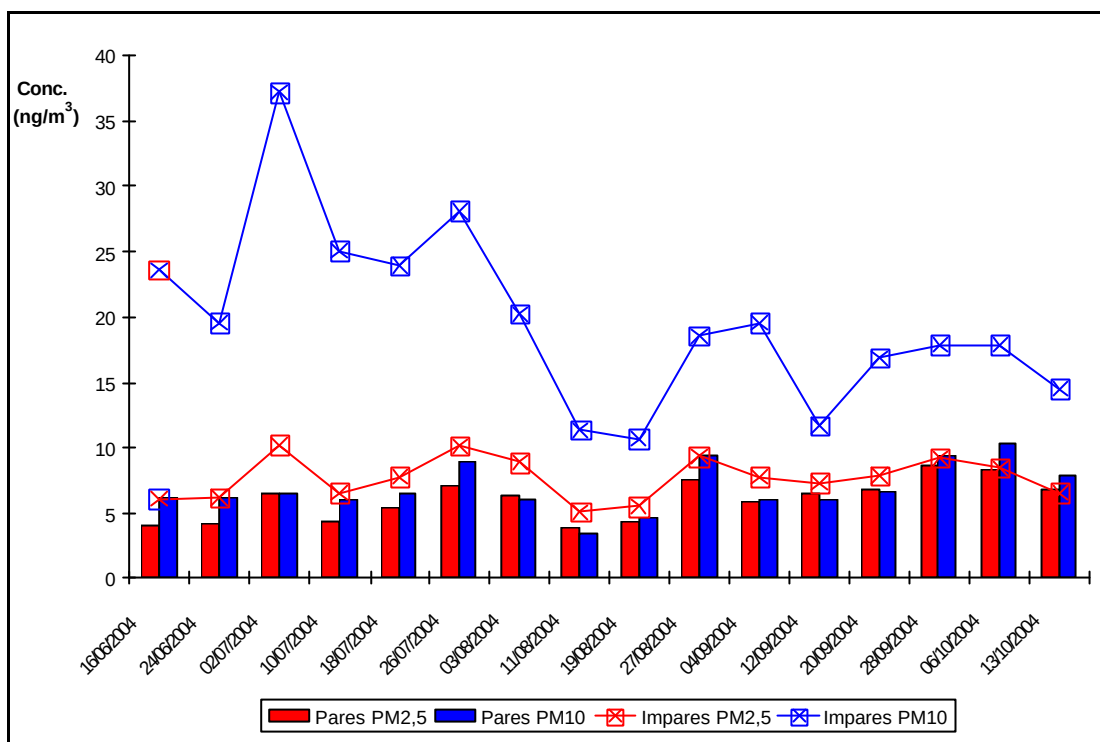


Figura 49: Concentraciones totales de *n*-alcenos con número par e impar de carbonos en las fracciones PM2.5 y PM10.

Las fracciones PM2.5 y PM10 presentan concentraciones de los congéneres impares ligeramente superiores a la de las especies pares, siendo la concentración total muy superior en la fracción PM10. Se ha comprobado que las dos fracciones presentan concentraciones similares para los compuestos pares y que la fracción PM10 presenta concentraciones de especies impares muy superiores a las recogidas en la fracción de PM2.5. Estos resultados sugieren la existencia de un aporte extra en la fracción PM10 que no existe en la fracción de PM2.5.

Esta diferente distribución de compuestos pares e impares en las dos fracciones, se debe a que las emisiones biogénicas de alcanos están enriqueciendo la fracción PM10 del aerosol atmosférico. El hecho de que estas partículas no estén integrando la fracción de PM2.5 se debe a que su diámetro aerodinámico es superior al diámetro de corte que presenta el cabezal del muestreador empleado para recoger la fracción PM2.5.

Los valores de CPI obtenidos en estos dieciséis días para la fracción PM2.5 están comprendidos entre 0.97 y 1.84, con un valor medio de 1.42. Estos valores son típicos de fuentes antropogénicas con ligeros aportes biogénicos. En cambio, para la fracción de PM10 los valores de CPI están

comprendidos entre 2.27 y 7.87, con un valor medio de 4.38. Este valor sugiere un aporte principalmente biogénico en la fracción de PM₁₀. El valor de ACL es superior en la fracción de PM₁₀, donde el valor medio es 29, mientras que para la fracción PM_{2.5} es de 27.

El parámetro $WaxC_n$, definido en el apartado 1.2.1 de esta Memoria, proporciona para un alcano determinado la concentración proveniente de la cera de las hojas. La suma de $WaxC_n$ para todos los alcanos nos proporcionará la concentración total de alcanos que provienen de la cera de las hojas, mientras que la diferencia entre la concentración total de alcanos y los alcanos provenientes de la cera de las hojas nos da como resultado la concentración total de alcanos no biogénicos. De este modo en la Figura 50, se representa la concentración total de alcanos en las fracciones PM_{2.5} y PM₁₀, diferenciando si provienen de la cera de las hojas (color verde) o no (en color azul). Como puede apreciarse, la fracción de PM₁₀ tiene una mayor concentración de alcanos provenientes de la cera de las hojas que la fracción PM_{2.5}. La fracción PM₁₀ tiene como media un 45% de alcanos provenientes de la cera de las hojas, mientras que en la fracción PM_{2.5}, únicamente representan el 16%.

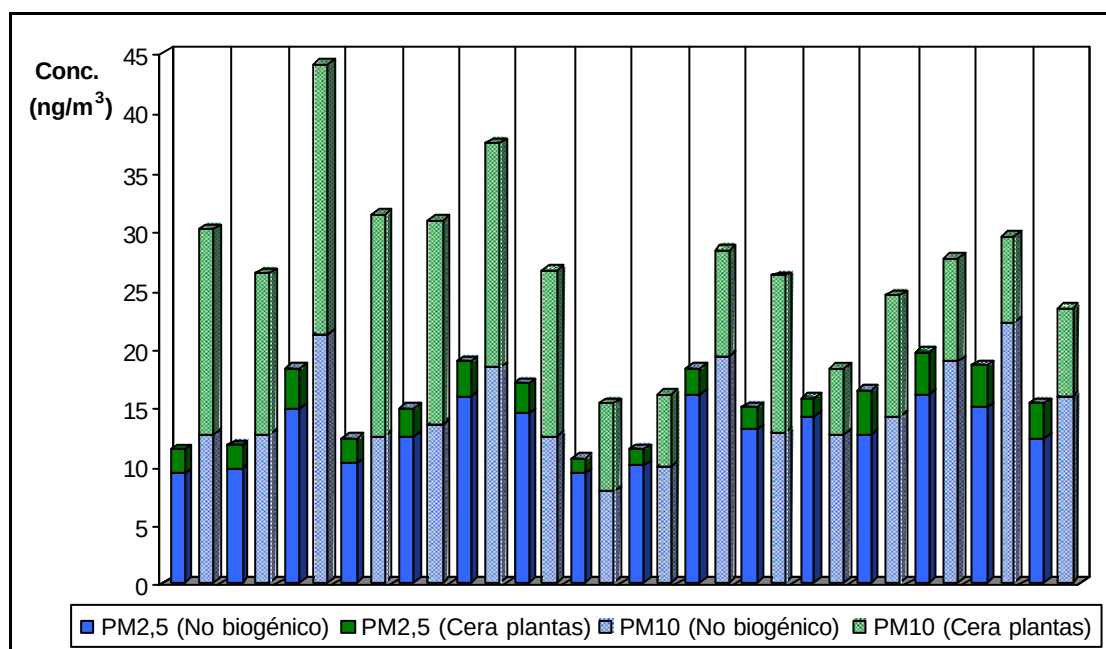


Figura 50: Concentración de *n*-alcanos provenientes de la cera de las hojas en las fracciones PM_{2.5} y PM₁₀.

Los datos obtenidos al comparar los alcanos presentes en las fracciones de PM_{2.5} y PM₁₀ han confirmado que las emisiones biogénicas de

alcanos están enriqueciendo la fracción PM₁₀ del aerosol, principalmente provenientes de la cera de las hojas, pero no afectan a la fracción PM_{2.5}, donde los alcanos tienen un origen predominantemente antropogénico.

3.5. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO

Dado el volumen de datos generados en esta Memoria, se consideró conveniente la realización de un estudio de análisis multivariante con el objeto de identificar de manera conjunta, las posibles relaciones entre los distintos grupos de compuestos analizados. En esta matriz de datos, además de los compuestos orgánicos, se incluirán otras especies que forman parte del material particulado y algunas especies gaseosas constituyentes de los aerosoles atmosféricos.

Dentro de los análisis medioambientales, los análisis multivariantes más empleados son los métodos no supervisados, cuyo objetivo es observar los datos, deducir su estructura y si es posible, ajustarlos a un modelo matemático. Con el fin de realizar este estudio, se ha especificado el siguiente protocolo:

- 1) Determinación de las posibles correlaciones entre compuestos o grupos de compuestos analizados.
- 2) Aplicación de las técnicas de análisis de factor, a fin de evaluar fuentes comunes de emisión de los distintos compuestos y llevar a cabo una representación gráfica de la dispersión de las muestras estudiadas.
- 3) Agrupación de las muestras, de acuerdo con los métodos de análisis cluster jerárquico, a fin de determinar similitudes entre las distintas muestras obtenidas.

Debido al elevado número de variables que se incluyen en la matriz de datos, no se estudiarán individualmente cada uno de los compuestos, sino que se han agrupado las especies de interés en diferentes grupos.

Para los alcanos se estudiará la concentración total de los congéneres pares e impares, por ser emitidos predominantemente por fuentes distintas. También se estudiará la concentración de fitano y pristano, marcadores de la quema de combustibles fósiles producido por el tráfico. Para los hidrocarburos aromáticos se estudiará la concentración total de PAHs.

Las familias de compuestos alcohólicos y ácidos se dividirán en varios grupos diferentes. Los alcoholes se dividen en cuatro grupos: concentración total de los compuestos pares e impares con menos de 20 átomos de carbono y concentración total de compuestos pares e impares con más de 20 átomos de carbono. Esta agrupación se debe a que los congéneres de más de 20 átomos de carbono son componentes principales de la cera de las hojas, mientras que los alcoholes de menos de 20 átomos de carbono son emitidos, principalmente, por la actividad microbiológica. Para los ácidos se establecen 7 grupos diferentes: concentración total de ácidos grasos pares e impares con menos de 20 átomos de carbono, los ácidos grasos pares e impares con más de 20 átomos de carbono, (los congéneres pares son componentes principales de la cera de las hojas), los productos de degradación del α -pineno (componentes del aerosol orgánico secundario), los ácidos insaturados (productos de degradación de los ácidos de cadena larga o emitidos directamente), y el ácido azelaico (producto de degradación de los ácidos palmítico y esteárico).

Se ha incluido la concentración total de ácido oxálico. Este compuesto, es un ácido dicarboxílico característico de la fracción orgánica del aerosol atmosférico soluble en agua (WSOC), y que presenta además, un origen predominantemente secundario.

Como constituyentes inorgánicos se han incluido la concentración de iones mayoritarios: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y por último las concentraciones de diferentes metales: Mg, Al, Fe, Ca, Pb, Sr, Zn, Ba, Cu y Ni.

También se ha considerado la concentración total de partículas ($\text{PM}_{2.5}$), el carbono total (TC), junto con algunas de las variables meteorológicas que han presentado más influencia en la composición orgánica, como la temperatura media, la intensidad de la radiación solar, la humedad, las precipitaciones y la velocidad del viento.

En último lugar se han incluido algunos componentes gaseosos del aerosol atmosférico, como son el ozono y los óxidos de nitrógeno. Los NO_x son unos de los principales contaminantes atmosféricos cuyo origen está

relacionado con la quema de combustibles fósiles, principalmente debido al tráfico. El ozono es un contaminante atmosférico y su origen está relacionado con la presencia de NO_x y VOCs, que actúan como precursores. Además, tanto los NO_x como el ozono pueden actuar como catalizadores de algunas reacciones atmosféricas. Las concentraciones de estas especies quedan reflejadas en las Tablas K y L del Anexo V de esta Memoria.

3.5.1. Estudio de correlaciones

De acuerdo con el protocolo anteriormente citado, la primera etapa de un estudio multivariante consiste en estudiar las correlaciones existentes entre las diferentes variables. La correlación entre distintos grupos de compuestos puede indicar la presencia de fuentes comunes de emisión para aquellos compuestos cuyo coeficiente de correlación sea próximo a la unidad.

En la Tabla M correspondiente al Anexo VI, se presentan las correlaciones obtenidas entre todas las variables citadas anteriormente. Se han marcado aquellos valores de coeficiente de correlación > 0.5 a fin de señalar las contribuciones significativas. El criterio seguido para aceptar como significativo estos valores de coeficiente de correlación se debe al elevado número de muestras estudiadas (89 muestras).

Se ha observado altos valores de coeficiente de correlación entre el nivel de $\text{PM}_{2.5}$ y algunos componentes inorgánicos como K^+ , Ca^{2+} , Al, Fe, Sr, Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- . También se ha puesto de manifiesto la correlación entre el nivel total de partículas y el carbono total y el ácido oxálico. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la correlación entre estas especies confirma que sean constituyentes principales de la fracción particulada del aerosol atmosférico. Dos variables más, como los NO_x y el viento, presentan coeficientes de correlación significativos. La correlación entre $\text{PM}_{2.5}$ y los NO_x confirma el origen antropogénico del $\text{PM}_{2.5}$ en Chapinería, mientras que la correlación negativa entre el $\text{PM}_{2.5}$ y el viento demuestra la existencia de fenómenos de limpieza del material particulado por la acción del viento, así como los fenómenos de estabilidad atmosférica.

El TC ha presentado elevados valores de coeficiente de correlación con las especies orgánicas como el ácido oxálico, alcanos impares, PAHs,

alcoholes y ácidos de más de 20 átomos de carbono. Además de estas correlaciones hay que destacar los elevados valores de coeficiente de correlación que presenta con algunas especies de origen secundario, como son el SO_4^{2-} y NH_4^+ . Esta correlación parece indicar que parte del carbono presente en la fracción particulada del aerosol atmosférico tiene un origen secundario. Por otro lado, los coeficientes de correlación de TC con los NO_x y NO_3^- sugieren un origen antropogénico del carbono. Por último, hay que destacar los coeficientes de correlación observados entre el TC y el ozono y el viento. Estos valores sugieren que parte del carbono es eliminado a través de reacciones atmosféricas catalizadas por el ozono, así como la existencia de fenómenos de estabilidad atmosférica.

La temperatura no ha presentado coeficientes de correlación significativos con ninguna variable. Únicamente los derivados del pineno han presentado una ligera correlación con la temperatura. Los coeficientes de correlación entre el viento y algunas variables ($\text{PM}_{2.5}$, TC y NO_x) confirman que la presencia de viento, no aumenta la concentración de material particulado por aportes extras procedentes de zonas circundantes, sino que se produce un efecto de limpieza, transportando el material particulado de la zona de muestreo hacia otras zonas. Además, la ausencia de viento genera episodios de estabilidad atmosférica, donde la dispersión de contaminantes está muy desfavorecida y es la responsable de aumentar los niveles del material particulado.

El ozono presenta coeficientes de correlación significativos con los componentes del aerosol atmosférico como TC, NO_x , NO_3^- , ácidos y PAHs. El ozono puede reaccionar con algunos compuestos orgánicos, transformándolos en otras especies, por lo que un aumento en los niveles de ozono conlleva a una disminución de la concentración de estas especies orgánicas.

Se ha observado una buena correlación de los NO_x con el NO_3^- y el NH_4^+ , lo que sugiere un origen común. Así, los NO_x emitidos, principalmente por fuentes antropogénicas, reaccionan en la atmósfera transformándose en NO_3^- y NH_4^+ . El coeficiente de correlación entre el NO_3^- y el NH_4^+ , superior a 0.9, confirma el origen común de estas dos especies.

El SO_4^{2-} ha presentado un coeficiente de correlación significativo con NH_4^+ , sugiriendo también un origen secundario para el SO_4^{2-} presente en la fracción particulada del aerosol atmosférico de Chapinería.

Se ha observado una buena correlación entre algunos componentes inorgánicos, tales como Ca, Mg, Al, Fe y Sr. Estos elevados valores de coeficiente de correlación indican un origen común para todos estos compuestos. La presencia de estos elementos en la fracción particulada del aerosol atmosférico está relacionada con las partículas Crustal.

Los PAHs han presentado coeficientes de correlación significativos con la concentración de alcanos y los NO_x , confirmando un origen antropogénico tanto para alcanos como para PAHs. Los alcanos, además han presentado correlaciones significativas con los alcoholes y los ácidos de más de 20 átomos de carbono, lo que sugiere una fuente común para estos compuestos. Una posible fuente común para alcanos y alcoholes y ácidos de más de 20 átomos de carbono sea las emisiones producidas por las plantas.

Por último hay que destacar los coeficientes de correlación que presentan el ácido azelaico con los productos de degradación del pineno y los ácidos oleico y linoleico. Estas correlaciones indican un origen común para estas especies.

3.5.2. Análisis del factor

Se ha aplicado la técnica del Análisis de Factor, incluyendo la rotación Varimax de los factores significativos, a fin de detectar la posible presencia de fuentes de emisión características de los distintos grupos de compuestos.

En base al estudio previo de correlaciones, no se han incluido en el análisis del factor aquellas variables cuyos coeficientes de correlación no eran significativos. Como resultado, se han estudiado 36 variables: $\text{PM}_{2.5}$, TC, Temperatura, Radiación solar, Viento, Ozono, NO_x , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , K, Ca, Mg, Al, Fe, Sr, Fitano, Pristano, Alcanos, Alcanos pares, Alcanos impares, PAHs, Alcoholes, Alcoholes par > 20 átomos de carbono, Alcoholes impar > 20 átomos de carbono, Alcoholes par < 20 átomos de carbono, Alcoholes impar < 20 átomos de carbono, Ácidos oleico + linoleico, Ácido

azelaico, Derivados del pineno, Ácidos, Ácidos par > 20 átomos de carbono, Ácidos impar > 20 átomos de carbono, Ácidos par < 20 átomos de carbono y Ácidos impar < 20 átomos de carbono.

El análisis del factor de estas 36 variables ha producido ocho factores significativos, es decir aquellos que posean un valor propio superior a la unidad. Estos ocho factores justifican más del 83 % de la variabilidad de los datos originales. En la Tabla 74 se presentan los valores propios de cada uno de los factores, así como el porcentaje de varianza que expresa cada factor.

Tabla 74: Valores propios y varianza de los factores extraídos.

Número de factor	Valor propio	% Varianza	Porcentaje Acumulado
1	11.603	32.231	32.231
2	6.02574	16.738	48.969
3	3.79283	10.536	59.504
4	2.57262	7.146	66.651
5	2.0083	5.579	72.229
6	1.54564	4.293	76.523
7	1.26055	3.502	80.024
8	1.0771	2.992	83.016
9	0.763211	2.120	85.136
10	0.738544	2.052	87.188
11	0.601882	1.672	88.860
12	0.542788	1.508	90.367
13	0.473853	1.316	91.684
...			
36	0.000533	0.001	100.00

El procedimiento para dar más peso a los factores consiste en realizar una rotación de éstos. Esta rotación permite alcanzar una solución más significativa, ya que se simplifican las columnas y/o filas de la matriz. En el caso de datos medioambientales, la rotación Varimax es la más empleada. Como consecuencia de esta rotación, la matriz de factores presenta los siguientes valores (Tabla 75).

Tabla 75: Matriz de factores después de realizar la rotación Varimax.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8
PM2.5	0.756468	0.553787	0.13876	0.0968724	-0.0346911	-0.0430943	0.0636622	0.200223
TC	0.829278	0.119821	0.287559	0.121437	-0.160337	-0.0209445	0.062745	0.268599
Temp.	-0.144325	0.320266	-0.0560858	-0.281713	0.721588	0.275607	0.179337	0.121582
Rad.	-0.11395	0.0172828	-0.23035	-0.101361	0.845553	0.0949164	0.0272055	-0.0742587
Viento	-0.333416	-0.12506	-0.135759	-0.0784986	0.107678	-0.0118237	-0.068522	-0.815278
Ozono	-0.363052	0.0871912	-0.26574	-0.129452	0.793195	-0.0609984	0.0528086	-0.149028
NOx	0.705661	0.0578521	0.255423	0.222648	-0.317736	-0.0772546	0.00671075	0.366622
NO3	0.926529	-0.0034703	0.162808	0.165523	-0.177541	-0.0102641	-0.0710593	0.017179
SO4	0.637043	0.302332	0.0625614	-0.068222	0.273071	-0.270781	0.10705	0.161359
Cl	0.845231	0.0920927	0.100533	0.101391	-0.233163	0.0451096	-0.0540957	-0.168229
NH4	0.939261	-0.0130936	0.114449	0.091104	-0.0545125	-0.078018	0.0311219	0.099524
K	0.791124	0.369218	0.191021	0.0869885	-0.141192	0.0120729	0.140655	0.109625
Ca	-0.0223983	0.953624	0.0050429	-0.0674655	0.0578918	-0.0368869	0.07649926	0.0560432
Mg	0.0456512	0.869142	0.0274311	-0.0489563	0.222185	0.148593	0.0103694	-0.058662
Al	0.0389426	0.961807	-0.0405219	-0.0740312	-0.0154836	0.0229813	0.0887257	0.0471876
Fe	0.250269	0.923674	0.0141121	-0.0761954	0.0398358	-0.011483	0.0674096	0.0310873
Sr	0.539027	0.747702	0.1399	0.0015479	0.023483	-0.030249	-0.0107851	0.0668342
Fitano	-0.0449352	-0.0946706	-0.314892	0.798332	-0.0549707	-0.0229298	0.0116965	0.0186823
Pristano	-0.091967	-0.078457	0.0101106	0.650573	-0.248679	-0.222284	0.0570016	-0.0236593
Alcanos	0.317293	-0.0377778	0.325104	0.848454	-0.0698495	-0.0971064	0.00730856	0.0879173
Alc. Par	0.262673	-0.0361336	0.272155	0.838008	-0.109451	-0.0986097	0.204141	0.112564
Alc. impar	0.370067	-0.0344328	0.36596	0.810909	-0.0318555	-0.103961	0.0264552	0.0967154
PAHs	0.428513	-0.0669033	0.0796092	0.429783	-0.389317	0.021504	-0.0501132	0.163234
Alcoholes	-0.125107	0.0620927	0.0733733	-0.0959609	0.209827	0.848609	0.10467	-0.0308569
Alcoh par <20	-0.150684	0.0263737	0.0826285	-0.220315	0.137016	0.85711	0.0256785	-0.0106541
Alcoh impar <20	-0.0360893	-0.0142571	0.226879	0.0249637	0.0179597	0.522786	0.458564	-0.41037
Alcoh par > 20	0.456706	0.101639	0.735227	0.180955	0.171804	0.0461849	-0.0238466	-0.0178975
Alcoh impar >20	0.578516	-0.0112782	0.574682	0.164554	-0.0489134	-0.13125	0.0100341	-0.101586
Olei + Lino	0.0138977	-0.0021369	0.0689608	0.0447328	-0.0276547	0.0263839	0.911655	0.0382587
Azelaico	0.120162	0.100836	-0.0833142	0.081481	0.0643226	0.0465819	0.906699	0.0134933
Pineno	-0.0209534	0.308507	-0.0841849	-0.14019	0.364502	0.274958	0.61774	0.0306191
Ácidos	0.049574	0.0347547	0.857142	0.047919	-0.167737	0.249564	0.0728141	0.069863
Acidos par <20	0.0651831	0.0746768	0.867599	-0.037314	-0.15344	0.206524	0.0680523	0.119563
Acidos impar <20	0.136502	-0.009967	0.338205	-0.0767853	-0.182898	0.688202	0.0547717	0.105022
Acidos par > 20	0.468486	-0.046106	0.75631	0.210726	-0.194105	0.0960809	-0.092161	0.0442436
Acidos impar >20	0.521036	-0.0596704	0.657455	0.189075	-0.177349	0.05989	-0.109798	-0.0402091

Un estudio detallado de los 8 factores extraídos después de realizar la rotación Varimax de la matriz, hace posible asignar variables físicas a cada uno de los factores.

Factor 1: Entre las variables que tienen más peso en este factor están el PM2.5, los NO_x y el TC, algunos de los iones mayoritarios de la fracción inorgánica del PM2.5, como NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, K⁺ y NH₄⁺ y entre los compuestos orgánico hay que destacar la contribución de PAHs, alcoholes y

ácidos de más de 20 átomos de carbono, siendo mayor la contribución de los congéneres impares. Este factor parece representar un fenómeno típico de contaminación atmosférica por partículas de origen antropogénico. Este origen antropogénico está confirmado por la contribución de los NO_x, y algunos compuestos orgánicos de origen antropogénico como los PAHs.

Factor 2: Las variables que presentan contribuciones más elevadas son el PM_{2.5}, Ca, Mg, Al, Fe y Sr. Este factor se asigna como las partículas Crustal que componen el PM_{2.5}.

Factor 3: Las variables que presentan una mayor contribución son los ácidos y los alcoholes de más de 20 átomos de carbono. Las contribuciones de los alcoholes y ácidos pares son mayores que la de los congéneres impares. Además, la contribución de los alcanos impares en este factor es ligeramente superior a la de los alcanos pares. Esta mayor contribución, se debe a que las emisiones biogénicas producidas por la cera de las plantas se caracterizan por emitir en mayor medida alcanos impares, alcoholes pares y ácidos pares. Por ello, se asigna el factor 3 como las emisiones producidas por la cera de las plantas.

Factor 4: Los alcanos, fitano, pristano y los PAHs son las variables que más contribuyen a este factor. Se asigna a las emisiones antropogénicas producidas por la quema de combustibles fósiles.

Factor 5: Las variables con más peso en este factor son la temperatura, la intensidad de la radiación solar y la concentración de ozono. Se asigna este factor con la temperatura.

Factor 6: Las variables que han presentado mayor contribución a este factor son los alcoholes de menos de 20 átomos de carbono y los ácidos impares de menos de 20 átomos de carbono. Se identifica este factor con las emisiones producidas por microorganismos.

Factor 7: Las contribuciones más importantes en este factor las han presentado los ácidos oleico, linoleico, azelaico y los productos de degradación del pineno. Por tanto, este factor se asigna con el aerosol orgánico secundario.

Factor 8: El viento presenta una contribución negativa y elevada en este factor. La ausencia de viento está relacionada con los fenómenos de estabilidad atmosférica, en la que la dispersión de los contaminantes está desfavorecida y se produce un aumento de la concentración de éstos en la atmósfera. Este factor se identifica con los fenómenos de estabilidad atmosférica.

En las Figuras 51 y 52 se presentan las muestras estudiadas en el espacio definido por los factores extraídos. Se representa en el eje X los factores que han sido identificados como variables meteorológicas; factor 5 (temperatura) y factor 8 (estabilidad atmosférica), mientras que en el eje Y se expresan los seis factores identificados como fuentes de material particulado. Las muestras se han identificado en función de época del año con el objetivo de evaluar su distribución estacional. Además, se han señalado los días que han presentado una superación de los niveles de PM_{2.5} (Valores superiores a $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), con el objetivo de identificar el origen de éstas.

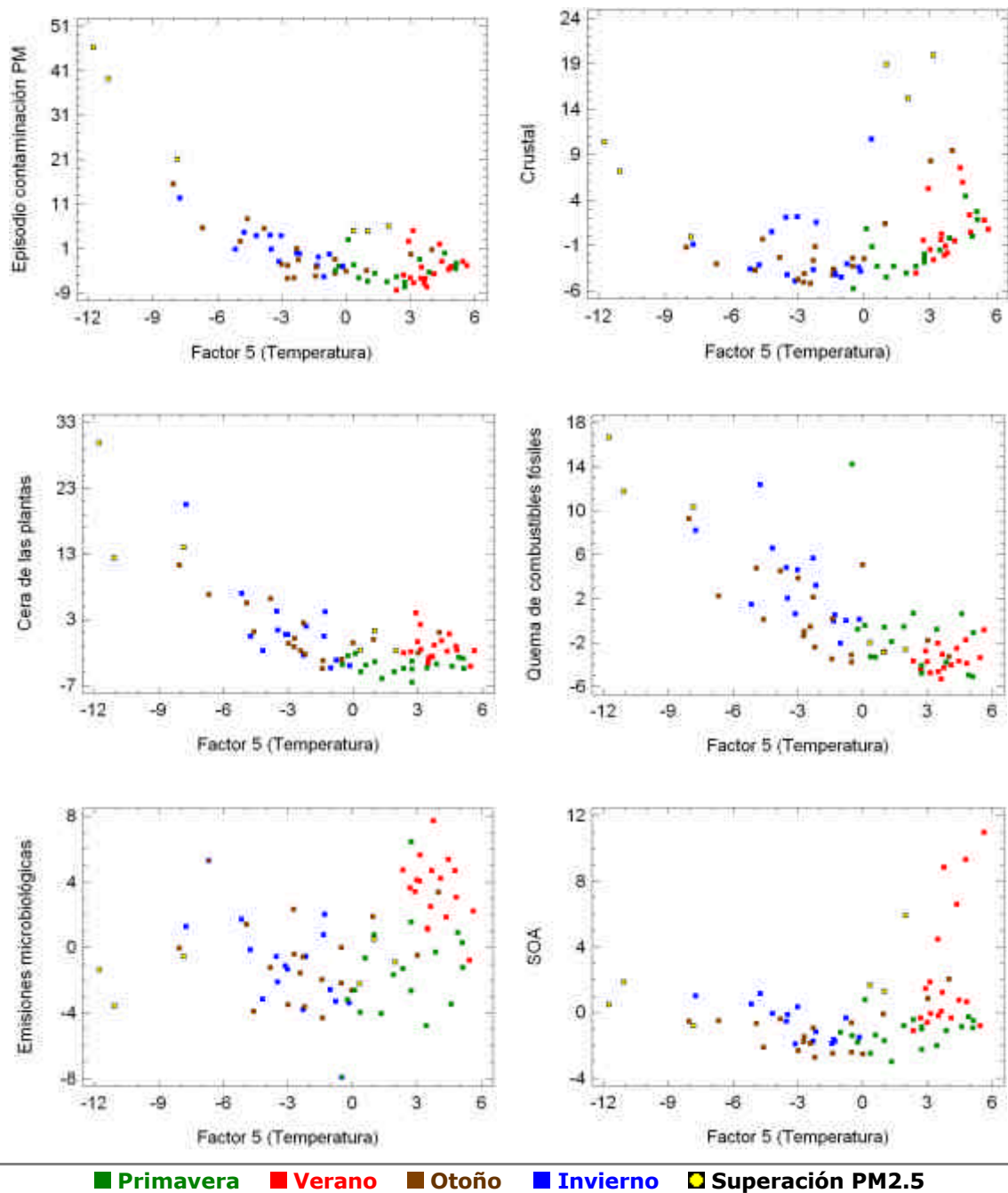


Figura 51: Representación del factor temperatura frente al resto de factores para el conjunto de muestras.

Las emisiones de fuentes microbiológicas y los componentes del SOA muestran los valores más elevados, para el factor relacionado con la temperatura, en verano, mientras que las emisiones antropogénicas han presentado los valores más bajos durante el verano.

Si se estudian las seis muestras que han presentado valores más elevados de PM_{2.5}, tres de ellas se han producido durante los días más fríos, presentando los valores más elevados para los factores emisiones producidas

por la quema de combustibles fósiles y cera de las plantas. El aumento de las emisiones antropogénicas puede ser debido a un aumento de la quema de combustibles fósiles para calefacción y por el tráfico. En cambio, las otras tres muestras que han presentado valores más altos de partículas han presentado los valores más elevados para el material Crustal, relacionando esta superación de PM2.5 con fenómenos e intrusión de polvo sahariano.

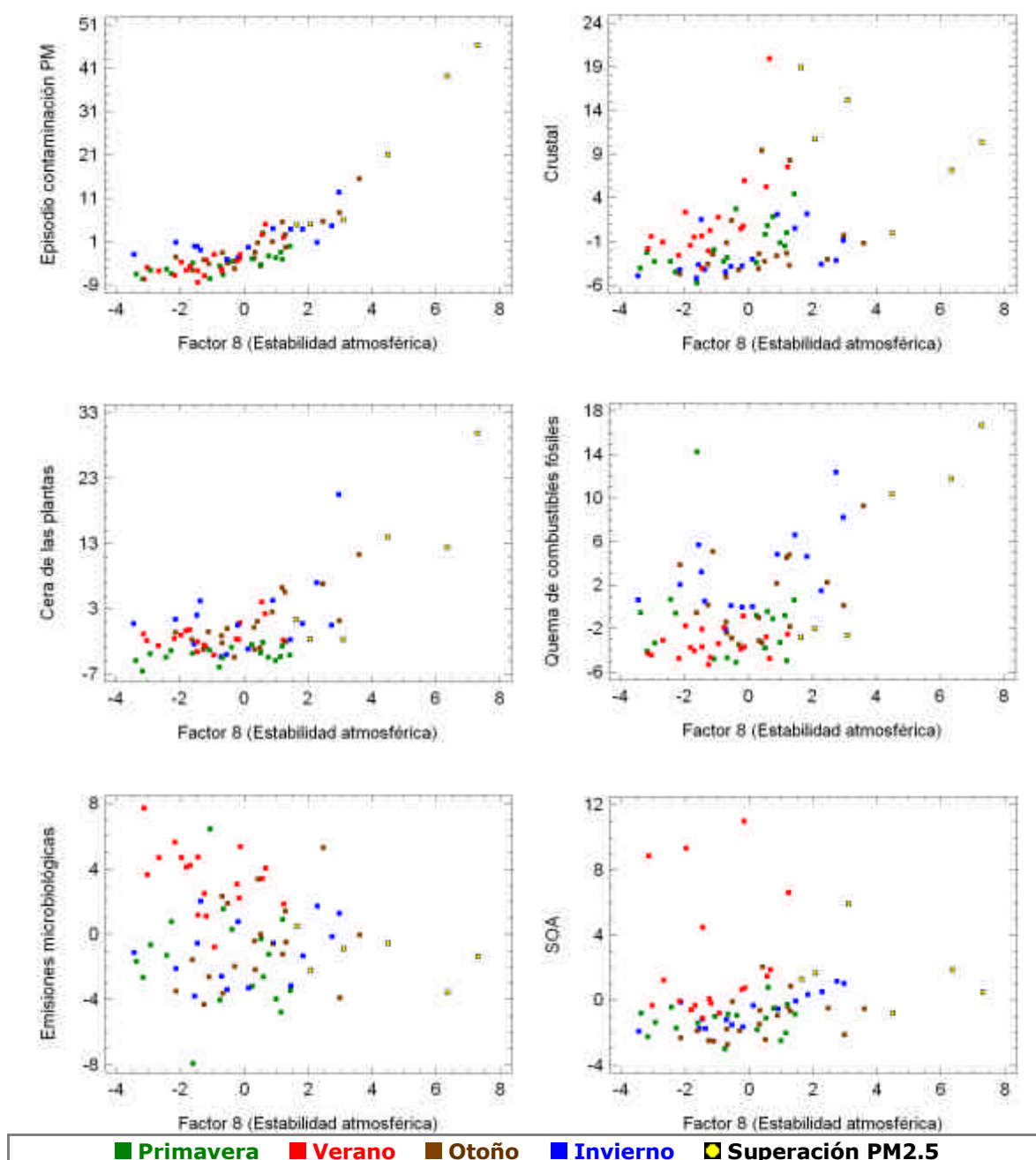


Figura 52: Representación del factor estabilidad atmosférica frente al resto de factores para el conjunto de muestras.

Se observa que las muestras con mayores niveles de PM_{2.5} han presentado los valores más elevados en el factor estabilidad atmosférica. Las tres muestras que han presentado una mayor contribución en el factor de estabilidad atmosférica coinciden con las tres muestras que tenían una contribución más pequeña en el factor temperatura, es decir en los días más fríos. Así, tres de las superaciones de PM_{2.5} se han producido en los días más fríos del año y han coincidido con episodios de estabilidad atmosférica, siendo su origen principalmente antropogénico, y con un aporte importante de la cera de las plantas. En cambio los otros tres días que se han producido superaciones de PM_{2.5} han sido debidos a fenómenos de intrusión de polvo sahariano.

Las muestras con mayores concentraciones de SOA se han registrado durante el verano, mientras que las emisiones microbiológicas no han presentado diferencia entre las estaciones de otoño, invierno, y primavera, lo que sugiere una contribución constante. En cambio, durante el verano, si se aprecia una mayor contribución de este factor, debido a un aumento de las emisiones antropogénicas durante el verano.

3.5.3. Análisis Cluster

Con la finalidad de agrupar las muestras en función de su similitud se procedió a realizar un análisis cluster jerárquico. La similitud entre las muestras se estableció en función de las variables empleadas en el análisis del factor.

El análisis cluster, con un total de 76 casos completos, ha empleado la distancia euclídea como medida de similitud y el método de Ward's como estrategia de agrupamiento. El resultado final, ha producido 6 clústeres significativos. En la Figura 53 se muestra el dendrograma obtenido.

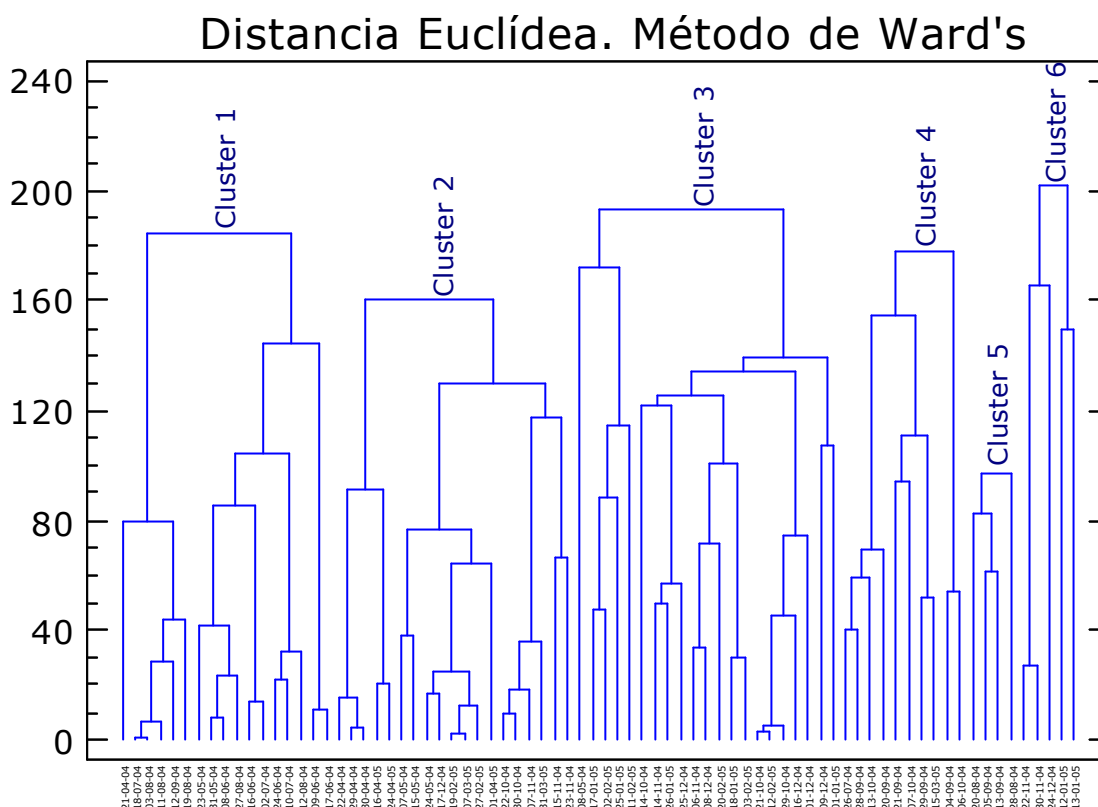


Figura 53: Dendrograma obtenido al realizar el análisis cluster.

Con el objetivo de caracterizar los clústeres formados, se procedió a representar los diagramas de cajas de estos agrupamientos en función de los factores deducidos en el análisis del factor. En la Figura 54 se presentan los correspondientes diagramas de cajas.

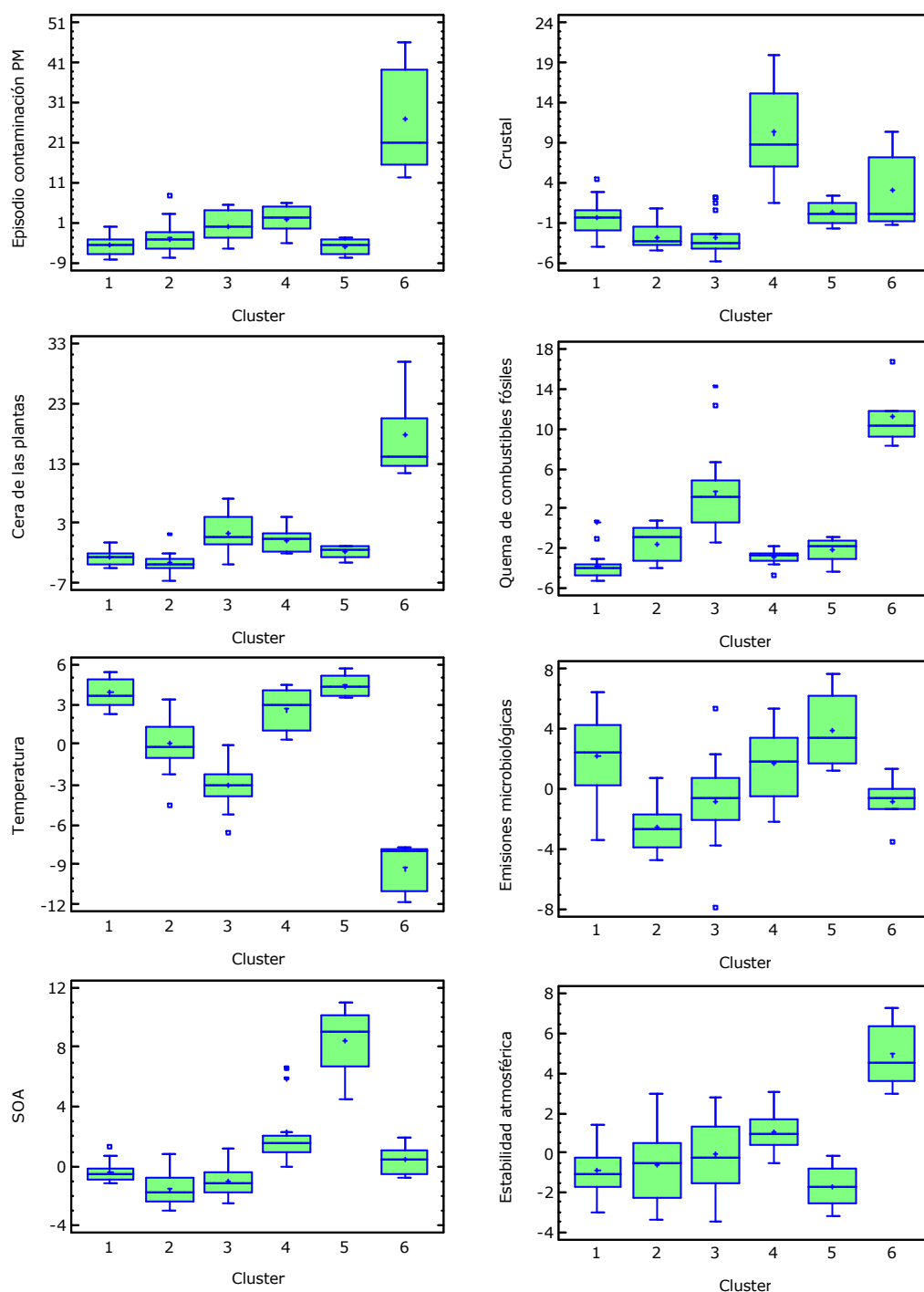


Figura 54: Diagramas de cajas que representan la extensión de los factores extraídos en cada uno de los clústeres.

El **Cluster 6** está formado por 5 muestras (5.58 %) que se corresponden con días de invierno y finales del otoño, y en las cuales se registraron las temperaturas más bajas, de ahí que su contribución al factor temperatura sea la más baja de todas. Este cluster se caracteriza por tener las concentraciones más elevadas de compuestos orgánicos de origen antropogénico (quema de combustibles fósiles) y provenientes de la cera de

las plantas, además de tener una contribución importante en el factor crustal. Durante estos días se produjeron fenómenos de estabilidad atmosférica que impidieron la dispersión de los contaminantes y por consiguiente, aumentaron sus niveles. Por esa razón este cluster es el que tiene una mayor contribución en el factor denominado episodio de contaminación por partículas, ya que se reúnen las condiciones atmosféricas más favorables para aumentar el nivel de éstas en la atmósfera: temperaturas bajas y estabilidad atmosférica.

Cluster 1, incluye 17 muestras de material particulado que representan el 22.37 % del total. Estas muestras se corresponden con la estación de verano, presentando una gran contribución el factor temperatura, y se caracterizan por tener concentraciones elevadas de los compuestos orgánicos provenientes de la actividad microbiológica. En cambio presenta las concentraciones más bajas para las emisiones antropogénicas producidas por la quema de combustibles fósiles y las emisiones producidas por la cera de las plantas.

Cluster 2, está formado por 19 muestras (25 %), en su mayoría de la estación de primavera que se caracterizan por presentar los niveles más bajos de PM_{2.5}. Todas las fuentes de emisión identificadas, a excepción de la quema de combustibles fósiles, presentan las contribuciones más bajas en este cluster.

Cluster 3, es el que está compuesto por un mayor número de muestras, un total de 21 (27.63 %) correspondientes al otoño e invierno. Este cluster se caracteriza por presentar elevadas concentraciones de los compuestos orgánicos de origen antropogénico producidos por la quema de combustibles fósiles y las emisiones producidas por las ceras de las hojas, pero no incluye los días que se produjeron episodios de estabilidad atmosférica, y que se han agrupado en el cluster 6.

Cluster 4, contiene 10 muestras (13.16 %) correspondientes a septiembre y octubre de 2004 y marzo de 2005. Durante octubre y marzo se registró un episodio de intrusión de polvo sahariano en la zona de Chapinería, que aumentó considerablemente el nivel de PM_{2.5}. Este cluster

se caracteriza por presentar elevadas concentraciones de material crustal. Además, al registrarse altas temperaturas en este cluster, las contribuciones de las emisiones microbiológicas y SOA son importantes, mientras que la contribución de la quema de combustibles fósiles es muy pequeña. Debido al aporte de material particulado procedente del norte de África, este cluster presenta la segunda contribución más importante en el factor episodio de contaminación por partículas.

El **Cluster 5**, esta integrado únicamente por 4 muestras de material particulado (5.26 %) recogidas durante los últimos días del verano de 2004. Por esa razón presenta la contribución más importante en el factor temperatura. Este cluster se caracteriza por presentar las concentraciones más elevadas de los compuestos orgánicos provenientes de la actividad microbiológica, así como de los constituyentes del SOA. En cambio, presenta las contribuciones más bajas para los episodios de contaminación por partículas.

3.6. DESARROLLO DEL MODELO DE FACTORIZACIÓN DE LA MATRIZ POSITIVA (PMF)

El modelo PMF se ha empleado con el objetivo de investigar las fuentes del material particulado presente en el área de Chapinería.

El modelo PMF se ha ejecutado usando los datos de concentración de algunas especies, tanto orgánicas como inorgánicas, presentes en la fracción PM_{2.5} del aerosol muestreado en el área de Chapinería. Se han utilizado las concentraciones (muestreo de 24 horas) de 89 días comprendidos entre abril de 2004 y abril de 2005.

Las especies orgánicas que se han considerado en el análisis PMF, junto con sus fuentes conocidas más importantes, están recogidas en la Tabla 76. Las concentraciones de estas especies se reflejan en las Tablas E, F, G, H e I del Anexo IV.

Tabla 76: Especies incluidas en el modelo PMF

Compuesto	Fuente conocida	Compuesto	Fuente conocida
Alcanos C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁ , C ₃₃	Detritus vegetal, quema biomasa	Ácidos C ₁₂ - C ₂₀	Emisiones primarias biogénicas y antropogénicas
Alcanos C ₂₃ , C ₂₄ , C ₂₅ , C ₂₆	Quema combustibles fósiles	Ácidos palmítico y esteárico	Cocción alimentos, vehículos y otras
Fitano, Pristano	Quema combustibles fósiles	Ácidos C ₂₄ , C ₂₆ , C ₂₈ , C ₃₀	Quema de biomasa, emisiones biogénicas: cera de las hojas
F, Ph, An, Fl, Py, BaA, Chr, BaP, DBA,	Quema incompleta combustibles fósiles, gasolina y diesel	Ácidos oleico y linoleico	Aceites de cocina y otras fuentes primarias
BkF, BbF, BghiPe	Quema incompleta combustibles fósiles, carbón	Ácidos pínico, pinónico y norpinónico	Aerosol orgánico secundario de origen biogénico
Alcoholes C ₁₂ - C ₂₀	Fuentes microbiológicas	Ácido Azelaico	Producto de oxidación secundario
Alcoholes C ₂₄ , C ₂₆ , C ₂₈ , C ₃₀	Emisiones biogénicas primarias: cera de las hojas		

Todas las especies presentadas en la Tabla 73 se expresan en concentraciones de $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Además de las especies reflejadas en la Tabla 73, en la ejecución del modelo PMF también se han considerado la concentración total de partículas ($\text{PM}_{2.5}$), el carbono total (TC), la concentración de iones mayoritarios: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , el oxalato por ser constituyente de la WSOC, y por último las concentraciones de diferentes metales: Mg, Al, Fe, Ca, Pb, Sr, Zn, Ba, Cu y Ni. Las concentraciones de estas especies se reflejan en la Tablas K y L del Anexo V.

Los datos de estas especies se obtuvieron en los distintos laboratorios de la División de Química del CIEMAT, “Unidad de espectrometría de masas y aplicaciones geoquímicas” y en la “Unidad de espectroscopia”, como parte del proyecto REN2003-08603-C04-02. El carbono total se midió con un analizador elemental de carbono por combustión, las especies iónicas mediante cromatografía iónica, después de realizar la lixiviación con agua desionizada y los metales sufrieron una digestión ácida con HNO_3 y HCl y se analizaron mediante absorción atómica, ICP-OES e ICP-MS.

Para simplificar el análisis, se agruparon algunas de las especies consideradas en el modelo. El grupo Alcoholes se corresponde a la suma de alcoholes con menos de 20 átomos de carbono y el grupo Ácidos con la suma de ácidos con menos de 20 átomos de carbono. El grupo Pineno, agrupa las concentraciones de los ácidos pínico, pinónico y norpinónico.

El modelo PMF puede generar resultados insatisfactorios cuando faltan las concentraciones de algunas especies. Para solucionar este inconveniente, fue necesario calcular los datos perdidos a partir de la media geométrica de las concentraciones de cada especie, siendo la incertidumbre, para estos datos, 4 veces la media geométrica ⁽¹³⁴⁾. El porcentaje de datos perdidos, en este trabajo, no supera el 5 %.

El análisis PMF fue desarrollado para diferentes combinaciones de especies de entrada, con la intención de determinar que especies eran críticas para la definición de factores. En la Tabla 77 se presenta la combinación de las especies realizadas para cada uno de los desarrollos del modelo.

Tabla 77: Diferentes combinaciones de especies usadas en los archivos de entrada del modelo PMF.

Variable	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
PM2.5	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
TC	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
NO ₃ ⁻	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
SO ₄ ²⁻	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Cl ⁻	Strong	Bad	Bad	Bad	Bad	Bad	Weak	Weak
Na ⁺	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Bad	Weak	Weak
NH ₄ ⁺	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
K ⁺	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Ca ²⁺	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
C ₂ O ₄ ²⁻	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Mg	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Al	Strong	Bad	Bad	Bad	Bad	Strong	Strong	Strong
Fe	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Pb	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Sr	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Zn	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Ba	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Cu	Strong	Strong	Strong	Bad	Bad	Bad	Bad	Bad
Ni	Strong	Strong	Weak	Bad	Bad	Bad	Bad	Bad
AlcanoC ₂₃	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₂₄	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₂₅	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₂₆	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₂₇	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₂₉	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₃₁	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcanoC ₃₃	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Fitano	Strong	Strong	Weak	Weak	Bad	Bad	Bad	Bad
Pristano	Strong	Strong	Weak	Weak	Bad	Bad	Bad	Bad
F	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Bad
Ph	Strong	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Bad
An	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Bad
Fl	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Py	Strong	Strong	Weak	Weak	Bad	Bad	Bad	Bad
BaA	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Chr	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
BbF	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
BkF	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
BaP	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
DBA	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
BghiPe	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Alcoholes	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcoholC ₂₄	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcoholC ₂₆	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcoholC ₂₈	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AlcoholC ₃₀	Strong	Bad	Bad	Bad	Bad	Strong	Strong	Strong
Acidos	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AcidoC ₂₄	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AcidoC ₂₆	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AcidoC ₂₈	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
AcidoC ₃₀	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong	Strong
Oleico+Linol	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Pínico	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak
Azeláico	Strong	Strong	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak	Weak

Mediante el estudio de las relaciones señal/ruido, los estadísticos del ajuste y los diferentes factores obtenidos, las especies se categorizan como variables "Strong", "Weak" o "Bad". Las variables señaladas como "Bad" son eliminadas del análisis del modelo, las categorizadas como "Strong" son introducidas en el análisis sin sufrir ningún cambio, mientras que las variables "Weak" formarán parte del modelo pero su peso será menor, ya que se aumenta tres veces su incertidumbre. Mediante esta categorización, se procede a eliminar especies que pueden interferir en el desarrollo del modelo, y de ese modo, provocar un resultado distorsionado ⁽¹²¹⁾.

En total, se ha desarrollado el modelo 31 veces, variando las variables de entrada y el número de factores a resolver.

El desarrollo del modelo que ha demostrado un mejor ajuste de los datos, presenta las siguientes características:

- Datos de entrada: 48 especies diferentes (Grupo 8, Tabla 74).
- Incertidumbre del modelo: 15 %
- Número de factores obtenidos: 7
- Puntos de partida al azar: 20
- Valores de Q(Robust): 4317.56

Las Figuras 55-61 presentan los resultados obtenidos para cada uno de los factores obtenidos para el punto de comienzo nº 15. La gráfica situada en la parte superior izquierda presenta la contribución de cada variable en el factor, mientras que la gráfica inferior refleja la serie temporal de la contribución asociada al factor. Las gráficas situadas a la derecha, formadas por tres diagramas de cajas, representan la variabilidad en las contribuciones por año, estación y días de la semana.

Para analizar los resultados obtenidos por el modelo, se ha procedido a examinar la distribución de cada especie en los siete factores obtenidos. Estas distribuciones definen el perfil del factor, el cual se compara con los perfiles de fuentes conocidos para relacionar los factores obtenidos en el modelo PMF con fuentes de emisión ^(60, 135-139).

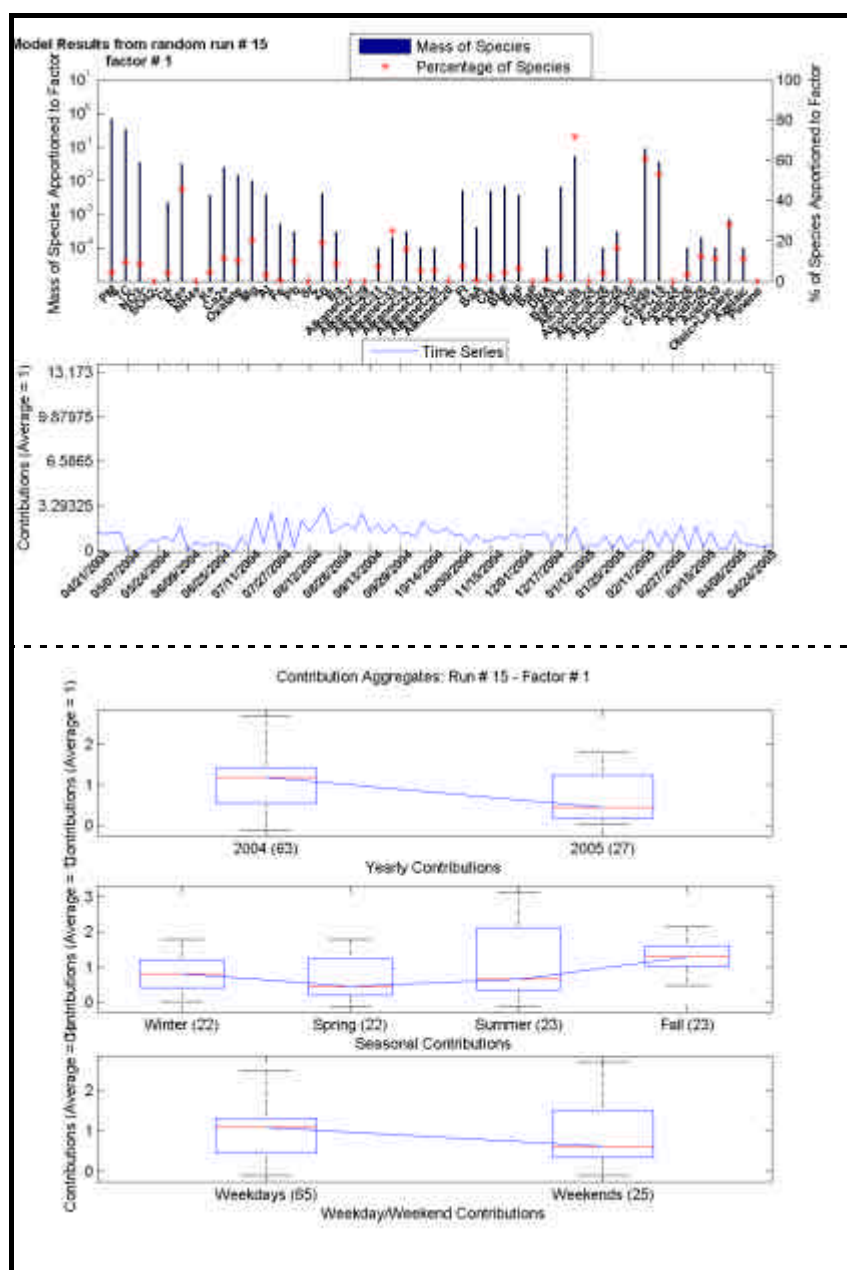


Figura 55: Resultados correspondientes al Factor 1.

Las especies que más contribuyen a definir el factor 1 son los alcoholes y ácidos con menos de 20 átomos de carbono y el Na^+ , con porcentajes superiores al 50 %. De acuerdo con la Tabla 73, los alcoholes de menos de 20 átomos tienen un origen microbiológico, mientras que los ácidos de menos de 20 átomos son emitidos directamente por diferentes fuentes microbiológicas y antropogénicas como combustión de materia orgánica y la cocción de alimentos. Es destacable la contribución de la variable ácido oleico + linoleico, ya que estos compuestos son emitidos predominantemente a la atmósfera como consecuencia de la cocción de alimentos.

Así, el factor 1 incluye varias fuentes primarias de material orgánico particulado (microbiológico y cocción alimentos), sin incluir la quema de combustibles fósiles y las ceras procedentes de las plantas.

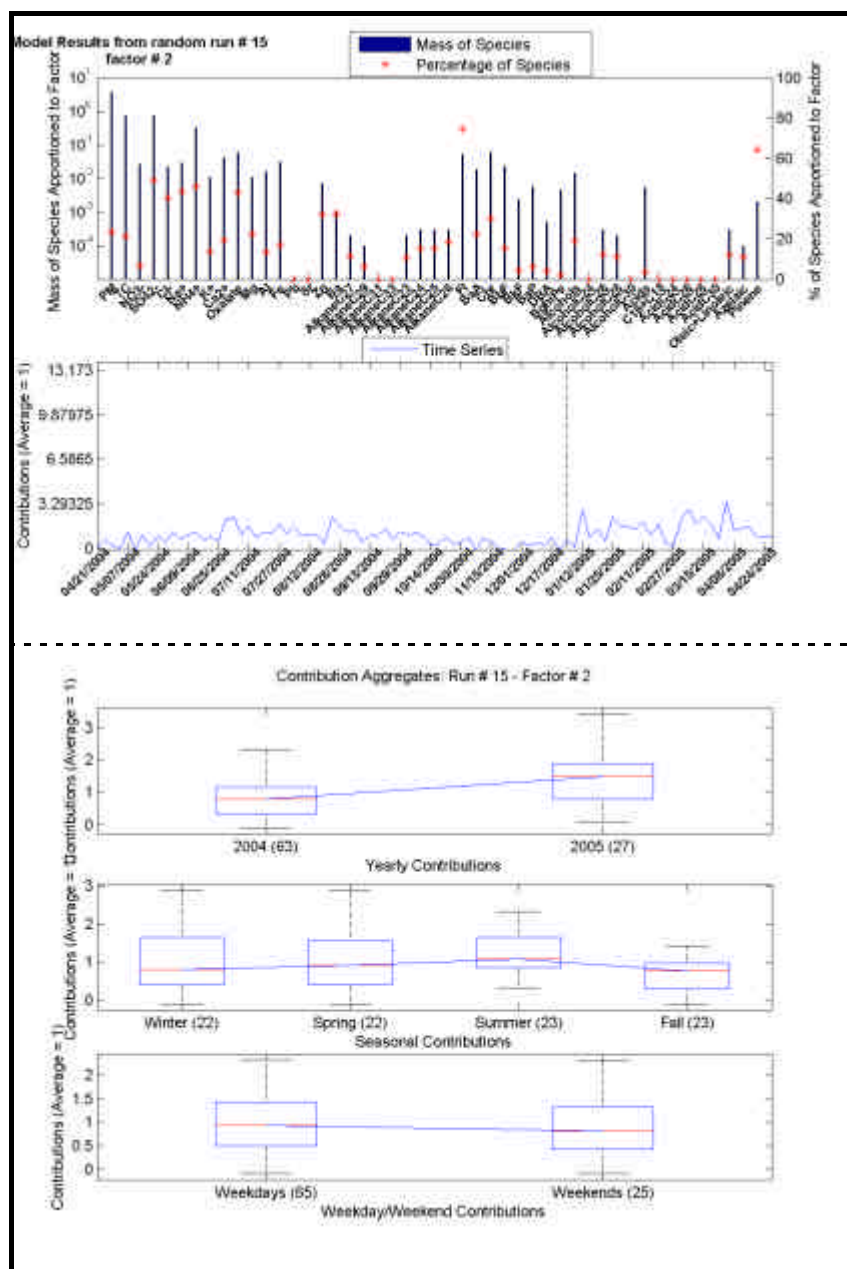


Figura 56: Resultados correspondientes al Factor 2.

Las especies que más contribuyen en el factor 2 son los productos de degradación del α -pineno, el fluoreno, oxalato, NH_4^+ , Na^+ , Cl^- , y SO_4^{2-} . La mayoría de estas especies no son emitidas directamente al aerosol atmosférico, sino que se generan como productos de diversas reacciones atmosféricas. Entre las especies que podemos considerar componentes secundarios del aerosol atmosférico están los productos de degradación del

α -pineno y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ambos forman parte del SOA) el NH_4^+ y SO_4^{2-} . Por otro lado, la presencia de Na^+ y Cl^- en muestras de aerosol atmosférico se relaciona con el aerosol marino. En relación con la variabilidad estacional y semanal, el factor 2 no presenta variabilidad semanal, pero si una ligera tendencia a ser más importante durante los meses de primavera.

Algunos autores han identificado como fuentes de material particulado el nitrato secundario ^(140, 141) y el sulfato secundario ^(140, 142, 143). En Chapinería, estas dos fuentes se presentan conjuntas. Además, existe una contribución de los productos derivados del pineno y el oxalato, ambos componentes del aerosol orgánico secundario, en este factor. Varios autores han asignado la presencia de algunos productos de la degradación de terpenos como componentes del aerosol secundario ^(4, 8, 89, 95-98, 139).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el factor 2 se identifica como aerosol secundario, tanto de origen orgánico como inorgánico.

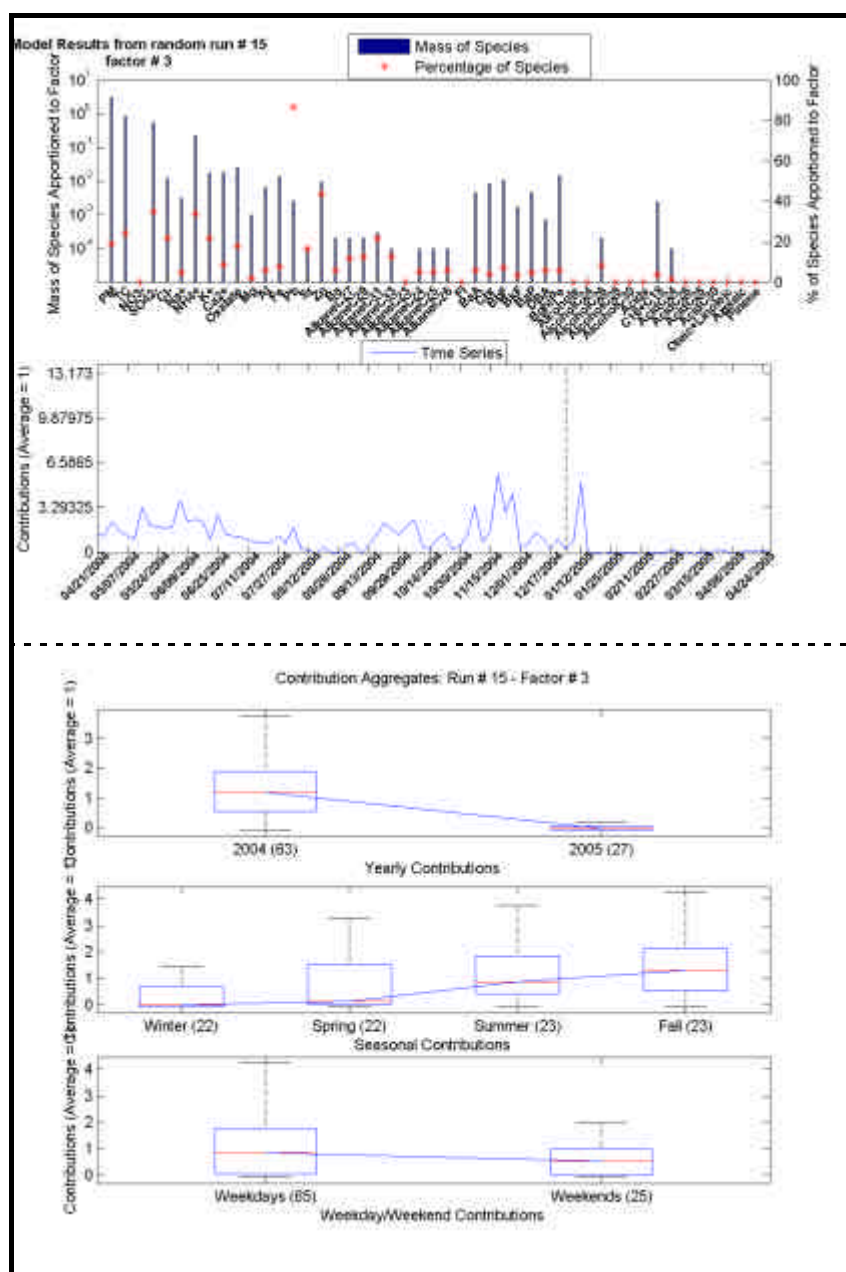


Figura 57: Resultados correspondientes al Factor 3.

El Pb y el Zn, son las especies que más contribuyen al factor 3. La presencia de Pb, Zn y EC en muestras de aerosol atmosférico se relacionó con las emisiones producidas por los motores de los vehículos en Pekín ⁽¹⁴²⁾. Sin embargo, el uso de Pb como antidetonante en las gasolinas ha sido sustituido en España hace varios años. El origen del Zn se ha asociado con lubricantes, líquidos de frenos y degradación de neumáticos ⁽¹⁴²⁾.

De acuerdo con lo anterior, no parece existir una fuente que se corresponda exactamente con los resultados obtenidos en el factor 3.

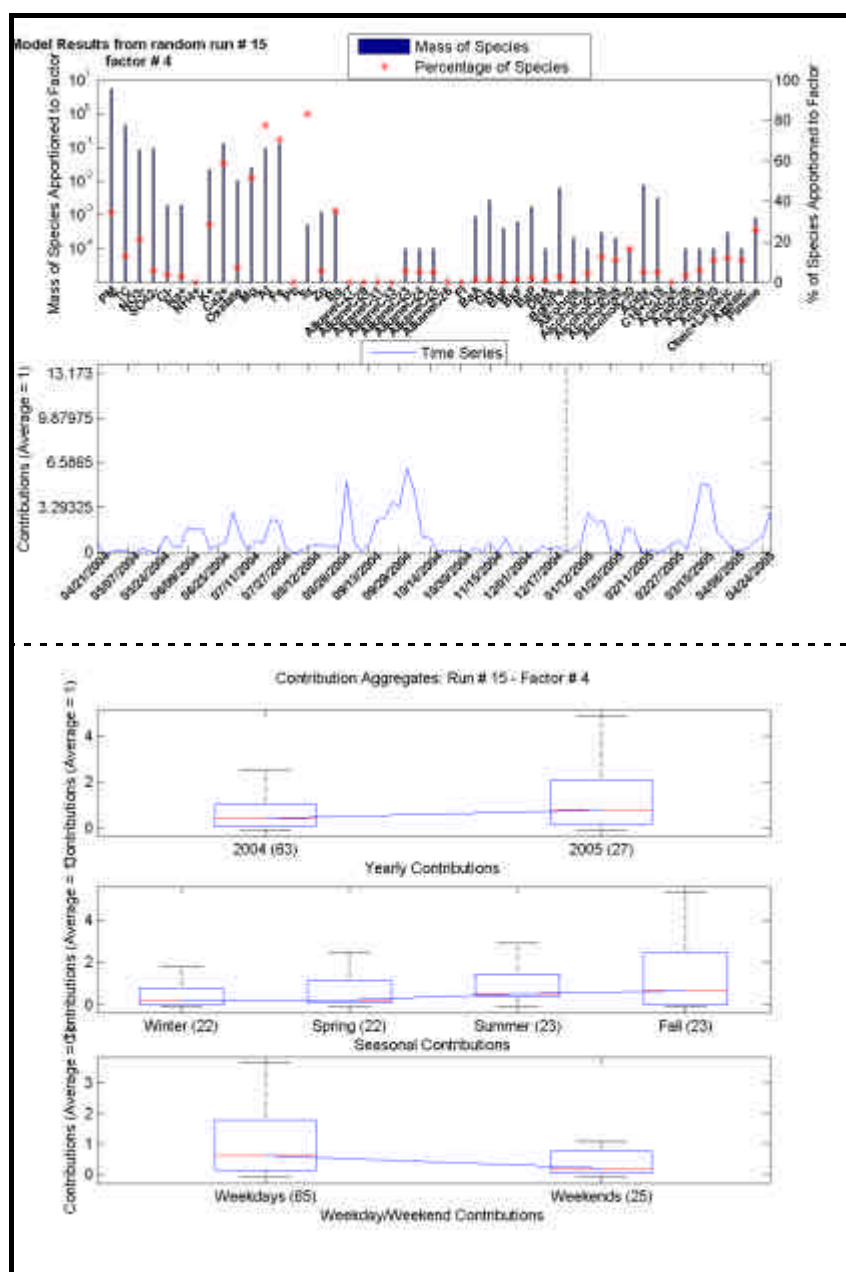


Figura 58: Resultados correspondientes al Factor 4.

En el factor 4, las variables que presentan una mayor contribución son Sr, Fe, Al, Mg, Ca y PM. La presencia de Al, Fe, Ca, Mg y Si se ha asociado con la presencia de partículas crustal⁽¹⁴⁰⁻¹⁴³⁾. Por ello, el factor 4 obtenido para las muestras de Chapinería se identifica como “Crustal”.

Se observa que la contribución del factor 4 en el receptor, es decir la presencia de Crustal en Chapinería, es 6 veces superior a la media en tres periodos: principios de septiembre, principios de octubre y mediados de marzo. Estos dos últimos periodos coinciden con dos episodios de intrusión

de polvo Sahariano que se registraron en la zona de Chapinería ⁽¹²⁹⁾. Este hecho confirma la identificación del factor 4 como material Crustal.

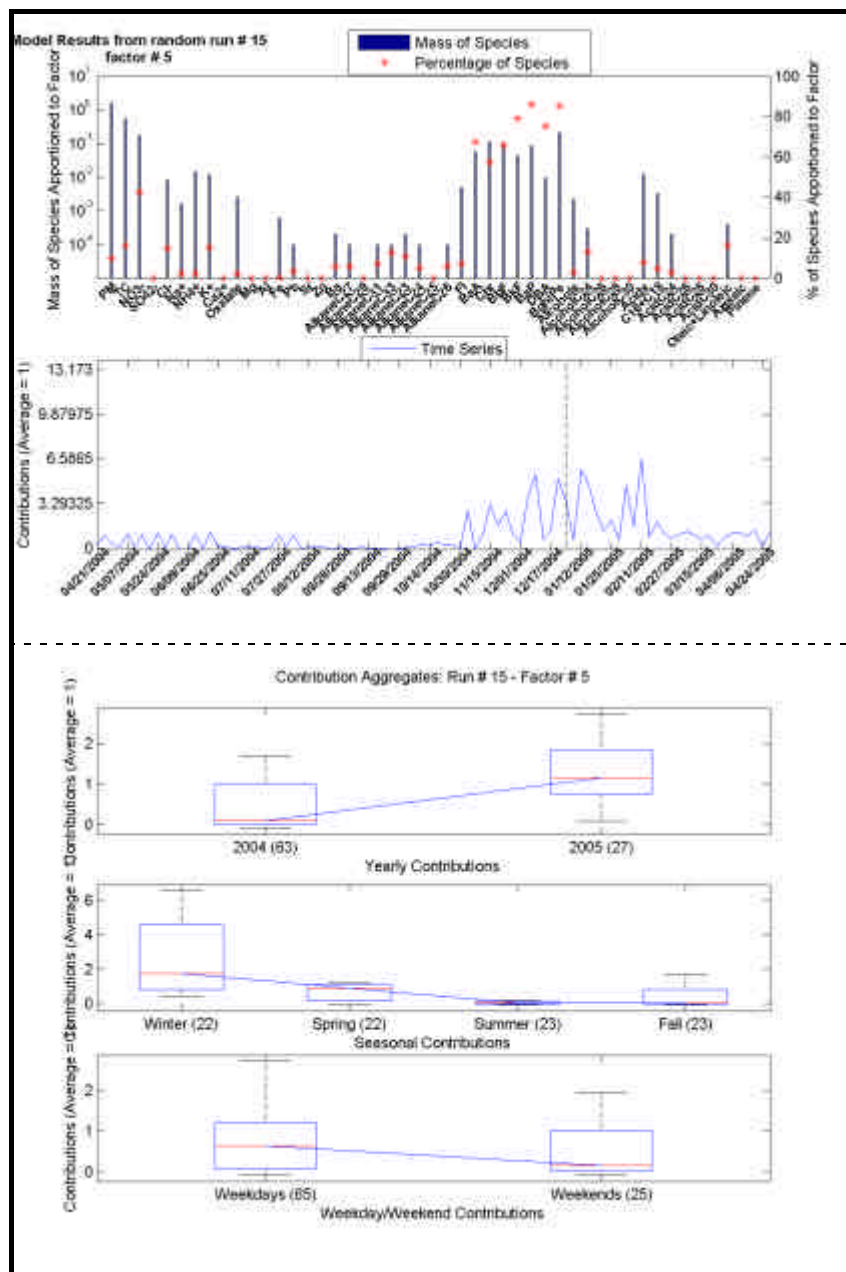


Figura 59: Resultados correspondientes al Factor 5.

Los PAHs junto con el NO_3^- son las variables que mas peso tienen en el factor 5. Este factor tiene una mayor contribución durante los meses de invierno, y durante los días de la semana en relación con los días de fin de semana. La presencia de PAHs en muestras de aerosol atmosférico está relacionada con la quema incompleta de combustibles fósiles. La elevada contribución del NO_3^- en este factor, puede ser debida a que los NO_x emitidos por los motores de vehículos condensan y pasan a formar parte de la

fracción particulada del aerosol atmosférico, en forma de NO_3^- secundario. Por ello, se identifica el factor 5 con las emisiones producidas por el tráfico.

Los fenómenos de estabilidad atmosférica, que se producen normalmente durante los meses de invierno, y que impiden la dispersión de contaminantes son los responsables de la mayor contribución del factor 5 durante los meses de invierno en Chapinería.

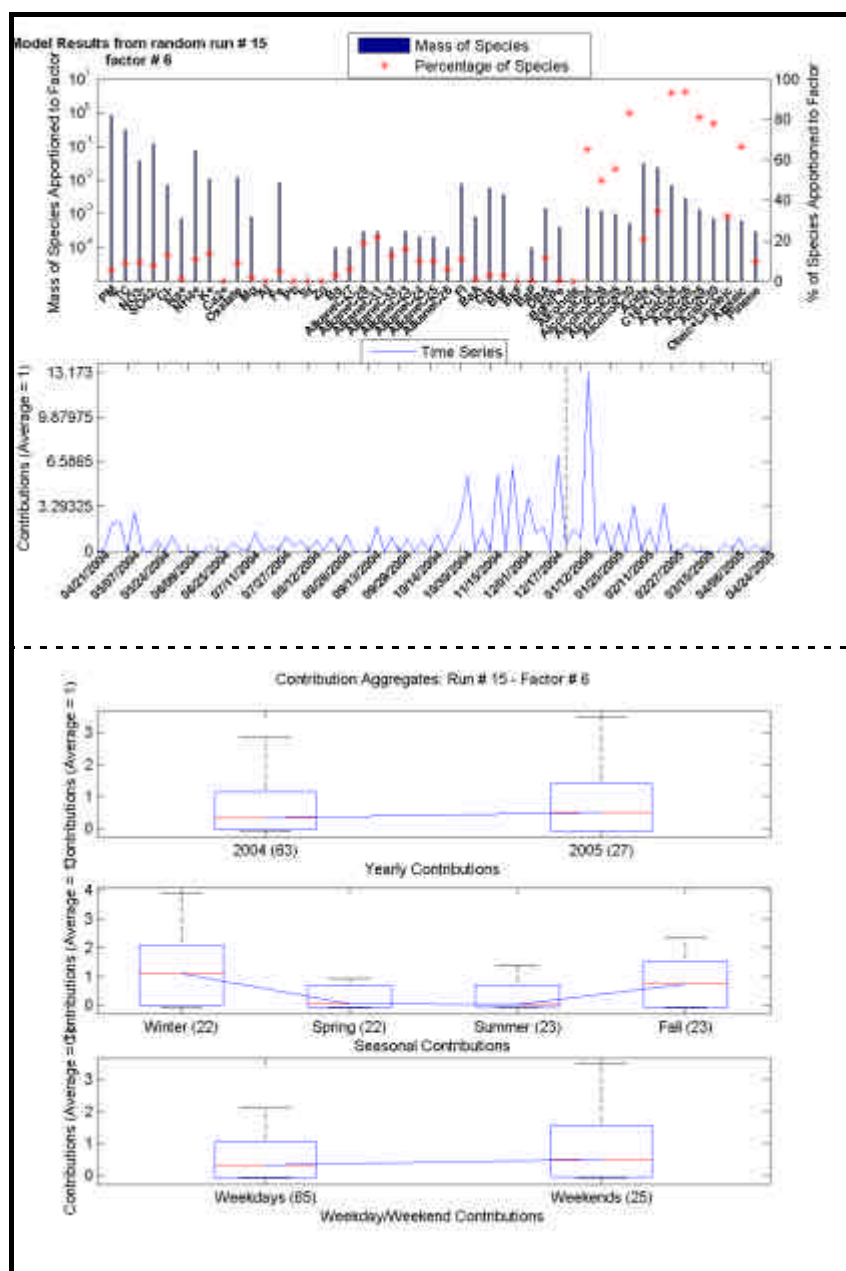


Figura 60: resultados correspondientes al factor 6.

El factor 6 se caracteriza por tener a los alcoholes y los ácidos con más de 20 átomos de carbono, como las variables de más peso. Este factor presenta una contribución similar durante todos los días, sugiriendo un

origen biogénico. Además, presenta una ligera variabilidad estacional, al ptener una contribución más importante durante los meses de otoño e invierno.

Son numerosos los estudios que han identificado a los alcoholes y ácidos carboxílicos de más de 20 átomos de carbono y con número par como constituyentes de la cera de las hojas ^(5, 45, 48-50, 55, 56, 58). Por lo tanto este factor se identifica con las emisiones biogénicas producidas por la cera de las hojas. Las elevadas contribuciones de este factor durante los meses de invierno se deben a la existencia de fenómenos de estabilidad atmosférica que impiden la dispersión de las partículas, ya sean de origen antropogénico o biogénico.

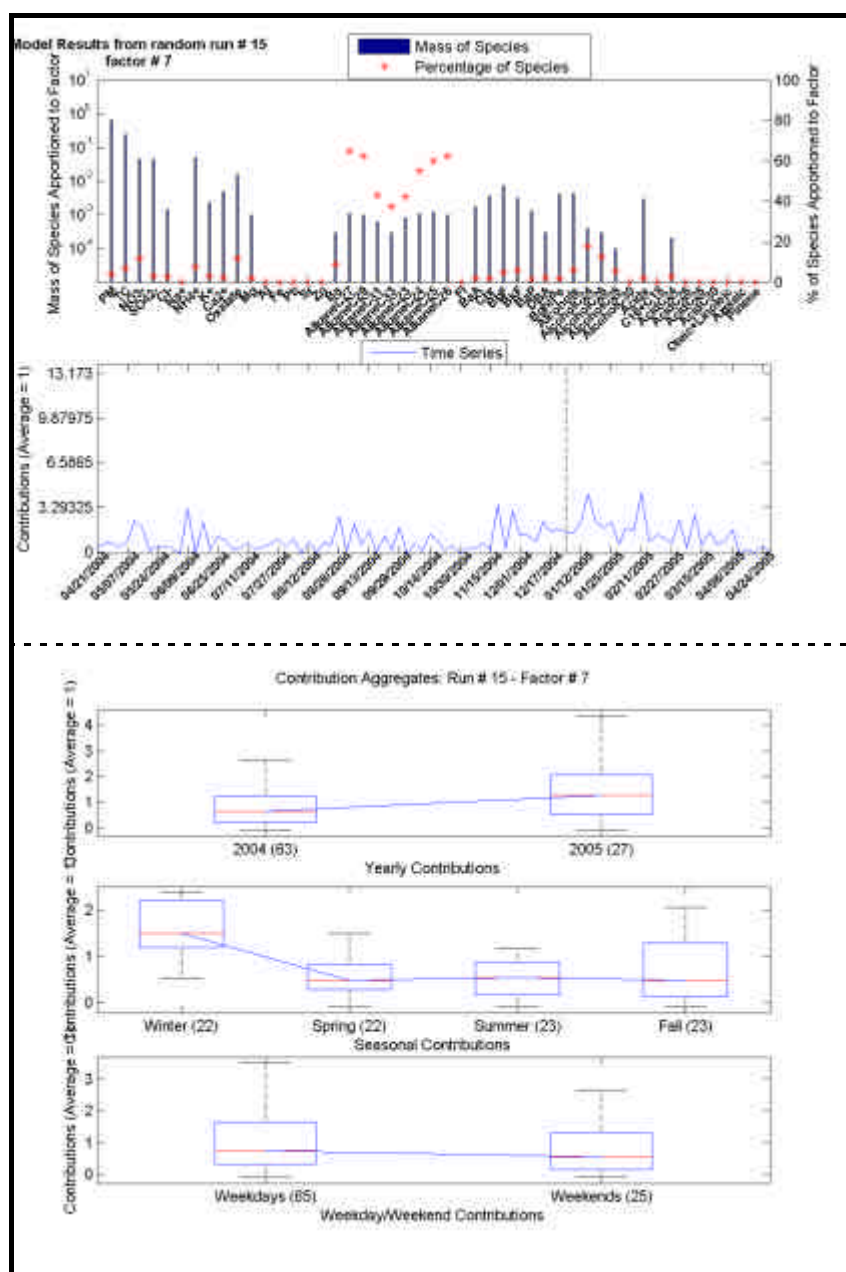


Figura 61: Resultados correspondientes al factor 7.

Los alcanos son las variables que más contribuyen al factor 7. Estos compuestos son emitidos tanto por fuentes antropogénicas (quema de combustibles fósiles) como biogénicas (cera de las plantas), caracterizándose estas últimas por emitir predominantemente alcanos con un número impar de carbonos. De acuerdo con los parámetros de concentración para alcanos y las correlaciones entre los alcanos con los PAHs y los NO_x, podemos deducir que los alcanos son principalmente de origen antropogénico. Sin embargo, el modelo los ha separado en dos factores diferentes. Se debe a que los alcanos, a pesar de ser principalmente de origen antropogénico, existe una contribución biogénica que caracteriza esta contribución y la diferencia de las

emisiones típicamente antropogénicas. De este modo el factor 7 puede identificarse como una fuente mixta de contaminación.

En la Figura 62 se muestra la distribución de las especies a través de los siete factores obtenidos en la solución nº 15 del modelo.

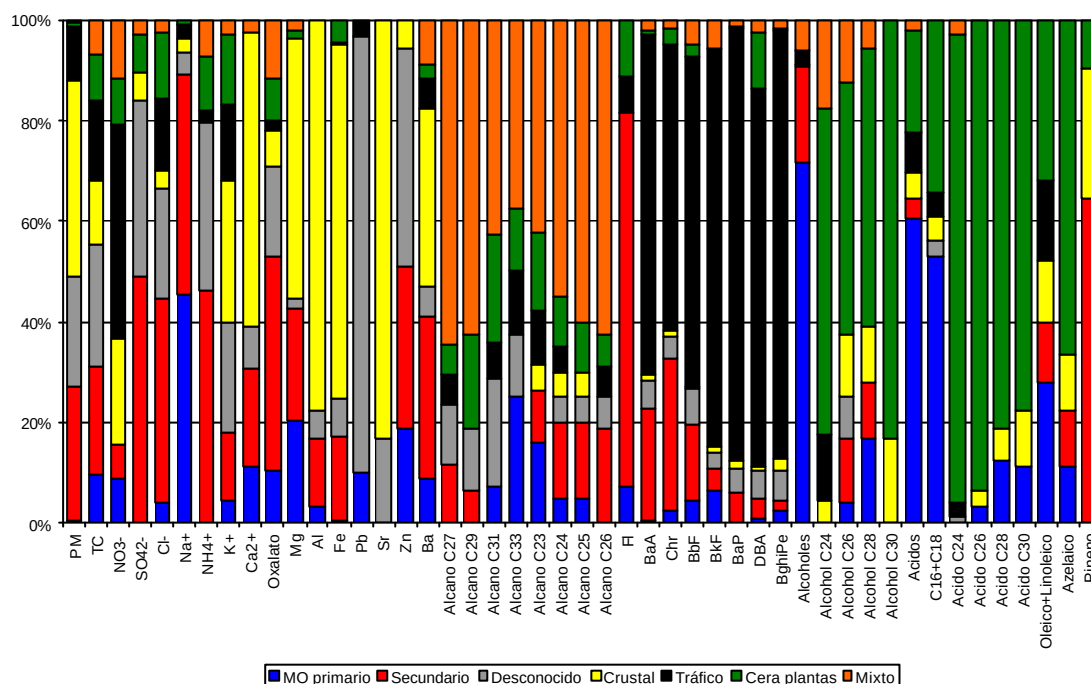


Figura 62: Distribución de las especies en los 7 factores obtenidos en el modelo.

De acuerdo con la Figura 62, los PAHs tienen su origen fundamentalmente en la quema de combustibles fósiles producida por el tráfico, mientras que alcoholes y ácidos de más de 20 átomos de carbono, tienen como principal fuente la cera de las hojas. En relación con esta fuente de emisión, cabe destacar que los alcanos de 29 y 31 átomos de carbono tienen una mayor contribución que el resto de hidrocarburos alifáticos, confirmando su origen biogénico.

En la Figura 63 se presenta el origen del PM_{2.5} en Chapinería en función de las siete fuentes de emisión que se han identificado en Chapinería.

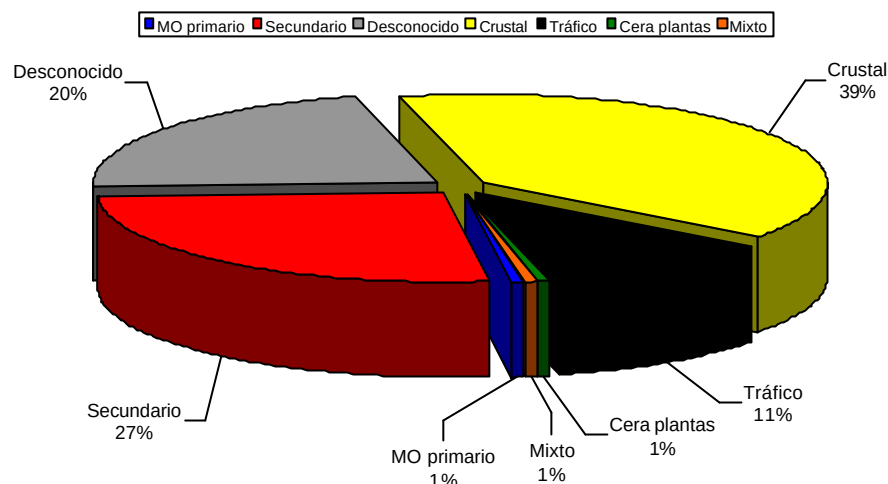


Figura 63: Origen del PM_{2.5} en Chapinería.

Como puede observarse, la principal fuente de material particulado en Chapinería es inorgánica, representando el 40 %. Hay que destacar el aporte de partículas producida por el tráfico, ya que representan más del 10 % de la masa total de partículas, a pesar de realizarse el muestreo en una zona rural.

El origen del carbono presente en el material particulado en Chapinería queda representado en la Figura 64. A diferencia de la concentración total de partículas, no existe una fuente que predomine sobre el resto y todas las fuentes son significativas. El carbono de origen secundario es la segunda fuente más abundante en la zona de Chapinería, principalmente debido a las reacciones de degradación de terpenos y de los ácidos grasos saturados. También el tráfico es una importante fuente de carbono, emitiéndose BC y otros constituyentes producidos en la quema incompleta de combustibles fósiles como los PAHs. El resto de fuentes, son las responsables de emitir los ácidos grasos y alcoholes, siendo la cera proveniente de las plantas la principal fuente de origen biogénico. Por otro lado, el Crustal es el responsable del carbono inorgánico en Chapinería. De acuerdo con este estudio, se ha identificado el origen del 75 % del carbono presente en el área de Chapinería.

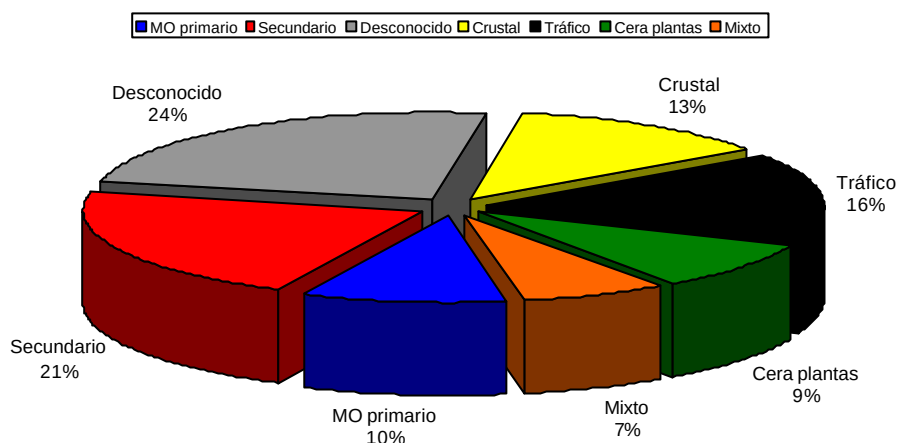


Figura 64: Origen del Carbono en Chapinería.

3.6.1. Estudio de la robustez del modelo.

Para estimar las incertidumbres de la solución obtenida y por lo tanto su robustez, el modelo PMF desarrolla la técnica de "Bootstrapping". Mediante esta técnica, las observaciones son reasignadas al azar, volviéndose a calcular las estimaciones cientos de veces. Como mínimo se debe realizar 100 "bootstrapping" para obtener una solución satisfactoria.

Un modelo robusto es aquel que presenta un número de "bootstrap" emparejados con cada uno de los factores, aproximadamente igual al número de "bootstrap" seleccionados por el usuario. En nuestro caso se seleccionó un total de 150 "bootstrap". Los resultados obtenidos para los siete factores han sido:

- Factor 1: 146 "bootstrap" emparejados con los datos originales.
- Factor 2: 124 "bootstrap" emparejados con los datos originales.
- Factor 3: 149 "bootstrap" emparejados con los datos originales.
- Factor 4: 149 "bootstrap" emparejados con los datos originales.
- Factor 5: 154 "bootstrap" emparejados con los datos originales.
- Factor 6: 153 "bootstrap" emparejados con los datos originales.
- Factor 7: 148 "bootstrap" emparejados con los datos originales.

Los resultados obtenidos para los factores 1, 3, 4, 5, 6 y 7 han presentado un número cercano a 150, confirmando así la robustez del modelo para estos factores. En cambio el factor 2, que se ha identificado como origen secundario, ha presentado un número de "bootstrap"

emparejados inferiores a 150. Este hecho demuestra que este factor no es del todo robusto.

La razón por la que el factor 2 ha presentado un resultado menos satisfactorio se debe al propio algoritmo del modelo PMF. Éste, al igual que la mayoría de modelos de receptores, considera la conservación de la masa. En cambio, como se comentó en la revisión bibliográfica de esta Memoria, el material particulado de origen secundario puede generarse tanto por condensación de material particulado como de especies gaseosas. Así, la introducción de las especies gaseosas que influyen en la formación del aerosol orgánico secundario, produce un aumento de masa que no se considera en el ajuste del modelo.

CAPÍTULO 4:
CONCLUSIONES

Esta Memoria forma parte de un proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia cuyo objetivo era caracterizar y establecer el origen del material particulado atmosférico en entornos rurales, urbanos e industriales en diferentes áreas geográficas de España.

Concretamente el trabajo que refleja esta Memoria se ha centrado en la caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico de una zona rural, a partir de una metodología analítica desarrollada en nuestro grupo de trabajo. El estudio durante más de un año en Chapinería, ha permitido caracterizar e identificar las principales fuentes de emisión de la fracción orgánica del aerosol atmosférico.

La exhaustiva revisión bibliográfica que se ha llevado a cabo durante este estudio, ha revelado que no se ha publicado ningún trabajo de características similares en España, aunque sí existen algunos trabajos sobre los niveles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en diferentes áreas de la geografía española.

De este modo, la Memoria realizada es pionera en caracterizar la fracción orgánica del aerosol atmosférico, incluyendo compuestos polares, de una zona rural de la Comunidad de Madrid y en la aplicación de técnicas de análisis multivariante para la identificación y asignación de fuentes de emisión.

Una de las principales novedades de esta Memoria es la identificación y asignación de fuentes de emisión mediante el estudio conjunto de la fracción orgánica e inorgánica del aerosol atmosférico. Además, es de sumo

interés presentar resultados de material particulado en zonas rurales, ya que la mayor parte de los estudios publicados se han realizado en zonas urbanas.

Así pues, esta Memoria pasará a formar parte de los estudios que en los últimos años se están publicando en el resto del mundo sobre la composición y origen de la fracción orgánica del material particulado.

A continuación se expondrán las conclusiones más importantes que se han podido extraer de la presente Memoria.

1) DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

1.1. Optimización del método analítico

➡ Se ha desarrollado y optimizado una metodología analítica capaz de cuantificar diferentes componentes orgánicos presentes en el aerosol atmosférico. La metodología analítica consta de una etapa de extracción, una etapa de purificación y un posterior análisis mediante técnicas cromatográficas, empleándose reacciones de derivatización.

➡ Para optimizar la etapa de extracción se evaluaron tres técnicas de extracción con cinco mezclas de disolventes orgánicos. La extracción Soxhlet con una mezcla de CH_2Cl_2 / Acetona (3:1) presentó las recuperaciones más elevadas.

➡ La etapa de purificación se optimizó para columnas cromatográficas rellenas de 1.5 gramos de gel de sílice. El paso sucesivo de 3 mL de hexano, 10 mL de hexano / CH_2Cl_2 (4:1), 10 mL de hexano / acetato de etilo (4:1) y 10 mL de ácido fórmico / MeOH (5%) por la columna con una mezcla compleja de los componentes de la fracción particulada del aerosol

atmosférico, es capaz de dividirla en cuatro fracciones claramente diferenciadas, *n*-alcanos, PAHs, alcoholes y ácidos respectivamente.

➤ La silanización de los grupos –OH, mediante el empleo de BSTFA, se ha presentado como la alternativa más eficaz para derivatizar los componentes polares de la fracción particulada del aerosol atmosférico.

➤ Se ha optimizado la separación cromatográfica de las familias de *n*-alcanos, PAHs, alcoholes y ácidos. Para ello se han empleado dispositivos de cromatografía de gases capilar y cromatografía de líquidos de alta eficacia.

Características analíticas

➤ Los límites de detección están comprendidos entre 0.05 – 0.21 ng·m⁻³ para alcanos, 0.2 – 1.0 pg·m⁻³ para PAHs, 0.27 – 0.45 ng·m⁻³ para alcoholes y 0.03 – 0.5 ng·m⁻³ para ácidos.

➤ Se ha procedido a la evaluación y cálculo de la incertidumbre asociada a la cuantificación de algunos de los compuestos orgánicos presentes en el material particulado del aerosol atmosférico. La incertidumbre combinada ha sido inferior al 15 % para todos los compuestos, presentando los valores más elevados los compuestos polares de mayor peso molecular.

Validación del método analítico

➤ Se ha realizado la validación del sistema analítico para la determinación de PAHs presentes en el material particulado del aerosol atmosférico mediante el análisis del material de referencia SRM 1649a de polvo urbano.

➡ Se ha participado en el ejercicio intercomparativo 07CS2 del programa Quality Consult del 2007 organizado por la "Associazione per lo sviluppo della qualità ambientale" para la determinación de PAHs en suelos contaminados.

2) CARACTERIZACIÓN DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO DE CHAPINERÍA

Análisis gravimétrico del PM2.5

➡ Se han estudiado 89 muestras de material particulado correspondiente a la fracción PM2.5 durante el periodo comprendido entre abril de 2004 hasta abril de 2005. El análisis gravimétrico ha presentado un valor anual medio de $16.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

➡ Los niveles de PM2.5 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 PM2.5 al disminuirse considerablemente la dispersión de los contaminantes. Por norma general, el aumento de los niveles de PM2.5 durante los meses más fríos se debe a un mayor aporte antropogénico, aunque, las superaciones de los niveles de PM2.5 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 PM2.5 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.

Caracterización de la fracción orgánica

➡ 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 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ y $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

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*-alcanos están comprendidas entre 16 y 39 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 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 C_{29} , a diferencia del resto el año donde el valor de $C_{\max}$ está comprendido entre el C_{23} y C_{25} . 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.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

➤ Se han cuantificado un total de doce hidrocarburos aromáticos. Las concentraciones medias están comprendidas entre 14 - 250 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 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 consta 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 $260 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 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.

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.

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 nonanoíco y el ácido tricontanoíco, los ácido oleico, linoleico, azelaíco, pínico, pinónico y norpinónico.

➡ Las concentraciones totales de ácidos carboxílicos saturados están comprendidas entre 72 y 240 ng·m⁻³, siendo los valores mas 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 PM_{2.5} 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.

Comparación entre las fracciones PM_{2.5} y PM₁₀

➤ Se ha observado un aumento considerable de la concentración de alcanos con número impar de carbonos en las muestras de PM₁₀, en relación con los valores recogidos en la fracción PM_{2.5}. Este aumento se debe a un aporte de alcanos de origen biogénico, predominantemente provenientes de la cera de las hojas, en la fracción gruesa del aerosol atmosférico.

Influencia de las condiciones meteorológicas

➤ Se ha observado una dependencia de la concentración de los compuestos orgánicos con la temperatura. En el caso de alcanos y PAHs sus concentraciones aumentan al disminuir la temperatura, mientras que para los ácidos que forman parte del SOA sus niveles aumentan como consecuencia de un aumento en la temperatura media.

➤ Existe una relación entre la intensidad de la radiación atmosférica y la concentración de compuestos orgánicos. Los niveles de PAHs y alcanos disminuyen con el descenso de la intensidad de la radiación solar. Para el caso de los compuestos derivados de la degradación del α -pineno, su concentración aumenta con la intensidad de la radiación atmosférica, mientras que la concentración de los ácidos insaturados disminuye, debido a que se degradan más rápidamente.

➤ La ausencia de viento genera episodios de estabilidad atmosférica que impide la dispersión de contaminantes y por consiguiente un aumento de sus niveles. Este hecho ha sido observado para los alcanos, PAHs y ácidos grasos. Se ha observado un ligero aumento de la concentración de compuestos alcohólicos con la velocidad del viento, debido posiblemente a que los fuertes vientos producen una mayor erosión en las plantas generando de ese modo un mayor aporte de alcoholes de origen biogénico.

➤ Se ha observado una disminución de la concentración total de compuestos orgánicos con la lluvia, con lo que se confirma el fenómeno de Washout como método de limpieza del material orgánico presente en el aerosol atmosférico.

3) ASIGNACIÓN DE FUENTES DEL PM_{2.5} EN CHAPINERÍA

Estudio de correlaciones

➤ Se han observado correlaciones significativas para varios grupos de componentes del aerosol atmosférico, que se pueden atribuir a un origen común. Es el caso de las correlaciones entre los NO_x , NO_3^- y NH_4^+ , (Origen antropogénico), entre el Ca, Mg, Al, Fe y Sr (Crustal), entre los derivados

del pineno, ácido azelaico, oleico y linoleico (Origen secundario) y entre los alcoholes y ácidos de más de 20 átomos de carbono (cera de las plantas).

➡ La correlación entre los PAHs y los NO_x parece sugerir un origen común, atribuido a emisiones antropogénicas. La existencia de correlaciones significativas entre el nivel de $\text{PM}_{2.5}$ con los NO_x también sugieren un origen antropogénico, mientras que la correlación inversa con el viento se relaciona con fenómenos de limpieza de las partículas en la atmósfera.

➡ La correlación entre el TC y NO_x sugiere un origen antropogénico común. Además la correlación entre el TC con algunos componentes inorgánicos de origen secundario (SO_4^{2-} y NH_4^+), sugiere que parte del carbono orgánico tiene un origen secundario.

Análisis del factor

➡ El análisis del factor de la totalidad de las muestras ha proporcionado ocho factores significativos responsables del 83 % de la variabilidad de los datos originales.

Factor 1: Se identifica con episodios típicos de contaminación por material particulado.

Factor 2: Se asigna con el material Crustal.

Factor 3: Se identifica con las emisiones producidas por la cera de las plantas.

Factor 4: Se relaciona con las emisiones antropogénicas producidas por la quema de combustibles fósiles.

Factor 5: Este factor se ha identificado como la temperatura.

Factor 6: Se ha descrito como las emisiones producidas por la actividad microbiológica.

Factor 7: Se relaciona con el SOA.

Factor 8: Se ha asignado con los episodios de estabilidad atmosférica.

➤ Seis muestras han presentado superaciones en el nivel de PM_{2.5}. Tres de ellas se han relacionado con un aumento de emisiones antropogénicas ocurridas durante los días más fríos, existiendo además un episodio de estabilidad atmosférica. Las otras tres superaciones se han relacionado con un episodio de intrusión de polvo sahariano.

Análisis Cluster

➤ El análisis cluster del conjunto de las muestras ha generado seis clusters significativos:

El cluster 1 se corresponde con días de verano que han presentado altas emisiones de origen microbiológico y poco aporte antropogénico.

El cluster 2 está formado por muestras de primavera que han presentado las menores concentraciones de partículas, siendo la contribución más importante la quema de combustibles fósiles.

El cluster 3 está integrado por las muestras de otoño e invierno con elevadas contribuciones de las emisiones producidas por la quema de combustibles fósiles y de la cera procedente de las plantas.

El cluster 4 está formado por las muestras que poseen la mayor contribución de partículas crustal, debidas principalmente a episodios de intrusión de polvo proveniente del norte de África.

El cluster 5 se corresponde con los días de verano que han presentado los valores más altos de componentes del SOA y de compuestos provenientes de la actividad microbiológica.

El cluster 6 incluye las muestras con mayores concentraciones de compuestos provenientes de la quema de combustibles fósiles y de la cera proveniente de las ceras, ocurridos en los días más fríos y existiendo estabilidad atmosférica. Este cluster incluye las muestras

que se pueden identificar como un episodio típico de contaminación por partículas.

Modelo PMF

➤ El análisis, mediante el modelo PMF, de diferentes especies del aerosol atmosférico ha permitido describir la fracción particulada del aerosol atmosférico recogido en Chapinería en función de 7 factores.

➤ La comparación de los siete factores con diferentes perfiles de emisión de fuentes ha posibilitado la asociación de los factores con fuentes de material particulado como la quema de combustibles fósiles producida por el tráfico, las ceras presentes en las plantas, la emisión primaria de material orgánico, crustal y el aerosol atmosférico secundario.

➤ Cinco de los factores obtenidos se han asociado con partículas primarias, mientras que únicamente una, se ha asociado con partículas secundarias. Un solo factor se ha dejado de asociar con una fuente determinada de material particulado.

➤ El factor 1 del modelo se corresponde con la emisión de compuestos orgánicos de origen microbiológico y la cocción de alimentos. Esta fuente es responsable de la presencia de alcoholes y ácidos grasos de menos de 20 átomos de carbono, así como de ácidos oleico y linoleico de origen primario. Esta fuente de emisión representa el 10 % de la masa total de carbono recogido en el área de Chapinería.

➤ El factor 2 del modelo se corresponde con las partículas de origen secundario, tanto orgánicas como inorgánicas. Este fuente es responsable del 27 % del PM_{2.5} recogido en Chapinería y del 20 % del carbono medido.

- El factor 3 no se ha podido asignar a ninguna fuente de material particulado conocida. Representa el 20 % del PM_{2.5} de Chapinería.
- El factor 4 se corresponde con el material Crustal. Esta fuente de emisión es la principal responsable del material inorgánico presente en Chapinería, representando el 47 % de la masa total de partículas.
- El factor 5 se corresponde con la emisión de material particulado procedente de la quema de combustibles fósiles, principalmente debida al tráfico. Esta fuente de emisión es la responsable de la presencia de PAHs en la atmósfera de Chapinería. Representa más del 10 % de la masa total de PM_{2.5}.
- El factor 6 se ha identificado con la emisión producida por la cera de las plantas. Esta fuente es exclusivamente biogénica y es la responsable de la presencia de alcoholes y ácidos pares con más de 20 átomos de carbono, así como de los alcanos de 29 y 31 átomos de carbono. Es responsable del 9 % del carbono total medido en Chapinería.
- El factor 7 está formado por la emisión de alcanos. Esta fuente representa el 7 % del carbono total presente en Chapinería.
- La robustez del modelo se ha confirmado mediante la técnica de "Bootstrapping". Únicamente el factor correspondiente al aerosol atmosférico secundario ha presentado una menor robustez debido a que se incumple el principio de conservación de la masa que supone el análisis mediante el modelo PMF.

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS

1. G. Herdam, Small Particles Statistics. Ed. Butterworths Scientifics Publications, 2nd Ed. London, 1960.
2. D. Sinclair, Handbook of aerosoles. Whashington, 1950.
3. E.O. Edney, T.E. Kleindienst, T.S. Conver, C.D. McIver, E.W. Corse, W.S. Weathers. *Atmos Environ* 37 (2003) 3947-3965.
4. C. Pio, C. Alves, A. Duarte. *Atmos Environ* 35 (2001) 389-401.
5. C. Pio, C. Alves, A. Duarte. *Atmos Environ* 35 (2001) 1365-1375.
6. J. Spiegel, L.Y Maestre. "Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Capítulo 55 control de la contaminación atmosférica". Ministerio de trabajo y Asuntos sociales. Edición 2001.
7. B.R.T. Simoneit, G. Eglinton. "Organic matter of eolian dust and its input to marine sediments" 1997. En: R. Campos, J. Goñi, advances in Organic Geochemistry. ENADIMSA, Madrid, 415-430.
8. B.M. Dick, B.R.T. Simoneit, L. Alvaro Pezoa, M. Luis Riveros, A. Anselmo Flores. *Atmos Environ* 34 (2000) 1167-1179.
9. N. Yassaa, B. Youcef Meklati, A. Cecinato, F. Marino. *Atmos Environ* 35 (2001) 1843-1851.
10. N. Yassaa, B. Youcef Meklati, A. Cecinato. *Atmos Environ* 35 (2001) 6003-6013.
11. M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga, E.G. Stephanou. *Atmos Environ* 36 (2002) 4023-4035.
12. M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, I.G. Kavouras, P. Koutrakis, P. Oyola, D. von Baer. *Atmos Environ* 36 (2002) 3851-3863.
13. S.G. Brown, P. Herckes, L. Ashbaugh, M.P. Hannigan, S.M. Kreidenweis, J.L. Collett Jr. *Atmos Environ* 36 (2002) 5807-5818.
14. X. Bi, G. Sheng, Peng and Peng, Z. Zhang, J. Fu. *Sci Total Environ* 300 (2002) 213-228.
15. A. Cincinelli, S. Mandorlo, R.M. Dickhut, L. Lepri. *Atmos Environ* 37 (2003) 3125-3133.
16. M. Kalaitzoglou, E. Terzi, C. Samara. *Atmos Environ* 38 (2004) 2545-2560.
17. X. Bi, G. Sheng, Ping'an Peng, Y.Chen, J. Fu. *Atmos Environ* 39 (2005) 477-487.
18. S.N. Pandis, A.S. Wexler, J.H. Seinfeld. *J Phys Chem* 99 (1995) 9646-9659.
19. M. Kendall, R.S. Hamilton, J. Watt, I.D. Williams. *Atmos Environ* 35 (2001) 2483-2495.
20. S.F. Maria, L.M. Russell, B.J. Turpin, R.J. Porcja. *Atmos Environ* 36 (2002) 5185-5196.
21. M. Sharma, S. Maloo. *Atmos Environ* 39 (2005) 6015-6026.
22. C. Alves, C. Pio, A. Duarte. *Atmos Environ* 35 (2001) 5485-5496.
23. M. Rami Alfarra, H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A.A. Garforth, Shao-Meng Li, D.R. Wosnop. *Atmos Environ* 38 (2004) 5745-5758.

24. H.S. El-Zanan, D.H. Lowenthal, B. Zielinska, J.C. Chow, N. Kumar. *Chemosphere* 60 (2005) 485-496.
25. Climate change and human health - risks and responses. World Health Organization. 2003.
26. IPCC 2001 Intergovernmental Panel on Climate Change, third Assessment Report, Cambridge University Press, Cambridge 2001.
27. M. Zheng, M. Fang, F. Wang, K.L. To. *Atmos Environ* 34 (2000) 2691-2702.
28. J. Schwartz. *Environ Res* 64 (1994) 26-35.
29. B. Aburto. *Environ Health Persp* 106 (1998) 849-855.
30. G. Wang, H. Wang, Y. Yu, S. Gao, J. Feng, S. Gao, L. Wang. *Atmos Environ* 37 (2003) 2893-2902.
31. C. Arden Pope III, R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K Ito, G.D. Thurston. *J Am Med Assoc* 287 (2002) March 6.
32. B.D. Ostro, S. Hurley, M.J. Lipsett. *Environ Res* 81 (1999) 231-238.
33. D.W. Dockery, C.A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris, F.E. Speizer. *N Eng J Med* 329 (1993) 1753-1759.
34. P. Pagano, T. de Zaiacomo, E. Scarcella, S. Bruni, M. Calamosca. *Environ Sci Technol* 30 (1996) 3512-3516.
35. O.L. Mayol-Bracero, O. Rosario, C.E. Corrigan, R. Morales, I. Torres, V. Pérez. *Atmos Environ* 35 (2001) 1735-1745.
36. H. Yang, J. Zhen Yu, S. Sai Hang Ho, J. Xu, Wai-Shing Wu, C. Hong Wan, X. Wang, X. Wang, L. Wang. *Atmos Environ* 39 (2005) 3735-3749.
37. Directiva 1999/30/CE del Consejo, 22 de abril de 1999.
38. Norma EN 12341 "Calidad del aire – Procedimiento de ensayo en campo para demostrar la equivalencia de referencia de los métodos de muestreo para la fracción PM10 de materia en suspensión".
39. Decisión 2003/37/CE de la Comisión, 16 de enero de 2003.
40. Propuesta para Directiva SEC(2005)1133.
41. Norma EN14907:2005 "Método de medida gravimétrica estándar para la determinación de la fracción PM2.5 de material particulado suspendido en aire ambiente".
42. Irwin. Enciclopedia de los contaminantes 1997.
43. J.J. Lin, Lien-Chih Lee. *Atmos Environ* 38 (2004) 2983-2991.
44. Z.G. Guo, L.F. Sheng, J.L. Feng, M. Fang. *Atmos Environ* 37 (2003) 1825-1834.
45. T.S. Oliveira, C.A. Pio, C.A. Alves, A.J.D. Silvestre, M. Evtyugina, J.V. Afonso, P. Fialho, M. Legrand, H. Puxbaum, A. Gelensér. *J Geophys Res* 112 (2007) D23S09.
46. Z. Krivácsy, M. Blazsó, D. Shooter. *Environ Pollut* 139 (2006) 195-205.
47. Y. Cheng, Shaou-Meng Li, A. Leithead, J.R. Brook. *Atmos Environ* 40 (2006) 2706-2720.
48. X.F. Huang, LY. He, M. Hu, Y.H. Zhang. *Atmos Environ* 40 (2006) 2449-2458.
49. M. Li, S.R. McDow, D.J. Tollerud, M.A. Mazurek. *Atmos Environ* 40 (2006) 2260-2273.

50. L.Y. He, M. Hu, X. Feng Huang, Y.H. Zhang, X. Yan Tang. *Sci Total Environ* 359 (2006) 167-176.
51. J. Feng, C.K. Chan, M. Fang, M. Hu, L. He, X. Tang. *Chemosphere* 61 (2005) 623-632.
52. K. Müller, D. Van Pinxteren, A. Plewka, B. Svrčina, H. Kramberger, D. Hofmann, K. Bächmann, H. Herrmann. *Atmos Environ* 39 (2005) 4219-4231.
53. Z.G. Guo, J.L. Feng, M. Fang, H.Y. Chen, K.H. Lau. *Atmos Environ* 38 (2004) 909-919.
54. M.A. Sicre, E.T. Peltzer. *Atmos Environ* 38 (2004) 1615-1624.
55. M. Radzi Bin Abas, N.A. Rahman, Nasr Yousef M.J. Omar, M. Jamil Maah, A. Abu Samah, D.R. Oros, A. Otto, B.R.T. Simoneit. *Atmos Environ* 38 (2004) 4223-4241.
56. S. Harrad, S. Hassoun, M.S. Callén Romero, R.M. Harrison. *Atmos Environ* 37 (2003) 4985-4991.
57. X. Bi, G. Sheng, Ping'an Peng, Y. Chen, Z. Zhang, J. Fu. *Atmos Environ* 37 (2003) 289-298.
58. D. Almeida Azevedo, C. Yara Moreira, F.R. Aquino Neto. *Atmos Environ* 36 (2002) 2383-2395.
59. L. Hao Young, C. Sen Wang. *Atmos Environ* 36 (2002) 477-482.
60. M. Zheng, G.R. Cass, J.J. Schauer, E.S. Edgerton. *Environ Sci Technol* 36 (2002) 2361-2371.
61. M.P. Fraser, Z.W. Yue, R.J. Tropp, S.D. Kohl, J.C. Chow. *Atmos Environ* 36 (2002) 5751-5758.
62. Q. Lang, Q. Zhang, R. Jaffé. *Chemosphere* 47 (2002) 427-441.
63. J. Méndez, A.J. Quejido, R.M. Pérez, M. Pérez. *Anal Chim Acta* 283 (1993) 528-537.
64. B.R.T. Simoneit, M. Mazurek. *Atmos Environ* 16 (1982) 2139-2159.
65. B.R.T. Simoneit. *J Atmos Chem* 8 (1989) 251-275.
66. B.R.T. Simoneit, J.N. Cardoso, N. Robinson. *Chemosphere* 21 (1990) 1283-1301.
67. B.R.T. Simoneit, G. Sheng, X. Chen, J. Fu, J. Zhang, Y. Xu. *Atmos Environ* 25A (1991) 2111-2129.
68. B.R.T. Simoneit, J.N. Cardoso, N. Robinson. *Chemosphere* 32 (1991) 447-465.
69. B.R.T. Simoneit, P.T. Crisp, M.A. Mazurek, L.J. Standley. *Environ Int* 17 (1991) 405-419.
70. B.R.T. Simoneit, J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, G.R. Cass. *Atmos Environ* 33 (1999) 173-182.
71. B.K. Afghan, A.S.Y. Chan. Propiedades físico-químicas de los principales PAHs considerados por la EPA. 1989.
72. R.C. Lao, R.S. Thomas, H. Oja, L. Dubois. *Anal Chem* 45 (1973) 908-915.
73. M.L. Lee, M. Novotny, K.D. Bartle. *Anal Chem* 48 (1976) 405-416.
74. G. Grimmer, J. Jacob, G. Dettbarn, K.W. Naujack. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 322 (1985) 595-602.

75. G. Wang, K Kawamura, X. Zhao, Q. Li, Z. Dai, H Niu. *Atmos Environ* 41 (2007) 407-416.
76. X. Hou, G. Zhuang, Y. Sun, Z. An. *Atmos Environ* 40 (2006) 3251-3262.
77. H. Yang, J. Zhen Yu, S. Sai Hang Ho, J. Xu, W. Shing Wu, C. Hong, X. Wang, X. Wang, I. Wang. *Atmos Environ* 39 (2005) 3735-3749.
78. Mc K.C.H. Lim, G.A. Ayoko, L. Morawska. *Atmos Environ* 39 (2005) 463-476.
79. E.G. Sanderson, A. Raqbi, A. Vyskocil, J.P. Farant. *Atmos Environ* 38 (2004) 3417-3429.
80. Nielsen T. *Atmos Environ* 22 (1988) 2249-2254.
81. Nielsen T. *Atmos Environ* 30 (1996) 3481-3490.
82. W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit. *Environ Sci Technol* 27 (1993) 636-651.
83. A.I. Gogou, M. Apostolaki, E.G. Stephanou. *J Chromatogr A* 799 (1998) 215-231.
84. A. Gogou, N. Stratigakis, M. Kanakidou, E.G. Stephanou. *Org Geochem* 25 (1996) 79-96.
85. G. Grimmer, I. Jacob, K. Werner Naujack, G. Dettbarn. *Anal Chem* 55 (1983) 892-900.
86. C. Schaver, R. Niessner, U. Pöschl, *Environ Sci Technol* 37 2003 2861-2868.
87. M. Zheng, M. Fang, F. Wang, K.L. To. *Atmos Environ* 34 (2000) 2691-2702.
88. C. Alves, C. Pio, A. Duarte. *Environ Sci Technol* 34 (2000) 4287-4293.
89. I.G. Kavouras, N. Mihalopoulos, E.G. Stephanou. *Environ Sci Technol* 33 (1999) 1028-1037.
90. Z. Yue, M.P. Fraser. *Atmos Environ* 38 (2004) 3253-3261.
91. K.F. Ho, S.C. Lee, J.J. Cao, K. Kawamura, T. Watanabe, Y. Cheng, J.C. Chow. *Atmos Environ* 40 (2006) 3030-3040.
92. Y. Cheng, S. Meng Li, A. Leithead, P.C. Brickell, W.R. Leitch. *Atmos Environ* 38 (2004) 5789-5800.
93. Y. Cheng, S. Meng Li. *Environ Sci Technol* 39 (2005) 2239-2246.
94. G. Wang, S. Niu, C. Liu, L. Wang. *Atmos Environ* 36 (2002) 1941-1950.
95. J. Fick, C. Nilsson, B. Andersson. *Atmos Environ* 38 (2004) 5895-5899.
96. R. Atkinson, J. Arey. *Atmos Environment* 37 (2003) S197-S219.
97. S. Lee, M. Jang, R.M. Kamens. *Atmos Environ* 38 (2004) 2597-2605.
98. J. Yu, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld. *Environ Sci Technol* 32 (1998) 2357-2370.
99. B.J. Turpin, P. Saxena, E. Andrews. *Atmos Environ* 34 (2000) 2983-3013.
100. F. J. Méndez González. "Estudio sobre metodologías y análisis de contaminantes orgánicos en el aerosol de la ciudad de Madrid". Tesis, UCM. Madrid 1992.
101. K. Willeke, P.A. Baron. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. John Wiley and Sons. 1992.
102. S. García Alonso. "Estudio sobre la determinación de bifenilos policlorados (PCBs) en aire ambiente mediante cromatográfica de gases y caracterización anual en una zona semiurbana del area de Madrid". Tesis, UCM. Madrid 2000.

103. R. Hitzemberger, A. Berner, Z. Galambos, W. Maenhaut, J. Cafmeyer, J. Schwarz, K. Müller, G. Spindler, W. Wiedprecht, K. Acker, R. Hillamo, T. Mäkelä. *Atmos Environ* 38 (2004) 6467-6476.
104. A. Tanabe, S. Suzuki, Y. Hanada. *Bunseki Kagaku* 48 (1999) 939-944.
105. M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahia, E. Vázquez-Blanco, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez. *Frese Environ Bull* 9 (2000) 17-22.
106. S.B. Hawthorne, C.B. Grabanski, E. Martin, D.J. Millar. *J Chromatogr A* 892 (2000) 421-433.
107. S.M. Talebi, A. Taebi. *Indian J Chem Techn* 11 (2004) 531-534.
108. M. Rynö, L. Rantanen, E. Papaioannou, A.G. Konstandopoulos, T. Koskentalo, K. Savela. *J Environ Monitor* 8 (2006) 488-493.
109. T.Yarita. *Ana Sci* Vol17. Supplement 2001, i913
110. M. Krauss, W. Wilcke, C. Martius, A.G. Bandeira, M.V.B. Garcia, W. Amelung. *Environ Pollut* 135 (2005) 143-154.
111. E. Manoli, D. Voutsas, C. Samara. *Atmos Environ* 36 (2002) 949-961.
112. Nasr Yousef M.J. Omar, M. Radzi bin Abas, K. Aziz Ketuly, N. Mohd Tahir. *Atmos Environ* (2002) 247-254.
113. A. Kubátova, R. Vermeylen, M. Claeys, J. Cafmeyer, W. Maenhaut, G. Roberts, P. Artaxo. *Atmos Environ* 34 (2000) 5037-5051.
114. B.M. Didyk, B.R.T. Simoneit, L. Alvaro Pezoa, M. Luis Riveros, A. Anselmo Flores. *Atmos Environ* 34 (2000) 1167-1179.
115. J. Warnke, R. Bandur, T. Hoffmann. *Anal Bioanal Chem* 385 (2006) 34-45.
116. V. Librando, G. Tringali. *J Environ Management* 7 (2005) 275-282.
117. T.E. Kleindienst, C.D. McIver, E.W. Corse. Organic Compounds measured in PM_{2.5} during NEOPS. Paper 6.5. 83rd American Meteorological Society Annual Meeting. 2003.
118. Calidad total y acreditación en química analítica. CIEMAT. Madrid 2000.
119. P. Paatero. *Chemometr Intell Lab* 37 (1997) 23-25.
120. P. Paatero. *J Comput Graph Stat* 1 (1999) 854-888.
121. P. Paatero, Hopke, K. Philip. *Analytica Chimica Acta* 490 (2003) 277-289.
122. Descripción de la red de control de la calidad del aire de la Comunidad de Madrid. Dirección general de calidad y evaluación ambiental 2001. Consejería de medio ambiente. Comunidad de Madrid.
123. Red de control de la calidad del aire de la comunidad de Madrid. Dirección general de calidad y evaluación ambiental 2002. Consejería de medio ambiente. Comunidad de Madrid.
124. O. Pindado, R. Pérez, S. García, A.I. Barrado, M.L. Sevillano, D. González. Desarrollo de metodologías para la determinación de componentes orgánicos del aerosol atmosférico. Editorial CIEMAT, 2006.
125. S. García, R.M. Pérez, M.L. Sevillano. Determinación de 16 PAHs en aguas continentales mediante HPLC con detector de fluorescencia y ultravioleta visible. Procedimiento específico nº: QM-TCm-06.
126. S. García, R.M. Pérez, M.L. Sevillano. *Toxicol Environ Chem* vol. 85, nos 4-6 (2003) 193-202.

127. Quantifying uncertainty in analytical measurement. EURACHEM / CITAC GUIDE CG4. Segunda edición. 2000.
128. Guide to the expression of uncertainty in measurement – ISO; International vocabulary of Basic and general term in metrology.
129. B. Gómez-Comino Brunner, B. Artiñano Rodríguez de Torres. Estudio de la Contaminación por partículas atmosféricas en un área rural de la Comunidad de Madrid (Chapinería). Colección documentos CIEMAT.
130. M. Viana, X.C. Chi, W. Maenhaut, X. Querol, A. Alastuey, P. Mikuška, Z. Vecera. *Atmos Environ* 40 (2006) 2180-2193.
131. X. Querol, A. Alastuey, M.M. Viana, S. Rodríguez, B. Artiñano, P. Salvador, S. García de Santos, R. Fernandez Patier, C.R. Ruiz, J. de la Rosa, A. Sanchez de la Campa, M. Menendez, J.I. Gil. *J Aerosol Sci* (2004) 1151-1172.
132. Ch. Vassilakos, D. Saraga, Th. Maggos, J. Michopoulos, S. Pateraki, C.G. Helmis. *Sci Total Environ* 349 (2005) 223-231.
133. R.L. Tanner, W.J. Parkhurst, M.L. Valente, W.D. Phillips. *Atmos Environ* 38 (2004) 3143-3153.
134. A.V. Polissar, P.K. Hopke, P. Paatero. *J Geophys Res* 103 (D15) (1998) 19045-19057.
135. W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit. *Environ Sci Technol* 32 (1998) 13-22.
136. J.J. Schauer, M.J. Keeman, G.R. Cass, B. R.T. Simoneit. *Environ Sci Technol* 35 (2001) 1716-1728.
137. M.D. Hays, C.D. Geron, K.J. Linna, D. Smith. *Environ Sci Technol* 36 (2002) 2281-2295.
138. M.S. Landis, C.W. Lewis, R.K. Stevens, G.J. Keeler, J. Timothy Dvonch, R.T. Tremblay. *Atmos Environ* 41 (2007) 8711-8724.
139. M.K. Shrivastava, R. Subramanian, W.F. Rogge, A.L. Robinson. *Atmos Environ* 41 (2007) 9353-9369.
140. E. Kim, P.K. Hopke. *Atmos Environ* 42 (2008) 6047-6056.
141. Y.C. Chan, D.D. Cohen, O. hawas, E. Stelcer, R. Smpson, L. Denison, N. Wong, M. hodge, E. Comino, S. Carswell. *Atmos Environ* 42 (2008) 374-389.
142. Y. Song, Y. Zhang, S. Xie, L. Zeng, M. Zheng, L.G. Salmon, M. Shao, S. Slanina. *Atmos Environ* 40 (2006) 1526-1537.
143. C.H. Jeong, G.J. Evans, T. Dann, M. Graham, D. Herod, E. Dabek-Zlotorzynska, D. Mathieu, L. Ding, D. Wang. *Atmos Environ* 42 (2008) 3684-3699.

ANEXOS

ANEXO I (Análisis Gravimétrico)

Tabla A: Análisis gravimétrico de la fracción PM2.5

Muestra	Fecha muestreo		Peso blancos (g)			Peso muestras (g)			Volumen (m ³)			Concentración (µg m ⁻³)	Observaciones
	Inicio	Final	Peso 1	Peso 2	Media	Peso 1	Peso 2	Media	Inicial	Final	Total		
RM13	21/04/2004	22/04/2004	1.50681	1.50618	1.50650	1.51493	1.51512	1.51503	97770	98543	773	11.0	
RM7	22/04/2004	23/04/2004	1.49866	1.4984	1.49853	1.50439	1.50443	1.50441	98543	99312	769	7.6	
RM8	29/04/2004	30/04/2004	1.5073	1.50708	1.50719	1.51557	1.51561	1.51559	99312	100019	707	11.9	
RM9	30/04/2004	01/05/2004	1.47581	1.47582	1.47582	1.48248	1.48228	1.48238	100019	100750	731	9.0	
RM10	07/05/2004	08/05/2004	1.48086	1.4809	1.48088	1.48851	1.48824	1.48838	100750	101494	744	10.1	
RM11	08/05/2004	09/05/2004	1.50732	1.50743	1.50738	1.51093	1.51067	1.51080	101494	102224	730	4.7	
RM12	15/05/2004	16/05/2004	1.46321	1.46311	1.46316	1.47326	1.47309	1.47318	102224	102954	730	13.7	
RM14	23/05/2004	24/05/2004	1.50217	1.50204	1.50211	1.50673	1.50656	1.50665	102954	103685	731	6.2	
RM15	24/05/2004	25/05/2004	1.4943	1.49441	1.49436	1.50147	1.50156	1.50152	103685	104415	730	9.8	Lluvia y viento
RM16	31/05/2004	01/06/2004	1.48963	1.48981	1.48972	1.50208	1.50181	1.50195	104415	105144	729	16.8	
RM17	01/06/2004	02/06/2004	1.51887	1.51872	1.51880	1.53072	1.53063	1.53068	105144	105874	730	16.3	
RM18	08/06/2004	09/06/2004	1.49089	1.49085	1.49087	1.50376	1.50370	1.50373	105874	106604	730	17.6	
RM19	09/06/2004	10/06/2004	1.50109	1.50191	1.50150	1.51650	1.51646	1.51648	106604	107310	706	21.2	
RM20	16/06/2004	17/06/2004	1.4993	1.49926	1.49928	1.51569	1.51564	1.51567	107310	108040	730	22.4	
RM21	17/06/2004	18/06/2004	1.5171	1.51707	1.51709	1.53125	1.53125	1.53125	108040	108746	706	20.1	Corte tensión
RM22	24/06/2004	25/06/2004	1.51653	1.51651	1.51652	1.52300	1.52273	1.52287	108746	109476	730	8.7	
RM23	25/06/2004	26/06/2004	1.47965	1.47959	1.47962	1.49049	1.49030	1.49040	109476	110182	706	15.3	
RM25	02/07/2004	03/07/2004	1.49846	1.4985	1.49848	1.51147	1.51143	1.51145	110182	110888	706	18.4	
RM26	03/07/2004	04/07/2004	1.50525	1.50528	1.50527	1.52289	1.52285	1.52287	110888	111618	730	24.1	
RM27	10/07/2004	11/07/2004	1.45738	1.45742	1.45740	1.46719	1.46718	1.46719	111618	112349	731	13.4	
RM28	11/07/2004	12/07/2004	1.4873	1.48739	1.48735	1.49583	1.49577	1.49580	112349	113165	816	10.4	
RM29	18/07/2004	19/07/2004	1.50989	1.50999	1.50994	1.51993	1.51975	1.51984	113165	113895	730	13.6	

Muestra	Fecha muestreo		Peso blancos (g)			Peso muestras (g)			Volumen (m ³)			Concentración (µg m ⁻³)	Observaciones
	Inicio	Final	Peso 1	Peso 2	Media	Peso 1	Peso 2	Media	Inicial	Final	Total		
RM30	19/07/2004	20/07/2004	1.54538	1.54518	1.54528	1.55453	1.55432	1.55443	113895	114625	730	12.5	
RM31	26/07/2004	27/07/2004	1.5442	1.54447	1.54434	1.55779	1.55774	1.55777	114625	115353	728	18.4	
RM32	27/07/2004	28/08/2004	1.53659	1.53685	1.53672	1.55235	1.55239	1.55237	115353	116081	728	21.5	
RM33	03/08/2004	04/08/2004	1.55748	1.55775	1.55762	1.56602	1.56592	1.56597	116081	116810	729	11.5	
RM34	04/08/2004	05/08/2004	1.55649	1.55638	1.55644	1.56690	1.56700	1.56695	116810	117539	729	14.4	
RM35	11/08/2004	12/08/2004	1.55366	1.55347	1.55357	1.55817	1.55823	1.55820	117539	118269	730	6.3	
RM36	12/08/2004	13/08/2004	1.53941	1.5396	1.53951	1.54565	1.54551	1.54558	118269	118999	730	8.3	
RM37	19/08/2004	19/08/2004	1.54937	1.54954	1.54946	1.55556	1.55544	1.55550	118999	119729	730	8.3	
RM38	20/08/2004	21/08/2004	1.54503	1.54523	1.54513	1.55057	1.55047	1.55052	119729	120459	730	7.4	
RM39	27/08/2004	28/08/2004	1.53896	1.5392	1.53908	1.54998	1.54988	1.54993	120459	121189	730	14.9	
RM40	28/08/2004	29/08/2004	1.54562	1.54571	1.54567	1.55725	1.55718	1.55722	121189	121894	705	16.4	
RM41	04/09/2004	05/09/2004	1.5623	1.56245	1.56238	1.58546	1.58533	1.58540	121894	122622	728	31.6	
RM42	05/09/2004	06/09/2004	1.54887	1.54872	1.54880	1.55858	1.55845	1.55852	122622	123351	729	13.3	
RM43	12/09/2004	13/09/2004	1.54625	1.54632	1.54629	1.54831	1.54829	1.54830	123351	124001	650	3.1	
RM44	13/09/2004	14/09/2004	1.54856	1.54867	1.54862	1.55652	1.55648	1.55650	124001	124731	730	10.8	
RM45	20/09/2004	21/09/2004	1.5479	1.54799	1.54795	1.56642	1.56616	1.56629	125125	125855	730	25.1	
RM46	21/09/2004	22/09/2004	1.54286	1.54282	1.54284	1.56341	1.56316	1.56329	125855	126585	730	28.0	
RM47	28/09/2004	29/09/2004	1.54124	1.54142	1.54133	1.56097	1.56092	1.56095	126585	127314	729	26.9	
RM48	29/09/2004	30/09/2004	1.55106	1.55079	1.55093	1.57266	1.57206	1.57236	127314	128044	730	29.4	
RM49	06/10/2004	07/10/2004	1.56775	1.5676	1.56768	1.60160	1.60143	1.60152	128044	128775	731	46.3	
RM50	07/10/2004	08/10/2004	1.55522	1.55492	1.55507	1.58219	1.58219	1.58219	128775	129505	730	37.2	
RM52	14/10/2004	15/10/2004	1.56201	1.56198	1.56200	1.56848	1.56883	1.56866	130236	130967	731	9.1	
RM53	21/10/2004	22/10/2004	1.57155	1.57181	1.57168	1.57792	1.57763	1.57778	130967	131698	731	8.3	Lluvia
RM54	22/10/2004	23/10/2004	1.54985	1.54972	1.54979	1.55665	1.55653	1.55659	131698	132429	731	9.3	Lluvia
RM55	29/10/2004	30/10/2004	1.56567	1.56565	1.56566	1.56888	1.56878	1.56883	132429	133160	731	4.3	Lluvia y viento
RM56	30/10/2004	31/10/2004	1.55404	1.55377	1.55391	1.56027	1.56039	1.56033	133160	133891	731	8.8	

Muestra	Fecha muestreo		Peso blancos (g)			Peso muestras (g)			Volumen (m ³)			Concentración (µg m ⁻³)	Observaciones
	Inicio	Final	Peso 1	Peso 2	Media	Peso 1	Peso 2	Media	Inicial	Final	Total		
RM57	06/11/2004	07/11/2004	1.55627	1.55635	1.55631	1.56829	1.56835	1.56832	133891	134622	731	16.4	
RM58	07/11/2004	08/11/2004	1.56801	1.56801	1.56801	1.57833	1.57837	1.57835	134622	135353	731	14.1	
RM59	14/11/2004	15/11/2004	1.55641	1.55648	1.55645	1.56243	1.56243	1.56243	135353	136082	729	8.2	
RM60	15/11/2004	16/11/2004	1.56148	1.56173	1.56161	1.57288	1.57274	1.57281	136082	136813	731	15.3	
RM61	22/11/2004	23/11/2004	1.51999	1.51982	1.51991	1.54712	1.54709	1.54711	136813	137543	730	37.3	
RM62	23/11/2004	24/11/2004	1.53791	1.53785	1.53788	1.56120	1.56093	1.56107	137543	138273	730	31.8	
RM63	30/11/2004	01/12/2004	1.53665	1.53667	1.53666	1.55624	1.55607	1.55616	138273	139003	730	26.7	
RM64	01/12/2004	02/12/2004	1.57222	1.57226	1.57224	1.57535	1.57527	1.57531	139003	139733	730	4.2	
RM65	08/12/2004	09/12/2004	1.54747	1.54756	1.54752	1.55552	1.55540	1.55546	139733	140463	730	10.9	
RM66	09/12/2004	10/12/2004	1.55079	1.55083	1.55081	1.56531	1.56507	1.56519	140463	141194	731	19.7	
RM67	16/12/2004	17/12/2004	1.53634	1.53644	1.53639	1.54612	1.54597	1.54605	141194	141925	731	13.2	
RM68	17/12/2004	18/12/2004	1.54211	1.54207	1.54209	1.54876	1.54866	1.54871	141925	142656	731	9.1	
RM69	24/12/2004	25/12/2004	1.5385	1.53875	1.53863	1.55306	1.55311	1.55309	142656	143386	730	19.8	
RM70	25/12/2004	26/12/2004	1.56138	1.56151	1.56145	1.56929	1.56931	1.56930	143386	144116	730	10.8	
RM71	01/01/2005	02/01/2005	1.51542	1.51536	1.51539	1.52183	1.52189	1.52186	144116	144847	731	8.9	
RM72	12/01/2005	12/01/2005	1.52300	1.52296	1.52298	1.56795	1.56760	1.56778	144847	145577	730	61.4	
RM73	13/01/2005	14/01/2005	1.51251	1.51260	1.51256	1.55926	1.55954	1.55940	145577	146308	731	64.1	
RM74	17/01/2005	18/01/2005	1.51418	1.51446	1.51432	1.53228	1.53223	1.53226	146308	147039	731	24.5	
RM75	18/01/2005	19/01/2005	1.50898	1.50869	1.50884	1.52366	1.52385	1.52376	147039	147769	730	20.4	
RM76	25/01/2005	26/01/2005	1.53678	1.53663	1.53671	1.54716	1.54727	1.54722	147769	148500	731	14.4	
RM77	26/01/2005	27/01/2005	1.56180	1.56186	1.56183	1.56841	1.56848	1.56845	148500	149231	731	9.0	
RM78	02/02/2005	03/02/2005	1.56110	1.56080	1.56095	1.57531	1.57521	1.57526	149231	149962	731	19.6	
RM79	03/02/2005	04/02/2005	1.55732	1.55706	1.55719	1.57266	1.57255	1.57261	149962	150694	732	21.1	
RM80	11/02/2005	12/02/2005	1.55720	1.55694	1.55707	1.56785	1.56768	1.56777	150694	151110	416	25.7	Error analizador
RM81	12/02/2005	13/02/2005	1.51337	1.51325	1.51331	1.51960	1.51958	1.51959	151110	151840	730	8.6	
RM82	19/02/2005	20/02/2005	1.53020	1.52994	1.53007	1.53715	1.53715	1.53715	151840	152570	730	9.7	

Muestra	Fecha muestreo		Peso blancos (g)			Peso muestras (g)			Volumen (m ³)			Concentración (µg m ⁻³)	Observaciones
	Inicio	Final	Peso 1	Peso 2	Media	Peso 1	Peso 2	Media	Inicial	Final	Total		
RM83	20/02/2005	21/02/2005	1.54323	1.54294	1.54309	1.54919	1.54903	1.54911	152570	153301	731	8.2	
RM84	27/02/2005	28/02/2005	1.54016	1.53999	1.54008	1.54493	1.54493	1.54493	153301	154004	703	6.9	Corte tensión
RM85	28/02/2005	29/02/2005	1.54813	1.54842	1.54828	1.56208	1.56204	1.56206	154004	154736	732	18.8	
RM86	07/03/2005	08/03/2005	1.53929	1.53916	1.53923	1.55063	1.55067	1.55065	154736	155467	731	15.6	
RM87	08/03/2005	09/03/2005	1.56253	1.56253	1.56253	1.58082	1.58093	1.58088	155467	156198	731	25.1	
RM88	15/03/2005	16/03/2005	1.55409	1.55401	1.55405	1.57874	1.57864	1.57869	156198	156929	731	33.7	
RM89	16/03/2005	17/03/2005	1.53219	1.53214	1.53217	1.55512	1.55523	1.55518	156929	157660	731	31.5	
RM90	01/04/2005	02/04/2005	1.55741	1.55735	1.55738	1.57343	1.57333	1.57338	158886	159617	731	21.9	
RM91	08/04/2005	09/04/2005	1.55203	1.55173	1.55188	1.55904	1.55895	1.55900	159617	160348	731	9.7	
RM92	31/03/2005	01/04/2005	1.54106	1.54112	1.54109	1.55331	1.55323	1.55327	158155	158886	731	16.7	
RM93	09/04/2005	10/04/2005	1.55259	1.55272	1.55266	1.55905	1.55902	1.55904	160348	161079	731	8.7	
RM94	16/04/2005	17/04/2005	1.55898	1.55879	1.55889	1.56260	1.56260	1.56260	161079	161510	431	8.6	
RM95	17/04/2005	18/04/2005	1.56375	1.56345	1.56360	1.57034	1.57020	1.57027	161510	162241	731	9.1	
RM96	24/04/2005	25/04/2005	1.54997	1.54995	1.54996	1.55908	1.55903	1.55906	162260	162991	731	12.4	
RM97	25/04/2005	26/04/2005	1.53345	1.53353	1.53349	1.55056	1.55050	1.55053	162991	163722	731	23.3	

ANEXO II (Datos meteorológicos)

Tabla B: Variables meteorológicas correspondientes a la estación de Chapinería

Fecha	Temperatura media (°C)	Dirección viento (vector)	Velocidad del viento ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Humedad relativa (%)	Radiación solar ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	Presión barométrica (mB)	Precipitación ($\text{l}\cdot\text{m}^{-2}$)
28/03/2004	3.092	37	4.817	96.533	28.208	912	0.479
29/03/2004	6.771	84	3.733	95.058	51.375	908	0.821
05/04/2004	15.413	225	2.233	57.200	218.917	929	0.013
06/04/2004	16.929	241	3.013	45.533	258.792	923	0.000
13/04/2004	8.942	264	2.675	55.271	276.417	926	0.000
14/04/2004	9.629	128	2.842	48.967	278.292	921	0.000
21/04/2004	12.467	206	3.050	74.917	184.208	920	0.025
22/04/2004	10.863	311	4.192	58.567	200.458	924	0.067
29/04/2004	11.733	280	4.429	65.633	217.500	907	0.129
30/04/2004	9.546	262	5.679	49.442	243.250	910	0.000
07/05/2004	9.946	305	4.371	47.738	229.792	918	0.000
08/05/2004	10.946	232	3.467	45.804	320.667	922	0.000
15/05/2004	15.300	136	2.521	54.396	310.708	927	0.000
16/05/2004	16.800	156	2.383	48.596	320.708	926	0.000
23/05/2004	15.338	79	3.463	72.917	191.583	921	0.000
24/05/2004	14.238	74	2.729	87.025	143.292	922	0.217
31/05/2004	22.304	230	2.754	44.429	312.583	928	0.000
01/06/2004	24.208	227	2.175	42.879	318.917	927	0.000
08/06/2004	22.646	147	2.388	55.738	264.167	927	0.000
09/06/2004	23.600	133	2.563	43.675	307.667	928	0.013
16/06/2004	22.392	116	3.054	40.450	344.750	925	0.000
17/06/2004	24.692	222	2.546	35.608	344.208	924	0.000

Fecha	Temperatura media (°C)	Dirección viento (vector)	Velocidad del viento (m·s ⁻¹)	Humedad relativa (%)	Radiación solar (W·m ⁻²)	Presión barométrica (mB)	Precipitación (l·m ⁻²)
24/06/2004	25.517	277	3.813	46.721	280.875	924	0.000
25/06/2004	26.717	211	3.313	40.654	309.667	923	0.000
02/07/2004	27.113	255	3.604	26.492	336.292	924	0.000
03/07/2004	26.242	129	2.925	36.892	302.833	925	0.000
10/07/2004	22.863	242	3.633	36.808	288.583	923	0.000
11/07/2004	22.892	247	3.638	39.683	297.542	922	0.000
18/07/2004	26.471	206	4.604	27.138	313.333	922	0.000
19/07/2004	25.117	226	4.233	32.675	298.542	922	0.000
26/07/2004	26.704	213	3.483	28.683	320.417	924	0.000
27/07/2004	27.758	210	2.846	26.971	307.250	922	0.000
03/08/2004	24.04	242	4.63	42.46	266.21	920	0.070
04/08/2004	24.03	304	3.571	43.92	296.04	920	0.000
11/08/2004	20.68	193	4.300	58.98	276.63	922	0.000
12/08/2004	22.82	265	4.108	51.67	285.96	923	0.000
19/08/2004	20.10	222	5.391	63.78	274.33	923	0.025
20/08/2004	19.80	305	4.138	43.53	277.50	926	0.000
27/08/2004	26.56	215	3.046	25.09	258.25	921	0.000
28/08/2004	25.45	201	3.425	35.50	263.13	923	0.000
04/09/2004	23.692	91	3.317	62.942	125.333	926	0.000
05/09/2004	23.758	153	3.692	56.333	225.042	925	0.000
12/09/2004	24.171	228	3.304	34.067	222.756	926	0.000
13/09/2004	22.983	233	3.900	32.471	204.792	923	0.000
20/09/2004	23.867	146	3.292	41.742	216.542	926	0.000
21/09/2004	25.788	226	2.525	31.113	213.125	929	0.000
28/09/2004	21.313	228	3.088	35.675	203.458	926	0.000
29/09/2004	22.158	234	2.888	24.200	203.125	925	0.013

Fecha	Temperatura media (°C)	Dirección viento (vector)	Velocidad del viento (m·s ⁻¹)	Humedad relativa (%)	Radiación solar (W·m ⁻²)	Presión barométrica (mB)	Precipitación (l·m ⁻²)
06/10/2004	20.092	247	2.858	40.229	125.458	923	0.013
07/10/2004	21.325	209	2.563	41.054	150.708	921	0.000
13/10/2004	13.025	246	2.813	46.117	175.875	924	0.000
14/10/2004	13.242	297	5.013	50.929	142.500	921	0.000
21/10/2004	14.108	162	2.075	96.492	67.958	923	0.171
22/10/2004	15.483	166	2.408	80.638	118.375	927	0.025
29/10/2004	7.258	211	3.208	96.229	73.972	910	0.171
30/10/2004	8.263	200	2.533	91.938	86.833	913	0.025
06/11/2004	14.242	113	2.733	64.179	106.250	927	0.000
07/11/2004	12.038	251	3.063	60.879	121.208	924	0.000
14/11/2004	6.879	265	4.729	49.938	125.208	928	0.000
15/11/2004	6.408	282	5.113	51.150	124.000	930	0.000
22/11/2004	8.433	224	1.617	82.138	67.500	932	0.013
23/11/2004	9.679	233	2.217	74.638	104.333	932	0.013
30/11/2004	7.813	108	1.583	77.938	26.292	915	0.013
01/12/2004	6.779	129	3.900	94.008	5.042	904	0.479
08/12/2004	5.892	201	2.133	72.296	95.125	926	0.000
09/12/2004	6.263	259	2.258	80.129	99.042	924	0.000
16/12/2004	9.575	235	2.396	71.379	83.417	927	0.000
17/12/2004	11.013	284	4.158	58.513	85.917	929	0.013
24/12/2004	7.704	232	2.033	67.263	93.958	926	0.000
25/12/2004	5.417	297	5.392	61.546	63.833	914	0.000
01/01/2005	7.663	180	1.921	71.100	98.125	937	0.000
12/01/2005	4.338	174	1.429	66.921	77.750	936	0.000
13/01/2005	6.638	132	1.508	72.104	79.792	936	0.000
17/01/2005	7.829	240	2.175	50.129	105.708	931	0.000

Fecha	Temperatura media (°C)	Dirección viento (vector)	Velocidad del viento (m·s ⁻¹)	Humedad relativa (%)	Radiación solar (W·m ⁻²)	Presión barométrica (mB)	Precipitación (l·m ⁻²)
18/01/2005	9.704	280	4.875	49.225	101.333	929	0.000
25/01/2005	1.321	297	4.879	52.471	89.208	926	0.000
26/01/2005	-0.838	262	7.009	61.304	106.208	920	0.000
02/02/2005	7.310	232	2.420	56.700	114.050	933	0.000
03/02/2005	6.208	186	2.283	46.954	135.917	932	0.000
11/02/2005	7.200	232	2.171	59.171	147.875	942	0.000
12/02/2005	10.238	239	2.529	47.500	147.750	936	0.000
19/02/2005	5.292	241	3.229	52.663	168.708	926	0.000
20/02/2005	6.833	294	4.221	50.363	149.917	920	0.000
27/02/2005	2.433	107	2.825	52.875	93.750	914	0.000
28/02/2005	-0.588	53	4.446	40.083	191.542	911	0.013
07/03/2005	3.925	261	2.867	38.558	203.167	929	0.000
08/03/2005	3.338	175	2.471	39.379	206.583	931	0.000
15/03/2005	13.883	206	1.996	56.975	193.958	927	0.000
16/03/2005	13.821	134	2.279	58.021	204.625	933	0.000
23/03/2005	11.371	196	2.908	80.204	128.708	919	0.358
24/03/2005	10.721	130	2.171	78.542	173.917	924	0.013
31/03/2005	16.033	208	2.283	54.563	209.000	926	0.000
01/04/2005	15.617	77	3.225	52.892	197.292	920	0.100
08/04/2005	11.608	304	5.433	53.583	169.500	916	0.000
09/04/2005	6.200	274	6.058	42.250	274.375	928	0.000
16/04/2005	8.479	296	4.513	51.525	193.208	921	0.013
17/04/2005	12.667	257	3.846	64.875	187.958	919	0.000
24/04/2005	12.317	232	5.108	64.963	285.667	917	0.000
25/04/2005	13.800	262	3.879	42.996	303.583	922	0.000

ANEXO III (Optimización metodología analítica)

Tabla C: Recuperaciones (%) de los compuestos polares extraídos con diferentes técnicas y mezclas de disolventes

	SOXHLET					ULTRASONIDOS					MICROONDAS				
	DCM	DCM Acetona (3:1)	DCM ACN (1:1)	DCM MeOH (4:1)	Hexano Acetona (1:1)	DCM	DCM Acetona (3:1)	DCM ACN (1:1)	DCM MeOH (4:1)	Hexano Acetona (1:1)	DCM	DCM Acetona (3:1)	DCM ACN (1:1)	DCM MeOH (4:1)	Hexano Acetona (1:1)
Ácido C ₁₂	87	96	92	90	90	95	69	69	73	51	92	88	75	68	112
Ácido C ₁₃	90	91	92	89	86	92	73	83	75	57	93	82	72	65	98
Ácido C ₁₄	94	97	92	96	91	66	74	80	80	49	94	83	76	67	106
Ácido C ₁₅	92	92	91	90	85	68	81	80	77	48	86	73	70	60	92
Ácido C ₁₆	98	117	101	134	103	33	96	83	117	43	100	84	88	76	120
Ácido C ₁₇	92	91	87	91	77	84	94	82	88	63	75	58	66	53	77
Ácido C ₁₈	92	101	85	113	77	60	121	78	101	56	76	52	77	57	66
Ácido C ₁₉	91	88	79	93	62	69	127	45	99	55	52	28	53	36	28
Ácido C ₂₀	91	85	81	100	53	65	-	28	-	43	42	8	47	25	5
Ácido C ₂₁	91	86	83	114	44	58	-	-	-	77	18	-	23	28	-
Ácido C ₂₂	92	85	82	192	41	-	-	-	-	84	-	-	-	-	-
Ácido C ₂₃	155	81	99	188	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alcohol C ₁₂	83	89	87	76	86	88	71	89	68	48	74	75	75	73	115
Alcohol C ₁₃	86	86	93	80	83	89	72	93	67	48	79	66	76	71	95
Alcohol C ₁₄	92	90	92	84	80	89	72	97	70	53	80	69	75	76	94
Alcohol C ₁₅	94	93	93	94	83	158	73	103	75	44	80	67	73	70	88
Alcohol C ₁₆	92	90	92	85	83	31	80	106	80	47	82	67	77	83	83
Alcohol C ₁₈	92	88	88	83	74	81	84	101	79	58	75	65	79	78	84
Alcohol C ₂₀	96	86	79	87	62	68	109	109	94	54	66	53	67	81	67
Alcohol C ₂₂	89	84	85	190	54	65	138	124	131	53	44	38	56	124	46
Azeláico	21	91	41	127	95	94	64	32	69	66	45	36	51	57	35
Pínico	90	97	91	96	119	80	69	62	64	45	83	82	68	72	97
Pinónico	31	103	59	140	115	102	78	80	77	60	94	92	81	75	103
Norpinónico	40	102	45	107	103	38	69	124	66	-	85	85	68	73	107

Tabla D: Recuperaciones (%) de los compuestos polares en la etapa de "clean up" y señales analíticas (área cromatográfica) obtenidas con diferentes agentes derivatizantes

	CLEAN UP			DERIVATIZACIÓN (Señal analítica)				
	Sílice (%)	Alúmina (%)	Sílice/Alúmina (%)	50 µL BSTFA	100 µL BSTFA	50 µL BSTFA/TMCS	100 µL BSTFA/TMCS	50 µL PFBHA + 50 µL BSTFA
Ácido C ₁₂	81	33	30	2.24	2.29	2.26	1.83	1.55
Ácido C ₁₃	86	34	0	2.28	2.18	2.12	1.79	1.60
Ácido C ₁₄	80	32	0	2.13	1.97	1.81	1.59	1.44
Ácido C ₁₅	86	31	41	2.07	1.79	1.67	1.56	1.36
Ácido C ₁₆	90	39	36	2.15	1.75	1.41	1.40	1.17
Ácido C ₁₇	93	37	47	1.15	0.74	0.78	0.81	0.60
Ácido C ₁₈	85	35	29	1.02	0.59	0.64	0.66	0.43
Ácido C ₁₉	106	28	14	0.91	0.20	0.39	0.40	0.20
Ácido C ₂₀	104	35	0	0.32	0.02	0.20	0.25	0.02
Alcohol C ₁₂	102	29	6	1.34	1.26	1.26	0.98	0.74
Alcohol C ₁₃	86	33	10	1.62	1.49	1.52	1.19	1.01
Alcohol C ₁₄	86	36	12	0.98	0.94	0.91	0.73	0.68
Alcohol C ₁₅	89	41	24	0.85	0.76	0.75	0.62	0.57
Alcohol C ₁₆	93	37	13	0.82	0.75	0.68	0.59	0.55
Alcohol C ₁₈	93	49	13	0.64	0.54	0.46	0.44	0.38
Alcohol C ₂₀	89	47	7	0.36	0.25	0.23	0.24	0.19
Alcohol C ₂₂	89	67	0	0.12	0.05	0.07	0.07	0.04
Azeláico	87	8	46	4.69	5.73	7.45	7.12	1.55
Pínico	85	25	42	0.83	0.82	0.94	0.93	0.56
Pinónico	87	45	100	1.25	1.11	1.46	1.36	1.10
Norpinónico	86	25	44	1.29	1.22	1.50	1.46	0.48

ANEXO IV (Fracción orgánica)

Tabla E: 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	
19/07/04	*	*	*	*	*	0.50	0.54	0.97	0.87	0.64	0.80	0.40	0.82	0.12	0.35	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
26/07/04	0.84	0.58	0.10	*	0.86	1.26	1.86	1.53	2.18	1.08	1.26	0.73	1.22	0.48	0.81	0.11	*	0.34	0.31	0.30	0.29	0.37	0.31	0.28	1.13	0.57	
27/07/04	0.22	*	0.10	0.30	0.66	1.10	1.14	1.91	1.91	1.90	1.90	0.90	1.76	0.49	0.90	0.18	0.22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
03/08/04	0.81	0.59	0.11	*	0.91	1.31	1.62	1.22	1.62	0.86	1.01	0.60	1.15	0.45	0.68	*	*	0.33	0.31	0.29	0.29	0.37	0.30	0.28	1.12	0.58	
04/08/04	0.22	*	0.22	0.64	0.90	1.31	1.24	2.22	1.84	2.73	2.19	1.42	1.77	1.01	0.88	0.36	0.23	0.14	*	*	*	*	*	*	*	*	
11/08/04	0.93	0.63	0.19	*	0.66	0.76	0.83	0.44	0.47	0.24	0.35	0.26	0.50	0.29	0.32	*	*	0.28	0.26	0.26	0.26	0.33	0.27	0.25	1.14	0.65	
12/08/04	*	0.47	1.22	2.02	2.48	2.50	2.07	2.07	1.11	1.31	0.83	1.35	0.35	0.81	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
19/08/04	0.80	0.52	0.24	0.23	0.95	1.07	1.02	0.59	0.57	0.31	0.36	0.26	0.45	0.26	0.33	*	*	0.25	0.25	0.24	0.23	0.30	0.25	0.23	1.03	0.62	
20/08/04	*	*	0.32	0.26	0.35	0.52	1.25	0.97	1.24	0.48	1.00	0.28	1.69	*	1.07	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
27/08/04	0.63	0.44	0.16	0.20	1.06	1.30	1.60	1.35	1.77	1.18	1.24	0.83	1.06	0.63	0.76	0.27	0.18	0.37	0.33	0.30	0.29	0.35	0.28	0.26	0.94	0.50	
28/08/04	*	*	0.93	1.43	1.67	2.15	3.03	3.77	3.58	3.12	3.95	3.23	2.78	1.63	1.43	0.45	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
04/09/04	0.62	0.44	0.10	0.05	0.82	1.06	1.26	1.07	1.33	0.93	0.94	0.69	1.00	0.54	0.76	0.18	0.13	0.32	0.30	0.26	0.25	0.32	0.26	*	0.92	0.47	
05/09/04	*	*	0.35	0.62	1.02	1.62	2.28	2.87	2.94	2.68	3.21	2.56	2.47	1.43	1.26	0.36	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
12/09/04	0.68	0.59	0.38	0.44	1.34	1.51	1.54	1.12	1.20	0.79	0.72	0.54	0.52	0.44	0.37	0.11	*	0.34	0.30	0.29	0.28	0.35	*	*	1.06	0.77	
13/09/04	*	*	0.44	1.03	1.90	2.57	3.03	2.89	2.56	1.91	1.92	1.35	1.53	0.58	0.78	0.15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
20/09/04	0.76	0.59	0.35	0.64	**	1.88	1.71	1.08	1.34	0.64	0.82	0.45	1.05	0.47	1.09	0.19	0.22	0.32	0.29	0.26	0.24	0.31	*	*	1.00	0.62	
21/09/04	*	*	0.36	0.73	1.19	1.87	2.42	2.31	2.49	1.17	1.91	0.66	1.97	0.22	1.74	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
28/09/04	0.80	0.66	0.56	0.94	**	2.01	1.84	1.15	1.21	0.75	0.86	0.59	1.12	0.57	1.05	0.36	0.38	0.47	0.43	0.39	0.35	0.43	0.34	0.30	1.01	0.77	
29/09/04	*	*	0.33	0.51	0.83	1.38	2.17	2.63	3.05	2.30	2.97	1.89	2.89	1.13	2.20	0.52	0.34	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
06/10/04	0.65	0.64	0.64	1.04	**	2.15	1.96	1.26	1.19	0.66	0.74	0.48	0.93	0.50	0.89	0.24	0.27	0.39	0.38	0.32	0.29	0.34	0.29	0.26	0.95	0.79	
07/10/04	*	*	0.47	0.77	1.01	1.45	1.73	1.77	1.69	0.98	1.30	0.80	1.60	0.44	1.43	0.12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
13/10/04	0.65	0.64	0.67	0.96	**	1.84	1.57	1.00	0.96	0.53	0.57	0.38	0.71	0.36	0.52	*	*	0.28	0.26	0.25	0.25	0.31	0.26	0.23	0.97	0.89	
14/10/04	*	*	0.21	0.14	*	0.15	0.54	1.11	1.92	3.34	4.84	6.79	9.21	10.64	11.02	8.74	5.29	2.66	0.99	0.96	0.27	*	*	*	*	*	
21/10/04	0.72	0.66	0.33	0.37	0.67	1.44	1.55	1.75	2.04	1.44	1.36	1.22	1.42	0.86	0.98	0.38	0.48	0.38	0.39	0.31	0.30	0.37	0.31	0.28	0.99	0.65	
22/10/04	*	*	0.38	0.40	0.33	0.32	0.48	0.65	0.72	0.45	0.48	0.32	0.29	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
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	

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	
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	
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	

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
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 F: 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
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

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
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 Límite de detección.

Tabla G: Concentraciones de alcoholes en la fracción PM_{2.5} (ng·m⁻³)

[illegible]

[illegible]

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
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	*	*	*	*	*	*
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	*	*	*	*	*	*

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
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 H: Concentraciones de ácidos carboxílicos en la fracción PM_{2.5} (ng·m⁻³)

[illegible]

[illegible]

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

Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pínico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico	Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pínico	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	*	*	*	*	**	*	*
27/07/04	1.6	*	6.3	4.7	**	*	*	06/11/04	14.7	*	7.1	7.0	**	0.6	4.1

Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pínico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico	Día	Pinónico	Nor - pinónico	Pínico	Azeláico	Palmitol	Linoleico	Oleico
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 J: 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.

ANEXO V (Fracción inorgánica)

Tabla K: Concentraciones de las especies iónicas y gaseosas.

Día	TC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_3^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cl^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Na^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	K^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca^{2+} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Oxalato ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_x ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
21/04/04	1.63715	0.15663	0.76893	0.02278	0.06977	0.25631	0.04984	0.07547	0.07374	74.29167	5.78261
22/04/04	1.77889	0.17176	1.43135	0.02720	0.07729	0.45803	0.01431	0.07443	0.02861	73.66667	6.79167
29/04/04	2.76639	0.14323	2.49099	0.01868	0.06072	0.76287	0.02491	0.14790	0.05233	89.15789	7.00000
30/04/04	1.93973	0.22586	1.41541	0.01957	0.10239	0.42161	0.04517	0.09035	0.05882	89.04762	23.00000
07/05/04	2.24492	0.23671	1.62739	0.01479	0.06214	0.53260	0.02959	0.13907	0.04167	85.25000	19.20833
08/05/04	1.60045	0.12063	0.94993	0.02865	0.04523	0.37695	0.04222	0.04674	0.06301	84.73913	16.60870
15/05/04	3.75011	0.13269	3.16642	0.01659	0.04674	1.13086	0.05428	0.10253	0.12877	91.87500	17.87500
23/05/04	1.72046	0.08733	1.50576	0.01957	0.03614	0.54207	0.04517	0.10089	0.10534	78.12500	9.54167
24/05/04	2.80862	0.40711	1.80938	0.01508	0.03770	0.66344	0.04373	0.10856	0.09589	64.12500	19.33333
31/05/04	2.98149	0.08153	2.11384	0.01510	0.02718	0.78514	0.01661	0.15099	0.10014	78.33333	12.08333
01/06/04	2.91738	0.09348	3.31720	0.01508	0.03920	1.26657	0.04976	0.22617	0.07945	86.25000	9.20833
08/06/04	4.19411	0.13570	3.31720	0.01508	0.04825	1.07055	0.03770	0.19602	0.18082	107.63636	15.63636
09/06/04	3.33903	0.21827	2.80634	0.01559	0.07172	0.77954	0.07328	0.51450	0.17422	92.08333	15.41667
16/06/04	3.28595	0.14023	2.41251	0.01508	0.03619	1.01024	0.01508	0.31664	0.15890	100.04167	10.75000
17/06/04	4.03580	0.13252	1.71498	0.03274	0.04054	0.68599	0.07328	0.32741	0.13456	98.66667	11.45833
24/06/04	2.41839	0.06785	0.82930	0.01508	0.01809	0.37695	0.02262	0.15078	0.06027	58.12500	8.50000
25/06/04	3.99388	0.10602	1.63703	0.01559	0.03742	0.65481	0.04833	0.18709	0.15014	78.62500	11.95833
02/07/04	4.85288	0.15583	3.16948	0.07660	0.15583	1.08291	0.06603	0.29054	0.21922	100.58333	7.20833
03/07/04	4.13221	0.25544	2.19678	0.03065	0.10218	0.79186	0.08174	0.43425	0.24522	118.00000	7.79167
10/07/04	3.81671	0.13265	1.35198	0.08928	0.11734	0.58671	0.08418	0.15050	0.15305	74.50000	6.50000
11/07/04	4.43210	0.05713	2.28519	0.03199	0.03885	0.91407	0.02742	0.12111	0.10283	77.87500	6.16667
18/07/04	3.53899	0.12006	1.14948	0.03832	0.04598	0.56197	0.05620	0.15326	0.17625	84.75000	7.50000

Día	TC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_3^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cl^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Na^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	K^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca^{2+} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Oxalato ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_x ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
19/07/04	4.37471	0.10218	1.02176	0.04342	0.04853	0.51088	0.05875	0.16348	0.18647	73.79167	8.66667
26/07/04	3.90419	0.19723	1.33194	0.03842	0.05123	0.61474	0.05635	0.40983	0.18186	82.79167	24.04167
27/07/04	5.25688	0.28176	2.12598	0.03074	0.09733	0.87088	0.13063	0.38421	0.25614	101.04348	45.47826
03/08/04	2.80498	0.08441	1.33011	0.02558	0.04604	0.63948	0.05116	0.17394	0.14324	68.34783	2.52174
04/08/04	3.26431	0.07674	3.58106	0.03581	0.06906	1.35569	0.06906	0.14836	0.17138	80.70833	4.25000
11/08/04	1.75792	0.14943	1.30274	0.03832	0.11112	0.61306	0.03832	0.14177	0.13000	55.50000	2.50000
12/08/04	2.55845	0.37000	0.78000	0.08000	0.24000	0.29503	0.04598	0.15000	0.16000	64.45833	6.41667
19/08/04	1.63833	0.36783	0.90528	0.09605	0.26566	0.18187	0.13692	0.06335	0.15939	66.20833	2.54167
20/08/04	2.67157	0.22274	0.73771	0.02044	0.12465	0.26157	0.03474	0.09809	0.11035	67.41667	3.04167
27/08/04	4.06553	0.20640	2.28874	0.02248	0.09196	0.89915	0.04087	0.21457	0.26566	101.25000	13.41667
28/08/04	3.37808	0.14600	3.00470	0.02116	0.08464	1.10031	0.02962	0.21160	0.29624	101.79167	8.37500
04/09/04	3.10093	0.97334	3.79090	0.10451	0.25409	0.77867	0.15573	1.18850	0.20901	58.79167	9.16667
05/09/04	2.66145	0.15143	1.74756	0.02251	0.06139	0.61390	0.05934	0.33560	0.20463	75.95833	10.83333
12/09/04	1.05524	0.03443	0.10328	0.02295	0.02754	0.04590	0.02295	0.08262	0.02295	78.20833	14.62500
13/09/04	2.08227	0.10831	1.07693	0.02044	0.04700	0.40870	0.03065	0.25340	0.02452	76.29167	11.83333
20/09/04	5.60032	0.26157	2.65249	0.02044	0.05926	0.94002	0.18596	0.42301	0.02044	71.91667	17.83333
21/09/04	6.30735	0.45775	2.59527	0.02044	0.05313	0.94002	0.29018	0.42710	0.25340	90.20833	16.66667
28/09/04	4.23985	0.50135	2.25300	0.02251	0.06139	0.77760	0.16166	0.78988	0.02046	92.04348	15.30435
29/09/04	4.98495	0.34535	1.50199	0.02044	0.03883	0.57219	0.14509	0.76019	0.13283	87.83333	18.25000
06/10/04	4.77554	0.48977	2.24480	0.04694	0.06530	0.79588	0.13469	1.51014	0.14693	56.45833	22.66667
07/10/04	6.75785	0.75610	3.06528	0.04087	0.08991	0.75610	0.26566	1.14437	0.26566	61.16667	28.75000
13/10/04	2.38852	0.20407	1.14281	0.03265	0.07755	0.44896	0.05102	0.61222	0.07143	75.25000	9.50000
14/10/04	1.70511	0.15918	0.36733	0.03265	0.06122	0.14285	0.04490	0.34692	0.04081	73.50000	9.95833
21/10/04	2.59416	0.61222	0.57140	0.04694	0.05102	0.40814	0.03877	0.09183	0.07959	34.56522	17.66667
22/10/04	3.62286	0.28570	1.46932	0.02653	0.16326	0.46937	0.04081	0.06326	0.16326	45.54545	16.13043
29/10/04	1.46780	0.28570	0.30611	0.03673	0.04694	0.24489	0.02041	0.04694	0.05510	50.36364	8.43478

Día	TC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_3^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cl^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Na^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	K^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca^{2+} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Oxalato ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_x ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
30/10/04	4.06757	0.30611	0.59181	0.04081	0.08163	0.30611	0.07347	0.04490	0.13265	44.54167	9.54167
06/11/04	6.11754	0.46937	2.85701	0.04081	0.05510	1.14281	0.08163	0.10204	0.16326	46.70833	23.62500
07/11/04	4.34870	1.51014	2.24480	0.05714	0.10204	1.22443	0.07959	0.09183	0.18367	48.91667	18.75000
14/11/04	2.63871	0.61390	1.20733	0.04297	0.11664	0.49112	0.04297	0.08390	0.08185	54.33333	10.75000
15/11/04	4.44637	0.87751	2.24480	0.03877	0.09795	0.99995	0.04694	0.24489	0.11224	44.54167	22.79167
22/11/04	11.85958	7.35667	3.26963	0.11648	0.03474	3.47398	0.20435	0.14509	0.42914	18.38095	43.72727
23/11/04	9.84324	4.29139	2.24787	0.09196	0.03474	2.04352	0.19413	0.17779	0.42914	24.90909	35.95238
30/11/04	8.60036	5.31315	2.24787	0.14509	0.04291	2.45222	0.17166	0.11444	0.20435	15.47619	49.22727
01/12/04	1.12285	0.38827	0.49044	0.02452	0.02248	0.34740	0.02248	0.04700	0.07970	50.86364	12.78261
08/12/04	5.08370	0.61306	0.91958	0.02861	0.03270	0.55175	0.07970	0.06744	0.12261	31.77273	19.31818
09/12/04	8.89195	1.22443	0.97955	0.04490	0.03265	0.73466	0.12857	0.08775	0.14081	20.12500	34.86957
16/12/04	3.33044	0.95914	2.44887	0.03061	0.03265	1.12240	0.05510	0.12244	0.13469	47.65217	16.82609
17/12/04	2.28848	0.11020	1.79584	0.03061	0.04490	0.69385	0.04286	0.16530	0.07143	50.08696	9.21739
24/12/04	7.87128	1.30785	1.30785	0.05109	0.04087	0.73567	0.16757	0.20844	0.15122	36.75000	30.50000
25/12/04	4.67138	0.47001	0.83784	0.06131	0.10626	0.28609	0.13283	0.06131	0.09605	58.83333	8.45833
01/01/05	2.95058	0.55100	1.41626	0.03061	0.03877	0.67344	0.05102	0.05714	0.09795	14.45833	47.50000
12/01/05	15.51599	17.57426	4.08704	0.30653	0.05109	6.53926	0.47001	0.14918	0.42914	9.16667	72.34783
13/01/05	16.60603	15.91764	4.28552	0.22448	0.04081	4.69366	0.42855	0.22448	0.63262	17.05000	72.34783
17/01/05	7.86433	1.26698	1.06263	0.02657	0.02657	0.47001	0.15939	0.30653	0.22479	40.85714	26.18182
18/01/05	2.87093	0.44896	1.04077	0.05510	0.10408	0.30611	0.07143	0.51018	0.05714	55.00000	10.56522
25/01/05	3.23528	1.73461	2.44887	0.03469	0.02653	1.14281	0.04286	0.17346	0.16122	58.83333	9.58333
26/01/05	2.47361	0.95914	1.81624	0.06734	0.03469	0.89792	0.03673	0.06122	0.17346	48.20833	16.83333
02/02/05	5.42496	1.38769	1.16321	0.13061	0.08979	0.55100	0.07959	0.30611	0.15509	38.70833	25.37500
03/02/05	3.21143	2.24480	1.48973	0.05918	0.07143	0.89792	0.09387	0.32652	0.26529	44.58333	21.33333
11/02/05	4.98629	2.04072	1.24484	0.02041	0.02449	0.91833	0.10000	0.06938	0.16530	36.41667	35.79167
12/02/05	2.32767	0.83670	0.79588	0.04081	0.11428	0.38774	0.02857	0.11020	0.10000	61.66667	21.70833

Día	TC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_3^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cl^- ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Na^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	K^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca^{2+} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Oxalato ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_x ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
19/02/05	2.17210	0.61222	2.44887	0.02449	0.07755	0.87751	0.03265	0.08163	0.12040	66.75000	9.83333
20/02/05	3.48932	0.18212	1.84169	0.02046	0.04502	0.57297	0.03888	0.07367	0.07571	64.58333	10.12500
27/02/05	1.94467	0.59181	1.02036	0.02041	0.02449	0.53059	0.02449	0.08367	0.07347	68.14286	13.22727
28/02/05	4.48792	3.67833	1.98221	0.04087	0.03474	1.73699	0.07561	0.20435	0.26566	75.33333	9.54545
07/03/05	3.40180	2.65657	2.24787	0.02657	0.02861	1.73699	0.04087	0.12057	0.16961	63.50000	17.75000
08/03/05	4.43735	2.45222	1.71656	0.02861	0.03474	1.02176	0.06131	0.36783	0.24522	56.73913	23.60870
15/03/05	4.83839	1.83917	2.86093	0.04700	0.06131	1.04219	0.16757	0.53131	0.24522	55.66667	24.04167
16/03/05	4.12362	0.75610	2.65657	0.03474	0.04496	0.91958	0.12057	0.73567	0.16553	55.73913	27.95652
31/03/05	4.81181	0.38774	1.59176	0.02041	0.03469	0.63262	0.05510	0.22448	0.16938	53.72727	29.21739
01/04/05	4.15669	2.04072	3.26516	0.08571	0.07959	1.65299	0.12448	0.36733	0.30611	56.21053	21.69913
08/04/05	1.84745	0.18162	1.73461	0.03469	0.05918	0.63262	0.02449	0.16326	0.09183	81.37500	10.33333
09/04/05	1.67621	0.30653	1.73699	0.03000	0.09605	0.61306	0.02044	0.12465	0.08378	86.95833	8.41667
16/04/05	1.66119	0.11444	1.26698	0.06744	0.06948	0.47001	0.04496	0.08583	0.05518	74.41667	8.08333
17/04/05	1.81338	0.22448	0.71425	0.08583	0.12448	0.24489	0.03265	0.20407	0.06938	53.91667	6.20833
24/04/05	1.61214	0.17779	0.67436	0.04490	0.11648	0.22479	0.02044	0.20435	0.04291	84.87500	6.70833
25/04/05	2.81488	0.40870	0.63349	0.02861	0.07765	0.24522	0.03270	0.42914	0.07152	76.34783	17.51993

Tabla L: Concentraciones de los metales

Día	Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Al ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pb ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Sr ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Zn ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ba ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cu ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ni ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
21/04/04	0.05304	0.07374	0.14360	0.21604	0.00336	0.00010	0.03234	0.00207	0.02587	0.01552
22/04/04	0.01000	0.02000	0.04421	0.14564	0.00832	0.00010	0.02601	0.00143	0.00780	0.00813
29/04/04	0.02687	0.02122	0.05941	0.16124	0.00566	0.00018	0.04950	0.00156	0.02829	0.00042
30/04/04	0.02736	0.02000	0.04378	0.12175	0.00438	0.00018	0.03146	0.00115	0.00670	0.00401
07/05/04	0.03091	0.03360	0.11425	0.15591	0.00417	0.00017	0.03091	0.00161	0.02554	0.00040
08/05/04	0.01918	0.02000	0.03425	0.12740	0.00438	0.00010	0.04110	0.00127	0.01205	0.00040
15/05/04	0.03288	0.03425	0.12466	0.19863	0.00959	0.00073	0.05068	0.00411	0.00890	0.00066
23/05/04	0.01915	0.02000	0.05746	0.17237	0.00561	0.00010	0.04104	0.00137	0.00534	0.00066
24/05/04	0.01918	0.02000	0.05479	0.10411	0.01082	0.00010	0.04658	0.00247	0.01068	0.00089
31/05/04	0.05761	0.10014	0.17284	0.23731	0.00384	0.00062	0.02332	0.00343	0.03155	0.00040
01/06/04	0.04384	0.06986	0.13562	0.23014	0.00507	0.00052	0.03425	0.00260	0.02603	0.00040
08/06/04	0.03562	0.04110	0.09863	0.20000	0.01370	0.00053	0.05479	0.00233	0.01507	0.00101
09/06/04	0.11615	0.16289	0.23654	0.58924	0.01232	0.00283	0.05666	0.00510	0.00977	0.00103
16/06/04	0.10137	0.18356	0.31644	0.35890	0.00863	0.00105	0.04932	0.00425	0.02877	0.00040
17/06/04	0.07932	0.12323	0.22663	0.34703	0.00552	0.00095	0.03116	0.00439	0.03116	0.00040
24/06/04	0.02192	0.03973	0.07671	0.15616	0.00384	0.00010	0.02329	0.00205	0.03014	0.00040
25/06/04	0.03258	0.04391	0.08499	0.25212	0.00694	0.00062	0.04108	0.00297	0.01700	0.00040
02/07/04	0.09773	0.14873	0.22805	0.54816	0.00297	0.00010	0.08499	0.00354	0.02550	0.00269
03/07/04	0.15205	0.34247	0.44521	0.63288	0.00315	0.00575	0.05753	0.00712	0.02055	0.00493
10/07/04	0.05882	0.08071	0.13406	0.48427	0.00274	0.00137	0.06019	0.00438	0.01778	0.00178
11/07/04	0.03309	0.04779	0.07353	0.36765	0.00172	0.00010	0.05147	0.00221	0.01348	0.00040
18/07/04	0.04521	0.10274	0.12055	0.30685	0.00233	0.00110	0.04932	0.00356	0.01370	0.00137
19/07/04	0.05342	0.10137	0.13425	0.35205	0.00151	0.00010	0.05753	0.00329	0.02055	0.00164
26/07/04	0.13736	0.31868	0.38462	0.51648	0.00234	0.00247	0.04808	0.00522	0.02335	0.00288
27/07/04	0.11264	0.25824	0.35577	0.73489	0.00275	0.00179	0.04670	0.00453	0.03434	0.00275

Día	Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Al ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pb ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Sr ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Zn ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ba ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cu ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ni ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
03/08/04	0.04527	0.07956	0.14952	0.28532	0.00206	0.00010	0.03429	0.00206	0.02606	0.00092
04/08/04	0.03155	0.06859	0.10014	0.20850	0.00480	0.00010	0.02606	0.00178	0.03018	0.00040
11/08/04	0.03151	0.02603	0.05890	0.19178	0.00096	0.00010	0.01918	0.00137	0.01055	0.00040
12/08/04	0.08356	0.05342	0.09589	0.43562	0.00096	0.00010	0.01370	0.00219	0.03288	0.00040
19/08/04	0.05890	0.03836	0.44521	0.30822	0.04384	0.00010	0.03151	0.00301	0.02329	0.00315
20/08/04	0.05890	0.03973	0.07808	0.71233	0.00137	0.00010	0.02192	0.00260	0.02192	0.00040
27/08/04	0.07123	0.09178	0.16438	0.47534	0.00025	0.00010	0.02055	0.00274	0.03014	0.00096
28/08/04	0.05390	0.07660	0.11064	0.36028	0.00025	0.00010	0.03830	0.00213	0.01986	0.00112
04/09/04	0.38049	0.76786	0.78022	1.38874	0.00508	0.00467	0.01786	0.00714	0.01511	0.00618
05/09/04	0.08368	0.16872	0.20302	0.43210	0.00247	0.00010	0.01783	0.00316	0.01509	0.00206
12/09/04	0.01000	0.02000	0.03077	0.16462	0.00138	0.00010	0.01523	0.00200	0.02923	0.00040
13/09/04	0.06301	0.09178	0.15479	0.37260	0.00192	0.00010	0.03836	0.00233	0.01918	0.00110
20/09/04	0.10274	0.17945	0.33288	0.47534	0.00315	0.00123	0.03288	0.00356	0.07945	0.00274
21/09/04	0.12329	0.25342	0.43288	0.55342	0.00726	0.00137	0.03014	0.00425	0.08630	0.00301
28/09/04	0.15912	0.29630	0.51578	0.75309	0.00549	0.00247	0.03018	0.00453	0.07133	0.00617
29/09/04	0.15479	0.31507	0.54247	0.63288	0.00479	0.00205	0.03425	0.00452	0.05205	0.00507
06/10/04	0.24487	0.72640	0.98906	1.58413	0.00876	0.00397	0.04925	0.00616	0.09576	0.00616
07/10/04	0.03425	0.64247	0.85342	1.12740	0.00945	0.00438	0.03151	0.00658	0.04932	0.00589
13/10/04	0.05198	0.14090	0.18741	0.71135	0.00219	0.00103	0.01642	0.00205	0.05609	0.00178
14/10/04	0.03146	0.06703	0.11902	0.41860	0.00092	0.00062	0.01163	0.00246	0.04925	0.00098
21/10/04	0.01000	0.02000	0.03010	0.14637	0.01505	0.00010	0.02189	0.00120	0.05335	0.00078
22/10/04	0.02736	0.02000	0.03967	0.13817	0.00438	0.00037	0.01915	0.00164	0.03967	0.00120
29/10/04	0.01000	0.02000	0.01915	0.11081	0.00116	0.00027	0.00807	0.00178	0.04104	0.00097
30/10/04	0.01000	0.02000	0.02189	0.13817	0.00150	0.00025	0.01259	0.00137	0.05335	0.00071
06/11/04	0.01000	0.02599	0.08208	0.15048	0.00561	0.00048	0.01505	0.00178	0.05882	0.00122
07/11/04	0.01000	0.02000	0.06703	0.15869	0.00821	0.00048	0.02736	0.00164	0.04788	0.00126

Día	Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Al ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pb ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Sr ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Zn ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ba ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cu ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ni ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
14/11/04	0.01000	0.02000	0.04252	0.13032	0.00329	0.00033	0.01372	0.00137	0.03018	0.00078
15/11/04	0.03557	0.14774	0.19836	0.25308	0.00356	0.00044	0.01642	0.00178	0.04925	0.00137
22/11/04	0.01000	0.05753	0.13973	0.19452	0.01205	0.00055	0.05479	0.00247	0.06575	0.00151
23/11/04	0.01000	0.05890	0.13699	0.23699	0.00534	0.00055	0.03288	0.00274	0.07534	0.00137
30/11/04	0.01000	0.04932	0.10959	0.19452	0.01507	0.00051	0.04110	0.00233	0.03288	0.00192
01/12/04	0.01000	0.02000	0.01918	0.18630	0.00164	0.00026	0.01205	0.00081	0.01370	0.00040
08/12/04	0.01000	0.02740	0.06164	0.12603	0.00315	0.00048	0.01192	0.00151	0.04658	0.00060
09/12/04	0.01000	0.03146	0.06703	0.13406	0.00588	0.00037	0.01778	0.00192	0.04378	0.00055
16/12/04	0.01000	0.04651	0.08618	0.15869	0.00315	0.00044	0.01190	0.00150	0.03694	0.00130
17/12/04	0.01000	0.03967	0.06703	0.17373	0.00082	0.00040	0.00780	0.00114	0.03146	0.00062
24/12/04	0.02740	0.05616	0.11370	0.23699	0.00425	0.00066	0.01301	0.00274	0.03562	0.00122
25/12/04	0.01000	0.02000	0.02603	0.10685	0.00096	0.00037	0.00822	0.00151	0.01918	0.00040
01/01/05	0.01000	0.02000	0.03967	0.12585	0.00287	0.00044	0.01081	0.00274	0.02873	0.00040
12/01/05	0.02740	0.15616	0.36438	0.20137	0.01274	0.00438	0.05342	0.00918	0.02466	0.00712
13/01/05	0.11491	0.07661	0.56772	0.35568	0.00025	0.00602	0.08482	0.01352	0.04104	0.00040
17/01/05	0.11902	0.16963	0.32421	0.47469	0.00025	0.00092	0.01778	0.01229	0.03967	0.00040
18/01/05	0.09452	0.16164	0.31781	0.61781	0.00025	0.00103	0.00767	0.01168	0.02055	0.00040
25/01/05	0.01000	0.05062	0.11765	0.18605	0.00025	0.00010	0.01135	0.00492	0.03010	0.00040
26/01/05	0.01000	0.02000	0.04104	0.19699	0.00025	0.00010	0.01778	0.00326	0.00985	0.00040
02/02/05	0.06703	0.14911	0.32969	0.36799	0.00025	0.00094	0.01368	0.00922	0.04241	0.00040
03/02/05	0.06284	0.39891	0.32787	0.27186	0.00025	0.00048	0.01093	0.00860	0.02049	0.00040
11/02/05	0.03365	0.03365	0.02091	0.25721	0.00025	0.00031	0.04327	0.00737	0.14904	0.00040
12/02/05	0.02740	0.02000	0.06164	0.16164	0.00025	0.00010	0.01781	0.00922	0.04795	0.00040
19/02/05	0.01000	0.03288	0.05342	0.15890	0.00025	0.00010	0.01027	0.00516	0.05479	0.00040
20/02/05	0.01000	0.02000	0.04788	0.09439	0.00025	0.00010	0.00807	0.00737	0.05882	0.00040
27/02/05	0.01000	0.02000	0.05263	0.09815	0.00025	0.00010	0.01024	0.00584	0.01181	0.00040

Día	Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Al ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pb ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Sr ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Zn ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ba ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Cu ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ni ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
28/02/05	0.02732	0.04645	0.12978	0.16940	0.00025	0.00055	0.02869	0.00922	0.04645	0.00040
07/03/05	0.01000	0.04378	0.12449	0.09850	0.00025	0.00010	0.01915	0.00676	0.04651	0.00040
08/03/05	0.01000	0.21614	0.43639	0.39535	0.00025	0.00103	0.02189	0.01106	0.05746	0.00040
15/03/05	0.15869	0.49111	0.81669	0.55267	0.00025	0.00301	0.02052	0.02335	0.04378	0.00040
16/03/05	0.15869	0.45280	0.73871	0.59234	0.00025	0.00260	0.02599	0.02089	0.02326	0.00040
31/03/05	0.03146	0.07524	0.20383	0.12996	0.00025	0.00044	0.03146	0.01045	0.09029	0.00040
01/04/05	0.04378	0.06840	0.16416	0.27633	0.00025	0.00081	0.04104	0.00559	0.02736	0.00040
08/04/05	0.01000	0.02462	0.05746	0.10260	0.00025	0.00010	0.01053	0.00363	0.03010	0.00040
09/04/05	0.02736	0.02326	0.06566	0.09029	0.00025	0.00010	0.01094	0.00983	0.04925	0.00040
16/04/05	0.03248	0.03712	0.07889	0.08817	0.00025	0.00030	0.01856	0.00430	0.09745	0.00040
17/04/05	0.04788	0.06019	0.14090	0.16553	0.00025	0.00031	0.01204	0.00510	0.11491	0.00040
24/04/05	0.05198	0.08618	0.16689	0.19015	0.00025	0.00010	0.00834	0.00375	0.05472	0.00040
25/04/05	0.01000	0.30643	0.58140	0.39535	0.00025	0.00127	0.02052	0.00504	0.08618	0.00040

ANEXO VI (Coeficientes de correlación)

Tabla M: Correlaciones entre los compuestos estudiados en el análisis multivariante

	PM2,5	TC	Temp.	Rad.	Lluvia	Humedad	Viento	Ozono	NO _x	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg	Al	Fe	Pb	Sr	Zn	Ba	Cu
PM2,5	1.000																							
TC	0.821	1.000																						
Temp.	0.017	-0.146	1.000																					
Rad.	-0.161	-0.320	0.703	1.000																				
Lluvia	-0.438	-0.386	-0.187	-0.383	1.000																			
Humedad	-0.070	0.147	-0.529	-0.679	0.499	1.000																		
Viento	-0.507	-0.545	-0.056	0.204	0.104	-0.212	1.000																	
Ozono	-0.281	-0.507	0.599	0.782	-0.036	-0.656	0.341	1.000																
NO _x	0.701	0.811	-0.299	-0.411	-0.152	0.240	-0.578	-0.590	1.000															
NO ₃ ⁻	0.727	0.823	-0.343	-0.361	-0.242	0.241	-0.370	-0.531	0.767	1.000														
SO ₄ ²⁻	0.631	0.516	0.149	0.066	-0.368	-0.133	-0.323	0.046	0.369	0.449	1.000													
Cl ⁻	0.609	0.695	-0.240	-0.338	-0.297	0.258	-0.216	-0.533	0.609	0.852	0.337	1.000												
Na ⁺	-0.096	-0.198	0.222	0.155	-0.257	-0.033	0.291	0.121	-0.274	-0.141	-0.033	0.204	1.000											
NH ₄ ⁺	0.737	0.820	-0.209	-0.238	-0.280	0.141	-0.404	-0.400	0.722	0.936	0.671	0.776	-0.197	1.000										
K ⁺	0.856	0.862	-0.058	-0.305	-0.454	0.089	-0.445	-0.411	0.718	0.774	0.506	0.714	-0.009	0.738	1.000									
Ca ²⁺	0.561	0.112	0.324	0.047	-0.247	-0.333	-0.168	0.143	0.073	-0.041	0.308	0.015	0.164	-0.015	0.327	1.000								
Mg	0.484	0.100	0.451	0.190	-0.278	-0.315	-0.144	0.230	0.014	-0.015	0.315	0.093	0.350	-0.004	0.303	0.781	1.000							
Al	0.583	0.143	0.299	0.061	-0.244	-0.298	-0.219	0.092	0.128	0.012	0.315	0.077	0.200	0.025	0.364	0.919	0.757	1.000						
Fe	0.719	0.301	0.248	0.067	-0.320	-0.278	-0.254	0.039	0.259	0.190	0.369	0.218	0.182	0.170	0.523	0.867	0.757	0.919	1.000					
Pb	0.121	0.136	0.176	0.038	-0.125	0.209	-0.113	-0.039	0.098	0.113	0.155	0.210	0.273	0.155	0.245	0.024	0.026	0.012	0.136	1.000				
Sr	0.787	0.506	0.184	-0.032	-0.272	-0.136	-0.347	-0.038	0.442	0.463	0.482	0.432	0.099	0.433	0.664	0.677	0.665	0.722	0.785	0.079	1.000			
Zn	0.454	0.421	0.439	0.407	-0.256	-0.252	-0.250	0.256	0.278	0.332	0.485	0.267	-0.068	0.436	0.343	0.134	0.250	0.128	0.223	0.286	0.398	1.000		
Ba	0.526	0.283	-0.176	-0.046	-0.368	-0.147	-0.252	-0.138	0.327	0.313	0.258	0.236	-0.047	0.241	0.359	0.376	0.410	0.482	0.606	-0.216	0.493	0.038	1.000	
Cu	0.263	0.191	-0.175	-0.206	-0.384	0.042	-0.209	-0.246	0.199	0.074	-0.063	0.032	-0.082	0.031	0.190	0.189	0.024	0.131	0.188	-0.121	0.056	-0.142	0.172	1.000
Ni	0.291	0.113	0.170	-0.020	-0.229	-0.030	-0.083	0.099	0.067	0.113	0.132	0.157	0.192	0.117	0.306	0.366	0.360	0.388	0.362	0.253	0.377	0.219	-0.057	-0.029
Oxalato	0.727	0.782	-0.015	-0.128	-0.326	0.025	-0.431	-0.301	0.614	0.722	0.595	0.612	-0.013	0.747	0.697	0.133	0.187	0.224	0.339	0.093	0.495	0.462	0.358	0.033
Fitano	-0.028	0.065	-0.140	-0.074	0.188	0.045	-0.090	-0.099	0.141	0.053	-0.054	0.007	-0.129	0.018	0.024	-0.166	-0.094	-0.158	-0.190	0.001	-0.105	0.118	-0.112	-0.041
Pristano	-0.056	0.032	-0.406	-0.312	0.037	0.187	0.019	-0.288	0.142	0.120	-0.166	0.113	-0.087	0.037	0.061	-0.145	-0.207	-0.136	-0.158	-0.039	-0.146	-0.174	-0.061	0.038
Alcanos	0.360	0.456	-0.426	-0.372	-0.140	0.154	-0.265	-0.396	0.513	0.522	0.167	0.376	-0.291	0.450	0.381	-0.064	-0.094	-0.084	-0.005	-0.012	0.149	0.093	0.203	0.050
Alcanos par	0.324	0.396	-0.443	-0.392	-0.104	0.150	-0.242	-0.393	0.473	0.471	0.142	0.326	-0.291	0.402	0.323	-0.049	-0.106	-0.080	-0.014	-0.055	0.110	0.023	0.220	0.085
Alcanos impar	0.401	0.517	-0.385	-0.346	-0.154	0.150	-0.292	-0.388	0.547	0.564	0.204	0.410	-0.286	0.495	0.438	-0.061	-0.077	-0.077	0.013	0.017	0.192	0.154	0.193	0.026
PAHs	0.395	0.556	-0.478	-0.406	-0.246	0.194	-0.279	-0.534	0.551	0.477	0.155	0.422	-0.164	0.417	0.416	-0.119	-0.119	-0.075	-0.001	-0.043	0.183	-0.002	0.248	0.298
Alcohol	-0.088	-0.107	0.243	0.076	-0.013	-0.044	0.037	0.075	-0.170	-0.102	-0.184	-0.117	0.162	-0.159	-0.023	0.054	0.170	0.032	-0.004	0.080	-0.045	-0.031	-0.127	-0.143
OH Par <20	-0.123	-0.128	0.211	0.031	0.089	0.001	0.070	-0.133	-0.179	-0.107	-0.218	-0.139	0.115	-0.165	-0.054	0.009	0.115	0.020	-0.013	0.048	-0.094	-0.056	-0.161	-0.105
OH Impar <20	-0.019	-0.030	0.026	-0.051	-0.150	-0.026	0.095	-0.356	-0.049	0.021	-0.138	0.078	0.187	-0.035	0.017	0.023	0.126	0.044	0.023	-0.050	-0.092	-0.164	0.019	-0.017
OH Par >20	0.486	0.593	-0.148	-0.283	-0.212	0.137	-0.257	-0.351	0.488	0.545	0.332	0.428	-0.130	0.496	0.537	0.053	0.114	0.032	0.165	0.010	0.321	0.158	0.182	0.118
OH Impar >20	0.493	0.633	-0.241	-0.293	-0.218	0.178	-0.205	-0.351	0.530	0.676	0.276	0.554	-0.107	0.558	0.598	-0.057	0.015	-0.056	0.118	-0.027	0.383	0.214	0.184	-0.035
Oleic+Linolei	0.088	0.098	0.076	-0.042	0.150	-0.079	-0.100	-0.030	0.074	0.058	0.070	0.015	0.014	0.067	0.137	0.040	0.046	0.046	0.044	-0.095	0.009	-0.054	0.025	-0.047
Azelaico	0.184	0.164	0.212	0.019	0.389	-0.141	-0.127	0.068	0.071	0.084	0.181	0.008	0.001	0.100	0.277	0.140	0.096	0.156	0.150	-0.003	0.139	0.073	0.018	-0.031
Pineno	0.132	-0.033	0.499	0.235	-0.313	-0.297	-0.071	0.262	-0.152	-0.121	0.156	-0.101	0.152	-0.067	0.160	0.353	0.326	0.310	0.277	0.077	0.155	0.081	-0.065	0.016
Acidos	0.211	0.340	-0.183	-0.344	0.007	0.243	-0.204	-0.448	0.373	0.271	0.000	0.219	-0.076	0.190	0.290	0.027	0.013	0.009	0.047	0.067	0.120	-0.068	-0.022	0.018
AcI Par <20	0.244	0.349	-0.127	-0.317	-0.172	0.160	-0.219	-0.430	0.361	0.269	0.042	0.223	-0.080	0.204	0.298	0.076	0.044	0.050	0.095	0.048	0.157	-0.076	0.014	0.046
AcI Impar <20	0.150	0.213	-0.113	-0.293	0.299	0.223	-0.170	-0.363	0.210	0.202	-0.055	0.192	-0.053	0.141	0.192	-0.009	0.043	0.024	0.052	0.054	0.044	-0.114	0.077	0.034
AcI Par >20	0.431	0.657	-0.297	-0.441	-0.068	0.334	-0.313	-0.549	0.579	0.586	0.214	0.504	-0.142	0.502	0.512	-0.082	-0.048	0.024	0.049	0.073	0.258	0.117	0.086	0.075
AcI Impar >20	0.424	0.624	-0.291	-0.396	-0.035	0.299	-0.259	-0.463	0.519	0.598	0.257	0.494	-0.135	0.528	0.494	-0.090	-0.048	-0.064	0.047	0.059	0.288	0.131	0.131	0.071

Continuación Tabla M.

	Ni	Oxalato	Fitano	Pristano	Alcanos	Alc. par	Alc. impar	PAHs	Alcohol	OH Par <20	OH Impar <20	OH Par >20	OH Impar >20	Oleic+Linolei	Azelaico	Pineno	Acidos	Aci Par <20	Ac Impar <20	Aci Par >20	Ac Impar >20
PM2.5																					
TC																					
Temp.																					
Rad.																					
Lluvia																					
Humedad																					
Viento																					
Ozono																					
NO _x																					
NO ₃ ⁻																					
SO ₄ ²⁻																					
Cl ⁻																					
Na ⁺																					
NH ₄ ⁺																					
K ⁺																					
Ca ²⁺																					
Mg																					
Al																					
Fe																					
Pb																					
Sr																					
Zn																					
Ba																					
Cu																					
Ni	1.000																				
Oxalato	0.047	1.000																			
Fitano	0.006	-0.001	1.000																		
Pristano	-0.063	-0.067	0.542	1.000																	
Alcanos	-0.109	0.345	0.430	0.497	1.000				0.430												
Alcanos par	-0.137	0.311	0.405	0.433	0.982	1.000															
Alcanos impar	-0.095	0.396	-0.029	0.486	0.991	0.954	1.000														
PAHs	-0.111	0.328	0.319	0.162	0.534	0.550	0.511	1.000													
Alcohol	0.340	-0.066	-0.062	-0.147	-0.068	-0.070	-0.065	-0.171	1.000												
OH Par <20	0.378	-0.099	-0.092	-0.170	-0.173	-0.180	-0.174	-0.258	0.834	1.000											
OH Impar <20	0.038	-0.016	-0.029	0.125	0.099	0.094	0.084	-0.041	0.500	0.435	1.000										
OH Par >20	0.003	0.379	-0.086	0.089	0.492	0.428	0.532	0.304	0.043	0.030	0.201	1.000									
OH Impar >20	-0.004	0.497	0.051	0.064	0.470	0.406	0.517	0.438	-0.110	-0.118	0.017	0.669	1.000								
Oleic+Linolei	-0.005	0.176	0.078	0.089	0.082	0.085	0.101	0.000	0.158	0.092	0.383	0.018	0.087	1.000							
Azelaico	0.057	0.235	0.119	0.050	0.079	0.071	0.114	0.029	0.183	0.072	0.326	0.029	0.093	0.770	1.000						
Pineno	0.220	0.082	-0.044	-0.114	-0.153	-0.141	-0.146	-0.252	0.355	0.340	0.388	0.008	-0.115	0.446	0.582	1.000					
Acidos	0.010	0.197	-0.087	0.186	0.363	0.312	0.389	0.161	0.306	0.350	0.397	0.582	0.467	0.180	0.009	-0.004	1.000				
Aci Par <20	0.008	0.232	-0.198	0.035	0.316	0.286	0.338	0.190	0.265	0.296	0.324	0.597	0.492	0.165	-0.007	0.031	0.942	1.000			
Aci Impar <20	0.018	0.146	-0.159	0.038	0.173	0.157	0.173	0.140	0.474	0.549	0.495	0.301	0.124	0.112	0.028	0.233	0.527	0.490	1.000		
Aci Par >20	-0.051	0.433	-0.053	0.172	0.544	0.472	0.592	0.465	0.022	0.005	0.174	0.810	0.696	0.000	0.004	-0.166	0.637	0.618	0.447	1.000	
Aci Impar >20	-0.028	0.420	-0.066	0.131	0.488	0.412	0.538	0.444	-0.023	-0.037	0.121	0.746	0.652	-0.022	0.021	-0.195	0.503	0.487	0.328	0.908	1.000

