

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Tesis Doctoral

**DESARROLLO Y APLICACIÓN DE TÉCNICAS
AVANZADAS DE MEDIDA DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ATMÓSFERA**

Memoria para optar al grado de doctora:

Maite de Blas Martín

**Directores: Dr. D. Lucio Alonso Alonso
Dr. D. Marino Navazo Muñoz**

Bilbao, octubre de 2009

¿Por qué esta magnífica tecnología científica, que ahorra trabajo y nos hace la vida más fácil, nos aporta tan poca felicidad? La respuesta es esta, simplemente: porque aún no hemos aprendido a usarla con tino.

Albert Einstein, 1879-1955

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que, de una manera u otra, han contribuido a que este trabajo llegue a su fin.

En primer lugar, gracias a mis directores de tesis, por la confianza depositada en mí y por darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo.

Gracias a los profesores del Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao, en especial al grupo de investigación del Medio Ambiente Atmosférico.

Gracias a todos los becarios del Aula de I+D del Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao, porque sus pequeñas contribuciones han sido siempre de gran ayuda.

Gracias a todos los compañeros de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica de Minas y de Obras públicas, que han contribuido a que el día a día en este centro sea agradable.

Gracias a mis amigas y amigos, ya que los buenos momentos que hemos pasado juntos han sido un empuje necesario para seguir adelante con este trabajo.

No quisiera terminar sin dar las gracias a mi familia, que me ha apoyado y animado en todo momento, en especial a mis padres, Inma y Jesús.

Por último, pero no por ello menos importante, gracias a Xabi por su paciencia y comprensión, sin cuya ayuda no hubiese sido posible terminar esta labor.

*Eskerrik asko danoi!
¡Gracias a todos!*

ÍNDICE

Acrónimos y simbología empleada

1. Resumen, objetivo general y estructura de la tesis	1
2. Justificación y objetivos	5
2.1. Introducción	5
2.1.1. El término COV: definiciones	5
2.1.2. Fuentes de COV	7
2.2. Efectos de los COV en el medio ambiente y en la salud	10
2.2.1. Los COV: precursores de <i>smog</i> fotoquímico	11
2.2.2. Los COV: efectos en la salud	22
2.2.3. Los COV: precursores de aerosol secundario	30
2.2.4. Los COV: contaminantes atmosféricos por olor	32
2.2.5. Redes de vigilancia de la calidad del aire	33
2.3. Determinación de COV en el aire ambiente	35
2.3.1. Técnicas de muestreo	36
2.3.2. Técnicas de eliminación del vapor de agua	46
2.3.3. Técnicas de análisis para la medida de COV en aire ambiente	47
2.3.4. Medida continua y en línea de COV en aire ambiente	57
2.4. Objetivos específicos	59
3. Puesta a punto de la técnica de medida	61
3.1. Metodología de medida de COV	62
3.1.1. Métodos de muestreo	63
3.1.2. Métodos de análisis	66
3.1.3. Equipos auxiliares y gases	71
3.2. Identificación de COV en muestras de aire ambiente	72
3.2.1. Identificación positiva mediante GC-MS	72
3.2.2. Identificación de nuevos compuestos mediante GC-FID	81

3.3. Evaluación de parámetros analíticos	84
3.3.1. Análisis de muestras patrón	84
3.3.2. Parámetros analíticos	87
3.4. Cuantificación en base a factores de respuesta	97
3.4.1. Cálculo de factores de respuesta	97
3.4.2. Relación entre las respuestas en los modos de adquisición SIR y Full-Scan	103
3.5. Adquisición, procesado, cuantificación y control de calidad de datos	105
3.5.1. Métodos de adquisición	106
3.5.2. Métodos de procesado y cuantificación	114
3.5.3. Control de calidad de datos	116
4. Validación de la técnica de medida	125
4.1. Validación de la técnica de muestreo: comparación del muestreo directo y en tubos rellenos de adsorbentes sólidos	125
4.1.1. Optimización de las condiciones de acondicionamiento, almacenamiento y desorción en tubos rellenos de adsorbentes	126
4.1.2. Condiciones del muestreo en tubos rellenos de adsorbentes	132
4.1.3. Muestreo simultáneo mediante ambos métodos. Análisis de las muestras	135
4.1.4. Comparación de los resultados obtenidos mediante ambos métodos de muestreo	139
4.2. Validación de la técnica de análisis mediante la comparación de medidas en paralelo con GC-MS y GC-FID	147
5. Aplicaciones y resultados	163
5.1. Obtención de la base de datos de COV	163
5.2. Resultados del periodo 2006-2008	167
5.2.1. Estadística descriptiva	167
5.2.2. Evolución de los datos horarios: “día promedio”	172
5.2.3. Promedios mensuales	177
5.2.4. Distribución de los datos	179
5.2.5. Comparación con datos históricos de la ETSI de Bilbao	188

5.3. Correlaciones entre concentraciones de COV en aire ambiente	190
5.3.1. Matrices de correlación	190
5.3.2. Análisis de componentes principales	207
5.4. Relación entre la concentración interior y exterior.	210
5.4.1. Valores promedio de COV en interior y exterior	211
5.4.2. Análisis de cocientes entre la concentración interior y exterior	217
5.4.3. Matrices de correlación en aire interior	220
5.4.4. Análisis de componentes principales en aire interior	225
5.4.5. Estudio de casos seleccionados en aire interior	227
5.5. Evaluación de los riesgos por inhalación de COV en ambientes interiores y exteriores	236
5.6. Estudio de episodios y casos seleccionados	239
5.6.1. Características generales y dispersivas del área de estudio	239
5.6.2. Episodios y casos seleccionados	249
6. Conclusiones y perspectivas	269
Referencias	275
Anexos	305
Anexo I. Ejemplo de una muestra de aire ambiente analizada mediante GC-FID: Cromatograma completo para todo el tiempo de análisis y separado por intervalos de tiempo	305
Anexo II. Ejemplo de una muestra de aire ambiente analizada mediante GC-MS: Cromatograma full-Scan y 31 funciones SIR	309
Anexo III. Tablas	315
Tabla III.1: Muestras patrón analizadas para la cuantificación de las muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbentes.	315
Tablas III.2a, III.2b, III.2c y III.2d: Concentraciones obtenidas en el periodo simultáneo de muestreo directo y muestreo en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap	317
Tablas III.3a y III.b: Matrices de correlación de los COV medidos en aire exterior e interior	326

ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA EMPLEADA

ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos
CAPV	Comunidad autónoma del País Vasco
CFC	Clorofluorocarburos
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COSV	Compuestos orgánicos semivolátiles
CV	Coeficiente de variación
DOAS	Espectroscopía de absorción óptica diferencial
ECD	Detector de captura de electrones
EEA	Agencia Europea de Medio Ambiente
EIONET	Red Europea de Información y Observación del Medio Ambiente de la Agencia Europea de Medio Ambiente
EPER	Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes
ETSI	Escuela Técnica Superior de Ingeniería
FID	Detector de ionización de llama
FR	Factor de respuesta
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
GCxGC	Cromatografía de gases bidimensional
GC-FID	Cromatografía de gases con detector ionización de llama
GC-MS	Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas
HC	Hidrocarburos
HCFC	Compuestos hidroclorofluorocarbonados
IARC	Agencia Internacional de Investigación del Cáncer
IP	Incremento del riesgo de contraer cáncer
IR	Índice de riesgo
IRIS	Sistema Integrado de Información del Riesgo
IPCC	Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LD	Límite de detección

MIR	Escala de reactividad máxima
MS	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
NPL	Laboratorio Nacional de Física del Reino Unido
OMS	Organización Mundial de la Salud
PF	Factor de potencia
PID	Detector de fotoionización
POCP	Potencial de creación de ozono fotoquímico
PLOT	Columna capilar de capa porosa tubular abierta
PTR-MS	Espectrometría de masas por reacción de transferencia protónica
qMS	Espectrometría de masas de cuadrupolo
R	Coeficiente de correlación de Pearson
R ²	Coeficiente de determinación
RfD	Dosis de referencia
RSD	Desviación estándar relativa
SD	Desviación estándar
SIR	Adquisición de los iones seleccionados
TNMHC	Hidrocarburos totales no metánicos
TDLAS	Espectroscopía de absorción infrarroja con diodos láser sintonizables
UR·min	Unidades relativas de área por minuto
USEPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos
UTC	Tiempo universal coordinado
WCOT	Columna capilar de pared recubierta tubular abierta

CAPÍTULO 1

RESUMEN, OBJETIVO GENERAL Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Durante los últimos años se ha prestado mucha atención la medida de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el aire; debido a su influencia en el medio ambiente y salud humana: son precursores de ozono y de partículas finas, pueden contribuir al cambio climático y muchos de ellos son sustancias tóxicas (WHO, 2000; IPCC, 2002; EPA, 2006). Por estos motivos surgió la necesidad de vigilar las concentraciones de COV: la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, recomienda medir 31 COV, hidrocarburos totales no metánicos incluidos, en estaciones urbanas y suburbanas.

Las muestras de aire ambiente contienen un gran número de COV y en un amplio rango de concentraciones, por lo que la medida especiada de COV no es sencilla. Por esta razón, es necesario llevar a cabo una revisión de la técnicas de muestreo y análisis disponibles a tal efecto. Además, la vigilancia y control de COV y de sus productos de oxidación requiere que su medida sea continua, lo que dificulta aún más la selección de la técnica analítica adecuada. La presente Tesis Doctoral se fundamenta en el desarrollo de técnicas avanzadas, para la medida de COV en la atmósfera. El principal objetivo es la adaptación y puesta a punto de un sistema de cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (GC-MS), para la medida continua y en línea de COV.

A continuación, se muestra un resumen del contenido de los restantes capítulos que componen esta Tesis.

En el capítulo 2 se analiza la importancia de la medida especiada de compuestos orgánicos volátiles en aire ambiente; ya que en función de cada COV individual pueden tener diferentes efectos en la salud y en el medio ambiente. Por ello, se hace una evaluación del estado actual de las técnicas de muestreo y análisis de COV en muestras complejas, como es el aire ambiente. Tras seleccionar el muestreo directo y la técnica GC-MS, para la medida continua y en línea de COV, se presentan los objetivos específicos.

El capítulo 3 se centra en la optimización de las condiciones de operación para las etapas de muestreo, análisis, detección e identificación de COV en muestras de aire ambiente mediante GC-MS. Además, se determinan los parámetros analíticos más importantes de la técnica de medida y se desarrollan metodologías específicas de adquisición, procesado y cuantificación de datos; dada la complejidad de la información generada por el sistema GC-MS.

En el capítulo 4 se validan el método de muestreo directo mediante comparación con el muestreo en tubos rellenos de adsorbente; y el método de análisis mediante la comparación de la respuesta del espectrómetro de masas (MS) con la de un detector de ionización de llama (FID), tras realizar la separación mediante cromatografía de gases.

En el capítulo 5 se presentan los resultados del periodo de medida continua y en línea de mediante GC-MS en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Bilbao, tanto en ambiente exterior como interior. Se describen algunas aplicaciones de la medida, como la observación de la evolución de la concentración de cada COV individual para identificar posibles fuentes y la evaluación del riesgo por inhalación de COV. Finalmente, se analizan las condiciones dispersivas de la zona y situaciones seleccionadas.

En el capítulo 6 se recogen las conclusiones más importantes a las que se ha llegado mediante este estudio y las perspectivas.

Por último, se presentan las referencias y tres anexos. Los anexos I y II son dos ejemplos de cromatogramas de muestras de aire ambiente analizadas mediante GC-MS y GC-FID respectivamente. En el anexo III se presentan tablas de resultados experimentales y datos.

CAPÍTULO 2

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Resumen

La medida de COV en la atmósfera está motivada por los efectos adversos que éstos u otros contaminantes secundarios generados a partir de los mismos pueden tener en el medio ambiente o en la salud. En este capítulo se evalúan los métodos de muestreo y análisis de COV en la atmósfera más empleados hasta el inicio de la presente tesis doctoral. Se justifica la aplicación de los métodos utilizados en este trabajo y el interés de que la medida sea continua. Por último, se describen los objetivos específicos.

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. EL TÉRMINO COV: DEFINICIONES

El término Compuestos Orgánicos Volátiles, COV, engloba todas aquellas sustancias de base carbono presentes en la atmósfera con una presión de vapor igual o superior a 0.01 kPa a 293.15 K, de acuerdo con la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.

Además del elemento carbono pueden contener uno o varios de los siguientes: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno. Se excluyen del término COV los óxidos de carbono, los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos y el metano, que es tratado aparte. Generalmente tienen hasta 12 átomos de carbono.

Existen otras definiciones de COV aplicables en Europa. Por ejemplo, la Directiva 2004/42/CE que modifica la Directiva 1999/13/CE y la Decisión de la Comisión 2002/739/CE, definen COV como cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C a una presión estándar de 101.3 kPa.

La Directiva 2001/81/CE sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, define COV como todos los compuestos orgánicos que sean resultado de actividades humanas, distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar.

La definición original de COV propuesta por la USEPA, hacía referencia a la presión de vapor. La definición actual incluye todos aquellos compuestos de base carbono (excluidos el monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, los carburos y carbonatos metálicos y el carbonato amónico) y que participan en las reacciones atmosféricas fotoquímicas. Se excluyen de la definición, entre otros, metano, etano, diclorometano, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, tetracloroetileno y muchos CFCs y HFCs (USEPA, 2009a).

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de California (2009) define el término Gas Orgánico Reactivo, ROG, como el producto entre el Gas Orgánico Total, TOG (excluidos el monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, los carburos y carbonatos metálicos y el carbonato amónico) y la Fracción de Gas Orgánico Reactivo, FROG. A diferencia de la definición de la USEPA, algunos compuestos orgánicos son incluidos en el término ROG por ser tóxicos, potenciales de degradar la capa de ozono o gases de efecto invernadero. Se excluyen del término ROG, entre otros, metano, diclorometano y muchos CFCs y HFCs.

El término COV utilizado en esta tesis se refiere a los compuestos orgánicos incluidos en el término ROG. Además, también se tienen en cuenta algunos compuestos orgánicos semivolátiles, COSV, que pueden encontrarse tanto en fase gaseosa como particulada en función de la temperatura. Según la USEPA,

los COSV son sustancias compuestas principalmente por átomos de carbono e hidrógeno y que tienen puntos de ebullición mayores que 200 °C (USEPA, 2009a).

2.1.2. FUENTES DE COV

Los COV están presentes en toda la troposfera, en zonas rurales, industriales o urbanas, en concentraciones desde unas pocas partes por billón en volumen (ppb) a fracciones de partes por trillón (ppt). Es decir, en concentraciones traza (Gautrois y Koppmann, 1999; Williams, 2004).

Los COV son emitidos a la atmósfera por un gran número de fuentes, tanto antropogénicas como naturales. A escala global, si se incluyese el metano, las fuentes naturales serían las principales fuentes de emisión de hidrocarburos a la atmósfera (Doskey et al., 1992). Los hidrocarburos emitidos como consecuencia de la actividad humana constituyen aproximadamente entre una séptima y una décima parte de los hidrocarburos totales en la atmósfera. Cuando se considera una zona concreta (urbana, industrial, rural, etc.) la proporción en la que contribuyen las fuentes naturales y antropogénicas puede verse alterada; ya que en estas zonas existen fuentes estacionarias específicas que emiten diversos COV (Knobloch et al., 1997; Yassaa et al., 2001; Murphy et al., 2005).

Las principales **fuentes naturales** son la degradación bacteriana de la materia orgánica, los océanos y la vegetación. Éstas últimas, son las más importantes en cantidad y están compuestas por una mezcla compleja de hidrocarburos. El isopreno, 2-metil-1,3-butadieno, C_5H_8 , representa casi la mitad de las emisiones biogénicas a escala global y es emitido fundamentalmente por árboles de hoja caduca (Guenther et al., 1995; Kesselmeier y Staud, 1999). Otra parte importante de las emisiones son los monoterpenos, $C_{10}H_{16}$, principalmente emitidos por las coníferas, de las que la mitad se deben al α -pineno (Hakola et al., 2003; Reissel et al., 2003). Las emisiones de sesquiterpenos, $C_{15}H_{24}$, y diterpenos, $C_{20}H_{32}$, suponen una contribución muy pequeña (Guenther, 2002). En ocasiones, se ha utilizado el isopreno para estimar las emisiones biogénicas

de COV. No obstante, algunos estudios han detectado concentraciones de isopreno relativamente elevadas y correlacionadas con otros compuestos de origen antropogénico (McLaren, et al., 1996; Borbon et al., 2001; Reimann et al., 2000; Durana et al., 2006a) e, incluso, presencia de isopreno en los humos de combustión de vehículos (Barletta et al., 2002; Borbon et al., 2003a).

Entre las **fuentes antropogénicas** pueden distinguirse fuentes estacionarias y móviles o tráfico rodado, siendo éstas últimas la principal fuente de COV en atmósferas urbanas (Clarke y Ko, 1996; Atkinson, 2000). Su magnitud y composición depende del combustible utilizado, por lo que se debe diferenciar entre los dos combustibles para vehículos habitualmente más utilizados: gasolina y gasóleo (Kawashima et al., 2006; Caserini et al., 2008).

En los vehículos de gasolina se pueden distinguir las emisiones en el escape y pérdidas por evaporación. Estas últimas son muy difíciles de estimar y pueden suponer alrededor del 25% de las emisiones de tráfico (Kourtidis et al., 1999; Hamilton y Lewis, 2003). Contienen compuestos ligeros, i-pentano, n-butano y n-pentano; además de compuestos aromáticos, tolueno, xilenos, etilbenceno y benceno (Fujita et al., 1994; Colbeck y MacKenzie, 1994). La fracción no metánica de los gases de combustión de los vehículos de gasolina presenta eteno, acetileno, i-pentano, propileno y metilheptanos entre los hidrocarburos alifáticos; tolueno, xilenos, benceno y etilbenceno entre los compuestos aromáticos (Colbeck y Mackenzie, 1994; Broderik y Marnane, 2002).

Las emisiones de COV de los gases de combustión de los vehículos de motor diesel son relativamente bajas comparadas con las de los vehículos de gasolina (Tanaka et al., 2001) y las pérdidas por evaporación se consideran prácticamente nulas debida a la baja volatilidad del combustible (Sawyer et al., 2000). Los productos de la combustión contienen una mezcla de inquemados y de especies parcialmente quemadas, principalmente hidrocarburos, de los que el metano constituye el 33%. En la fracción no metánica un 80% son compuestos entre 2 y 12 átomos de carbono y el 20% restante se debe a COSV de más de 12 átomos de carbono (Siegl et al., 1999).

En el refino, almacenamiento y distribución de productos petrolíferos pueden producirse emisiones fugitivas de gases con alto contenido en hidrocarburos (Kalabokas et al., 2001; Lin et al., 2004). Algunos COV habitualmente emitidos por la industria petroquímica son eteno, propileno, cloruro de vinilo, ciclohexano y tetrahidrofurano (Na et al., 2001). En los procesos de extracción, almacenamiento y tratamiento de carbón y gas natural se emiten a la atmósfera metano, etano y propano (EEA, 2007; Wang et al., 2000).

La evaporación de disolventes también es una fuente importante de COV, por ejemplo debidas a recubrimientos para proteger superficies, desengrasado y limpieza de metales, artes gráficas e impresiones, adhesivos, pinturas y barnices, etc. Estas emisiones, además de parafinas e hidrocarburos aromáticos, principalmente tolueno y xilenos; contienen alcoholes, cetonas, ésteres e hidrocarburos halogenados (Liu et al., 2008a y 2008b). Asimismo, los procesos industriales para la producción de polímeros orgánicos y productos que contienen disolventes; por ejemplo eteno, propeno, cloruro de vinilo, estireno y n-hexano; también son fuentes específicas de estos y otros COV (Borbon et al., 2003a; Murphy et al., 2005).

Por último, durante el proceso de tratamiento y disposición de residuos orgánicos, además de producirse principalmente metano, se emiten otros COV. Parte de estas emisiones se pueden evitar mediante la combustión del biogás. En la incineración de residuos al aire libre e incendios accidentales o provocados, se emiten algunos subproductos inquemados entre los que se encuentran COV (Lemieux et al., 2004; Guo et al., 2006).

Por tanto, el gran número y diversidad de fuentes que emiten COV; las grandes diferencias en la composición química de sus emisiones, comportamiento de cada COV individual y las notables variaciones espaciales y temporales que experimentan las emisiones (Fujita et al., 1994; Srivastava et al., 2005 y 2006) hacen que la aplicación de cualquier estrategia orientada a establecer la forma en que las emisiones de COV afectan a la calidad del aire en un área determinada sea compleja (Fenger et al., 1999).

2.2. EFECTOS DE LOS COV EN EL MEDIO AMBIENTE Y EN LA SALUD

Desde que un contaminante se emite a la atmósfera hasta su desaparición, puede experimentar varios procesos: dispersión, transformaciones físicas, reacciones químicas o deposición. Dependiendo de la naturaleza del contaminante (reactividad, tamaño de la molécula, estado de agregación) y de las condiciones atmosféricas existentes (tanto en el momento de la emisión como en el periodo de tiempo posterior), aunque puedan ocurrir varios procesos al mismo tiempo, un proceso predomina sobre el resto (Alonso et al., 1999a).

El balance entre las velocidades de transformación física, reacciones químicas y deposición define en el tiempo de vida de una especie en la atmósfera, y, junto con las condiciones de emisión, y dispersión determinan la concentración de cada especie. El tiempo de vida de un compuesto es el tiempo que tarda en decaer su concentración hasta $1/e$ sobre su valor inicial (Jacobson, 2002). Los tiempos de vida de los COV van desde unos pocos minutos hasta cientos de días (Parrish et al., 1998).

Los compuestos cuyos tiempos de vida son del orden de pocos días, se pueden dispersar y acumular a nivel continental mediante el transporte a larga distancia. Las especies que tienen tiempos de residencia del orden de meses se extienden por toda la troposfera y, por difusión, pueden incluso alcanzar las capas bajas de la estratosfera a escala global.

Para evaluar los efectos adversos de los COV en el medio ambiente y en la salud humana, es necesario estudiar cada especie individual para determinar su importancia como sustancia precursora de *smog* fotoquímico y partículas; así como su toxicidad y el riesgo que puede suponer su inhalación, tanto en ambiente exterior como interior.

2.2.1. LOS COV: PRECURSORES DE SMOG FOTOQUÍMICO

La contaminación atmosférica de origen fotoquímico se detectó por primera vez en Los Ángeles a principios de los años 40 (Haagen-Smit y Fox, 1954) y es ahora un fenómeno extendido a todas las grandes ciudades y objeto de estudio con el fin de prever posibles episodios de contaminación por ozono (Fenger, 2009). En el hemisferio norte, el periodo más favorable para que esto ocurra, son los meses comprendidos entre abril y septiembre.

En condiciones anticiclónicas, en zonas industriales y urbanas donde se emiten COV y NO_x (suma de NO₂ y NO); estos últimos emitidos principalmente por la quema de combustibles fósiles (Jacob, 1999) y por la quema accidental de biomasa o los relámpagos (Guenther et al., 2000); se originan concentraciones elevadas de ozono, que mezcladas con otros contaminantes como la materia particulada dan lugar al *smog* fotoquímico (EEA, 2005).

Las concentraciones más elevadas de ozono no suelen darse en los centros de las ciudades, ya que la abundancia relativa de NO_x inhibe el proceso de formación de ozono. El ozono puede transportarse a zonas suburbanas y rurales, a cientos de km de su origen, donde la concentración es mayor que en las ciudades; fenómeno documentado en la década de los 70 (Harrison y Holman, 1979). Además, el hecho de que precursores de ozono como los COV y NO_x puedan transportarse a nivel continental agravan los episodios de contaminación de ozono (Alonso et al., 2000; Gangoiti et al., 2006).

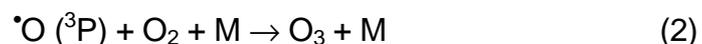
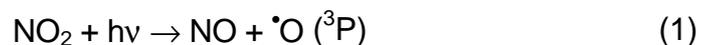
En la década de los 50 se creía que la concentración de ozono troposférico estaba controlada por el intercambio estratosfera-troposfera (Regener, 1957). Hoy en día se acepta que las intrusiones de ozono estratosférico son importantes en primavera cuando la altura de la troposfera comienza a crecer, aunque estas contribuciones rara vez alcanzan la superficie. Por tanto, en zonas químicamente activas, en presencia de la radiación solar, la fotoquímica domina la abundancia de ozono en la troposfera. (Lelieveld y Dentener, 2000).

El ozono es un gas de efecto invernadero directo e indirecto, ya que controla los tiempos de vida de otras especies (IPCC, 2007). Puede causar daños en los seres vivos, vegetales y materiales (Bates, 1989; Jacob, 2000).

El ozono puede irritar e inflamar las vías respiratorias a niveles relativamente bajos, sobre todo durante la realización de la actividad física y agravar enfermedades crónicas como el asma y la bronquitis (Lippmann, 1991; OMS, 2005). Estudios médicos han demostrado que daña los tejidos pulmonares y que la recuperación completa tiene lugar varios días después de que la exposición al ozono haya cesado (USEPA, 2007a).

El ozono puede provocar lesiones en las hojas de las plantas y reducir su crecimiento. Aunque las plantas responden a largo plazo y de forma acumulativa a las exposiciones de ozono, son más sensibles que los seres humanos a concentraciones elevadas de ozono (OMS, 2005).

La principal reacción química mediante la que se forma ozono en la troposfera es la fotólisis de NO_2 , que irradiado por la luz solar produce átomos de oxígeno y NO . Los átomos de oxígeno se combinan rápidamente con oxígeno molecular y una tercera molécula M (normalmente N_2 o O_2) que absorbe el exceso de energía vibracional, para dar ozono. La reacción que completa el estado fotoestacionario es la reacción entre el ozono y el NO para regenerar el NO_2 :



Si no existiesen otras sustancias que convirtiesen el NO a NO_2 se formarían cantidades de ozono relativamente pequeñas; del orden a las presentes en atmósferas limpias, entre 20 y 80 ppb (Seinfeld, 1986). No obstante, en presencia de COV ocurren reacciones que producen radicales muy reactivos capaces de oxidar el NO a NO_2 sin consumir ozono; lo que provoca que el ozono se acumule en la atmósfera. Por tanto, los COV suponen una vía adicional de conversión de NO a NO_2 , como se puede apreciar en el esquema representado en la figura 2.1:

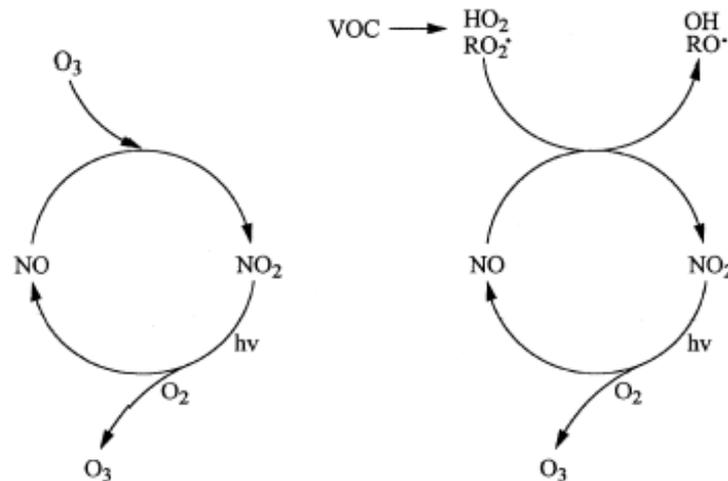


Figura 2.1: Esquemas de conversión de NO a NO₂ y formación de ozono: en ausencia de COV (izquierda) y en presencia de COV (derecha), (Atkinson, 2000).

Los procesos fotoquímicos descritos se inician por la radiación solar, momentos después de la salida del sol cuando comienzan a generarse radicales hidroxilo (OH[•]) que durante las horas de luz dominan la química tanto en atmósferas limpias como en contaminadas (Rohrer y Barresheim, 2006). Los radicales hidroxilo son consumidos por los COV, para dar lugar a productos de oxidación fáciles de eliminar mediante deposición seca o húmeda (Lelieveld et al., 2004; Azimi et al., 2005) y ozono. Durante la noche, los COV apenas se consumen, pero suelen mantenerse a concentraciones relativamente elevadas, debido a que las condiciones atmosféricas nocturnas dificultan la dispersión.

Algunos estudios evidencian cierta estabilización en los niveles de ozono en Europa (Krzyscin et al., 2007), pero deben diseñarse estrategias para el control de su formación. Además, antes de aplicar cualquier estrategia, es necesario llevar a cabo medidas de sus principales precursores, COV y NO_x (Navazo et al., 2003a), así como de ozono, para estudiar su transporte a escala regional (Alonso et al., 2000; Gangoiti et al., 2002; Millán et al., 2000).

La modelización puede servir de gran ayuda para entender el impacto y transporte de los COV en la química troposférica global (Poisson et al., 2000).

- Estrategias de control de *smog* fotoquímico

Tradicionalmente, la reducción de los niveles de ozono durante episodios de *smog* fotoquímico se ha llevado a cabo mediante el control de precursores: NO_x y COV totales, sin especiación (USEPA, 1999a). La efectividad de estas estrategias de control es fuertemente dependiente de la relación de concentración entre NO_x y COV, ya que determina qué especie domina el proceso de formación de ozono. En la figura 2.2 se puede observar que la formación de ozono es un proceso no lineal en relación a los NO_x y COV. (Stein et al., 2005).

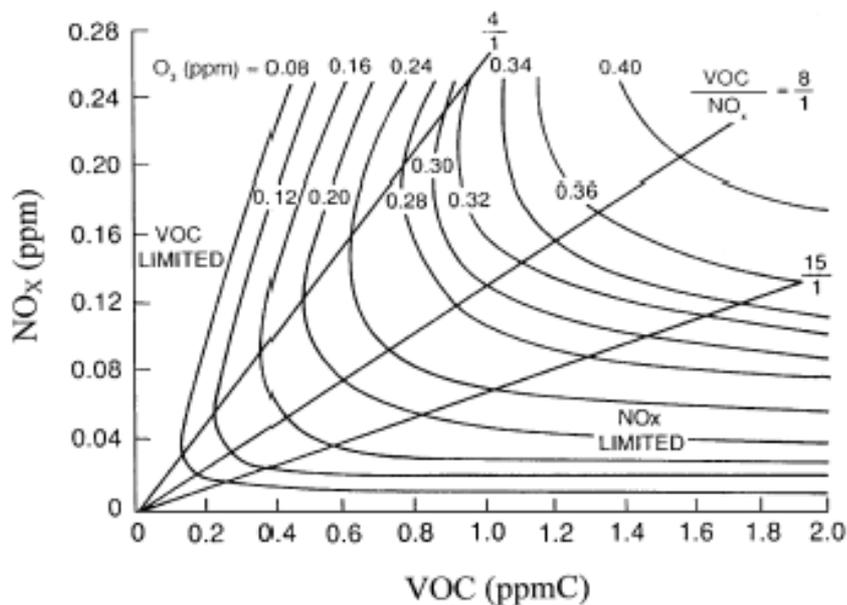


Figura 2.2. Concentraciones de ozono generadas a partir de diferentes niveles de concentración de COV totales y NO_x (Jenkin y Clemisthaw, 2000)

Si el cociente $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$ es bajo, el proceso de formación de ozono está limitado por la disponibilidad de COV, por lo que la reducción de emisiones de COV resulta eficiente en el control de la formación de ozono. En el caso contrario, un cociente $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$ elevado, la formación de ozono está limitada por la disponibilidad de NO_x y la reducción de las emisiones de COV no es efectiva. En valores intermedios, serán efectivos tanto del control de la concentración de COV como la de NO_x (Blanchard y Fairley, 2001).

En los alrededores de las áreas urbanas la formación de ozono suele estar limitada por los NO_x (Lewis et al., 2000; So y Wang, 2004), así como en zonas rurales, donde la emisión de COV biogénicos es considerable y no existen fuentes directas de NO_x (Sillman, 1999; North Carolina State University, 2006).

En un penacho recién emitido por un proceso de combustión, la formación de ozono suele estar limitada por los COV; ya que su emisión es muy baja en comparación con las de NO_x . Por tanto, las estrategias de control de formación de ozono dependen de la especie limitante del proceso, lo que ayuda a implantar estrategias de control eficaces en cada zona y época del año (Jacob et al., 1995).

- **Escalas de reactividad**

La contribución relativa de cada COV individual a la formación de ozono es muy variable, debido a que las diferencias en reactividad y estructura determinan el mecanismo de reacción (Derwent et al., 2007a). Por esta razón, se han desarrollado varias escalas de reactividad, según la capacidad de cada COV para formar ozono a partir de una cantidad determinada de NO_x en unas condiciones dadas. Los cuatro métodos más utilizados para elaborar escalas de reactividad son: los estudios en cámaras de smog, los coeficientes de reacción de COV con radicales hidroxilo, los modelos de simulación de calidad de aire y los mecanismos químicos detallados.

Los estudios en **cámaras de smog** simulan las condiciones de la atmósfera, con determinadas concentraciones de cada COV individual, NO_x , otros contaminantes, radiación y temperatura (Carter et al., 1995). El inconveniente es que las cámaras de smog no reproducen exactamente las condiciones reales de la atmósfera (Carter, 1995). Se utilizan para determinar la actividad fotoquímica de los COV y los productos secundarios a los que dan lugar; para finalmente obtener escalas de reactividad (Huess y Glasson, 1968; Dimitriades y Joshi, 1977).

Las **escalas de reactividad** basadas en constantes de velocidad del ataque de radicales hidroxilo a los COV, son sencillas de elaborar. El uso de este tipo de escalas está limitado, ya que ignoran algunos aspectos importantes de las reacciones complejas que ocurren en las mezclas de COV y NO_x , como la formación de otros radicales después del ataque de radicales hidroxilo a los COV (Carter y Atkinson, 1987, Karl et al., 2001).

Las escalas de reactividad son muy útiles para la predicción de los tiempos de vida troposféricos de los COV, ya que la principal vía de eliminación de los COV es su reacción con los radicales hidroxilo. En la figura 2.3, se muestra la reactividad de los COV por familias. Se observa que cuanto mayor es el número de átomos de carbono mayor es la reactividad, ya que existe un mayor número de enlaces carbono-hidrógeno para que ocurra la abstracción mediante radicales hidroxilo (Jacob, 1999; Atkinson et al., 2008a).

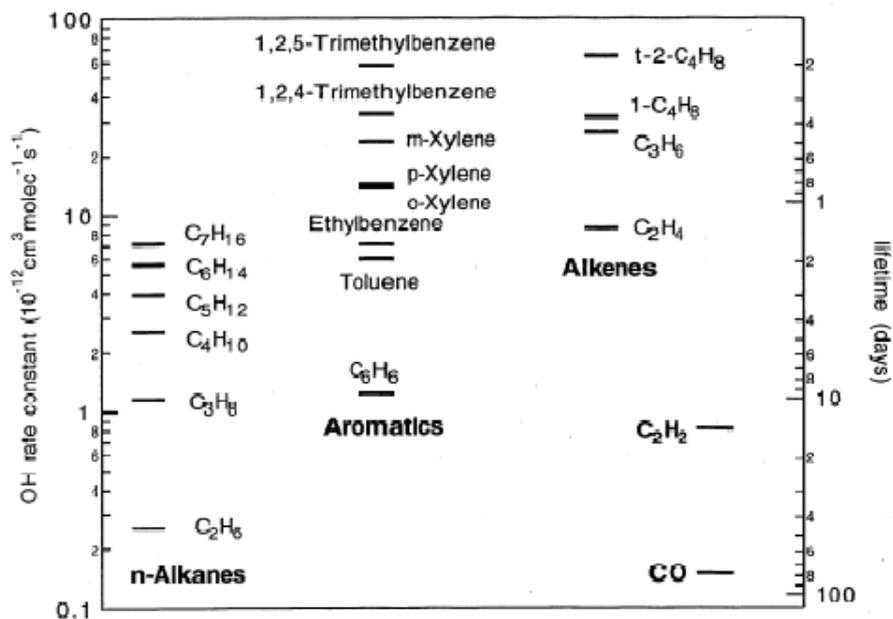


Figura 2.3. Constantes de velocidad con radicales hidroxilo (izquierda) y tiempos de vida troposféricos aproximados para los COV menos reactivos (derecha). El CO se incluye para comparación. (Parrish et al., 1998).

Los **modelos de simulación de calidad del aire** utilizan los mecanismos de reacción desarrollados a partir de los estudios en cámaras de *smog*, simulando los incrementos en la formación de ozono resultantes de la adición de COV en un área urbana, en condiciones en las que la disponibilidad de COV limite el

proceso (Carter y Atkinson, 1989). Así, se estiman los moles de ozono formado por mol de carbono de cada especie individual que se adiciona (Carter, 1994). Este método se ha extendido considerablemente y es la base de la aceptada escala MIR (*Maximum Incremental Reactivity*), en la que se describen los mecanismos de de todas las reacciones fotoquímicas en detalle (Carter, 2007).

Derwent y Jenkin (1991) utilizaron el mecanismo químico detallado *Master Chemical Mechanism (MCM)* en un modelo fotoquímico de trayectoria, para estimar el incremento de ozono producido al adicionar masas cada vez mayores de cada COV individual. Así, se definió por primera vez el concepto de Potencial de Creación de Ozono Fotoquímico (*Photochemical Ozone Creation Potential, POCP*), para determinar la contribución de cada COV individual a la formación de ozono troposférico. Se define como el cociente entre incremento observado en el ozono formado debido a un COV determinado y al eteno, que se toma como referencia y al que se le asigna un valor de POCP de 100 (Derwent et al., 1996 y 1998).

$$\text{POCP} = \frac{\Delta\text{O}_3, \text{COV}}{\Delta\text{O}_3, \text{eteno}} * 100$$

La principal limitación de la aplicación de este tipo de modelos es la complejidad de las reacciones que tienen lugar. Además, debería tenerse en cuenta la química heterogénea, ya que aunque no hay evidencia de pérdidas significativas de ozono en la superficie de los aerosoles, otras especies que participan activamente en la química del ozono (radicales peroxilo, hidroperoxilo, peroxiacetilo, NO_x, etc.) se ven afectadas por este tipo de procesos (Jacob, 2000).

Aunque existe controversia sobre qué escala puede resultar más adecuada, todas requieren para su aplicación el conocimiento de las concentraciones de COV individuales y su evolución espacial y temporal a lo largo de las horas diurnas; de ahí la importancia de la determinación sistemática e individualizada de COV.

En la tabla 2.1 se muestran los valores de reactividad de varios COV basados en las escalas MIR (Carter, 2007) y PCOP (Derwent et al., 2007a), así como las constantes de reacción a 298 K para las reacciones de hidrocarburos individuales (Atkinson y Arey, 2003) y compuestos clorados (Atkinson et al., 2008b) con radicales $\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3\cdot$ y O_3 .

Tabla 2.1. Reactividad de varios COV.

Compuesto	Reactividad		k (298 K), ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		
	MIR (g O_3 /g COV)	PCOP	$\cdot\text{OH}$	O_3	$\text{NO}_3\cdot$
Alcanos lineales					
metano	0.014		$6.40 \cdot 10^9$		$<1 \cdot 10^{-18}$
etano ^{1,2}	0.26	8	$2.48 \cdot 10^{11}$		$<1 \cdot 10^{-17}$
propano ^{1,2}	0.46	14	$1.09 \cdot 10^{12}$		$<7 \cdot 10^{-17}$
n-butano ^{1,2}	1.08	31	$2.36 \cdot 10^{12}$		$4.59 \cdot 10^{-17}$
n-pentano ^{1,2}	1.21	40	$3.80 \cdot 10^{12}$		$8.70 \cdot 10^{-17}$
n-hexano ^{1,2}	1.13	40	$5.20 \cdot 10^{12}$	$<1 \cdot 10^{11}$	$1.10 \cdot 10^{-16}$
n-heptano ^{1,2}	0.97	35	$6.76 \cdot 10^{12}$		$1.50 \cdot 10^{-16}$
n-octano ^{1,2}	0.80	34	$8.11 \cdot 10^{12}$		$1.90 \cdot 10^{-16}$
n-nonano ²	0.68	34	$9.70 \cdot 10^{12}$		$2.3 \cdot 10^{-16}$
n-decano ²	0.59	36	$11.0 \cdot 10^{12}$		$2.8 \cdot 10^{-16}$
n-undecano ²	0.52	36	$12.3 \cdot 10^{12}$		
Alcanos ramificados					
2-metilpropano ^{1,2}	1.18	28	$2.12 \cdot 10^{12}$		$1.06 \cdot 10^{-16}$
2-metilbutano ^{1,2}	1.35	34	$3.60 \cdot 10^{12}$		$1.62 \cdot 10^{-16}$
2,2-dimetilbutano ²	1.11	22	$2.23 \cdot 10^{12}$		
2,3-dimetilbutano ²	0.90	50	$5.78 \cdot 10^{12}$		$4.40 \cdot 10^{-16}$
2-metilpentano ^{1,2}	1.40	41	$5.20 \cdot 10^{12}$		$1.80 \cdot 10^{-16}$
3-metilpentano ²	1.69	43	$5.20 \cdot 10^{12}$		$2.20 \cdot 10^{-16}$
2,2-dimetilpentano	1.04				
2,4-dimetilpentano ²	1.46		$4.77 \cdot 10^{12}$		$1.50 \cdot 10^{-16}$
2,2,3-trimetilbutano	1.05		$3.81 \cdot 10^{12}$		$2.40 \cdot 10^{-16}$
3,3-dimetilpentano	1.12		$4.80 \cdot 10^{12}$		
2-metilhexano ²	1.09	32	$4.80 \cdot 10^{12}$		
2,3-dimetilpentano ²	1.25				
3-metilhexano ²	1.50	42			
3-etilpentano	1.78				
2,2,4-trimetilpentano ^{1,2}	1.20		$3.34 \cdot 10^{12}$		$9.00 \cdot 10^{-16}$
2,2-dimetilhexano	0.94				
2,5-dimetilhexano	1.34			$<1 \cdot 10^{11}$	
2,3,4-trimetilpentano ²	0.95		$6.60 \cdot 10^{12}$		
2,3-dimetilhexano	1.09				
2-metilheptano ²	0.97	34			
4-metilheptano	1.14				
3-metilheptano ²	1.12	37			
3,5-dimetilheptano	1.42				
2,3-dimetilheptano	0.98				
3,4-dimetilheptano	1.13				
2-metiloctano	0.73	34			
3-metiloctano	0.88	34			
3,3-dietilpentano	1.12				
2,2-dimetiloctano	0.76				
3,3-dimetiloctano	1.00				
2,3-dimetiloctano	0.76				
2-metilnonano	0.63	35			
3-metilnonano	0.66	39			

Compuesto	Reactividad		k (298 K), (cm ³ ·molecula ⁻¹ ·s ⁻¹)		
	MIR (g O ₃ /g COV)	PCOP	·OH	O ₃	NO ₃ ·
Alquenos lineales					
eteno ^{1,2}	8.88	100	8.52·10 ¹²	1.59·10 ¹⁶	2.05·10 ⁻¹⁶
propeno ^{1,2}	11.57	117	2.63·10 ¹³	1.01·10 ¹⁷	9.49·10 ⁻¹⁵
trans-2-buteno ^{1,2}	15.20	116	6.40·10 ¹³	1.90·10 ¹⁸	3.90·10 ⁻¹³
1-buteno ^{1,2}	9.57	104	31.4·10 ¹³	9.64·10 ¹⁶	1.35·10 ⁻¹⁴
cis-2-buteno ^{1,2}	14.26	113	5.64·10 ¹³	1.25·10 ¹⁸	3.52·10 ⁻¹³
1,3-butadieno ²	12.45	89	6.60·10 ¹³	6.30·10 ¹⁶	1.00·10 ⁻¹³
1-penteno ^{1,2}	7.07	95	3.14·10 ¹³	1.06·10 ¹⁷	1.50·10 ⁻¹⁴
trans-2-penteno ^{1,2}	10.47	111	6.70·10 ¹³	1.60·10 ¹⁸	
cis-2penteno ^{1,2}	10.28	109	6.50·10 ¹³	1.30·10 ¹⁸	
1-hexeno	5.35	88	3.70·10 ¹³	1.13·10 ¹⁷	1.80·10 ⁻¹⁴
1-hepteno	4.29		4.00·10 ¹³	1.20·10 ¹⁷	2.00·10 ⁻¹⁴
Alquenos ramificados					
2-metil,1-buteno	6.31	75	6.10·10 ¹³	1.40·10 ¹⁷	
3-metil,1-buteno	6.85	73	3.81·10 ¹³	0.95·10 ¹⁶ , a	
2-metil,2-buteno	14.20	82	8.69·10 ¹³	40.3·10 ¹⁸	9.37·10 ⁻¹²
isopreno ^{1,2}	10.48	114	1.00·10 ¹⁴	1.27·10 ¹⁷	
Alquino					
acetileno ^{1,2}	0.95	7	-		
Cicloalcanos					
ciclopentano ²	2.24		4.97·10 ¹²		
metilciclopentano ²	2.05	49			
ciclohexano ²	1.14	28	6.97·10 ¹²		1.40·10 ⁻¹⁶
metilciclohexano ²	1.56	65	9.64·10 ¹²	<1·10 ¹¹	
1,4-dimetilciclohexano(cis)	1.48				
1,4-dimetilciclohexano(trans)	1.48				
1,2-dimetilciclohexano(cis)	1.27				
etilciclohexano	1.35	63			
Aromáticos					
benceno ^{1,2}	0.69	10	1.22·10 ¹²		<3.00·10 ⁻¹⁷
tolueno ^{1,2}	3.93	44	5.63·10 ¹²		7.00·10 ⁻¹⁷
etilbenceno ^{1,2}	2.96	46	7.00·10 ¹³		<6.00·10 ⁻¹⁶
m-xileno ^{1,2}	9.73	86	13.6·10 ¹³		2.60·10 ⁻¹⁶
p-xileno ^{1,2}	5.78	72	2.31·10 ¹³		5.00·10 ⁻¹⁶
o-xileno ^{1,2}	7.58	78	1.43·10 ¹³		4.10·10 ⁻¹⁶
i-propilbenceno ²	2.45	32	6.30·10 ¹²		
n-propilbenceno ²	1.96	38	5.80·10 ¹²	<1·10 ¹⁴	
m-etiltolueno ²	7.39	78	1.86·10 ¹³		
p-etiltolueno ²	4.39	63	1.18·10 ¹³		
1,3,5-trimetilbenceno ^{1,2}	11.75	107	5.67·10 ¹³		8.80·10 ⁻¹⁶
o-etiltolueno ²	5.54	73	1.19·10 ¹³		8.60·10 ⁻¹⁶
1,2,4-trimetilbenceno ^{1,2}	8.83	110	3.25·10 ¹³		1.80·10 ⁻¹⁵
1,2,3-trimetilbenceno ^{1,2}	11.94	105	3.27·10 ¹³		1.90·10 ⁻¹⁵
m-dietilbenceno ²	7.08				
p-dietilbenceno ²	4.39				
estireno ²	1.66	5	5.80·10 ¹³	1.70·10 ¹⁷	1.50·10 ⁻¹²
naftaleno	3.28		2.30·10 ¹³	<2.00·10 ¹⁵	
Clorados					
tetracloruro de carbono	0.00		< 5.0·10 ⁻¹⁶ , b		
tricloroetileno	0.08	29	2.0·10 ⁻¹² , b	< 5.0·10 ⁻²⁰ , b	3.5·10 ⁻¹⁶ , b
tetracloroetileno	0.03	1	1.6·10 ⁻¹³ , b	< 10·10 ⁻²¹ , b	< 10·10 ⁻¹⁶ , b
Monoterpenos					
α-pineno	4.49	68	5.23·10 ¹³	8.40·10 ¹⁷	6.16·10 ⁻¹²
β-pineno	3.43	33	7.43·10 ¹³	1.50·10 ¹⁷	2.51·10 ⁻¹²
canfeno			5.30·10 ¹³	9.00·10 ¹⁵ , b	6.60·10 ⁻¹³
limoneno	4.50		1.64·10 ¹³	2.10·10 ¹⁸	1.22·10 ⁻¹¹
3-careno	3.18		8.80·10 ¹³	3.70·10 ¹⁷	9.10·10 ⁻¹³

¹ COV cuya medida es recomendada mediante la Directiva 2008/50/CE

² COV medidos en las PAMS de la USEPA

a: 293 K; b: 296 K

Aunque estas escalas de reactividad se elaboren de diferente manera, todas coinciden en que los alquenos tienen el mayor potencial de creación de ozono, seguidos de los compuestos aromáticos, los cicloalcanos, alcanos y, por último, los compuestos clorados. Excepto el metano, los alcanos reaccionan más rápidamente con los radicales hidroxilo que con el ozono. Los compuestos aromáticos, monoterpenos y sobre todo, los alquenos, muestran constantes de reacción mayores con ozono que con el radical hidroxilo. Por otro lado, los valores de las constantes de reacción de los COV respecto a los radicales nitrato muestran valores muy bajos en relación a las reacciones con radicales hidroxilo y ozono.

Recientemente, se ha determinado el POCP para distintas fuentes de COV, con el objetivo de controlar no sólo aquellas fuentes que más emiten, sino aquellas que tienen mayor capacidad de formación de ozono troposférico (Derwent et al., 2007a). Se ha propuesto una estrategia de reducción en la producción de ozono basada en la diferente reactividad de los COV, mediante la sustitución de los compuestos aromáticos en los disolventes por otros compuestos menos reactivos (Derwent et al., 2007b). No obstante, no se tienen en cuenta otros efectos secundarios que pueden tener estos compuestos, como la formación de aerosoles y la toxicidad.

Otra estrategia propuesta es el uso de gas licuado de petróleo como combustible en vehículos. Aunque las emisiones son mayores en cantidad respecto a los vehículos que emplean gasolina como combustible, su potencial de formación de ozono es menor (Chang et al., 2001).

Con el fin de reducir las emisiones de COV, Actualmente, la volatilidad de los combustibles en Europa está regulada mediante la Directiva 2003/17/CE, según las características climáticas de cada país miembro y la época de año. Para disminuir las pérdidas por evaporación, se reduce la presión de vapor de la gasolina durante los meses de verano y para reducir las emisiones se reduce el contenido en oxígeno, alquenos, aromáticos, benceno y sulfuros. Estas medidas, no solo suponen una disminución en las emisiones de CO, COV y

NO_x, sino que también se reduce la reactividad de los COV emitidos (Winebrake y Deaton, 1999; Kirchstetter et al., 1999a y 1999b).

Para la gestión de algunos contaminantes de origen fotoquímico, la directiva 2008/50/CE recomienda la medida especiada de 30 COV precursores de ozono (señalados en la tabla 2.1) y la medida de hidrocarburos totales no metánicos. En EEUU, el programa EMAP (*Environmental Monitoring and Assessment Program*) de la USEPA tiene como objetivo utilizar los datos experimentales, para evaluar las condiciones ecológicas actuales y pronosticar los riesgos futuros en los recursos naturales. En concreto, las *Photochemical Assessment Monitoring Stations*, PAMS, miden un total de 55 COV precursores de ozono que se han señalado en la tabla 2.1 (USEPA, 1996).

La recomendación europea y el programa PAMS presentan limitaciones respecto algunos alquenos importantes como precursores de ozono (1-hexeno, 1-heptano y los metilbutanos) y monoterpenos. Por otro lado, la medida estadounidense no incluye el 1,3-butadieno y la recomendación europea tampoco incluye varios compuestos aromáticos de elevada reactividad e importante potencial de formación de ozono: o-, m- y p-etiltolueno y m- y p-dietilbenceno.

Por último, los COV clorados son compuestos que no son importantes como precursores de ozono, ya que son muy poco reactivos y persistentes; pero pueden dañar la capa de ozono (Atkinson et al. 2008b). El tetracloruro de carbono, por ejemplo, es un compuesto que daña la capa de ozono estratosférico por tener un tiempo de vida muy elevado: 26 años (WMO, 2003). Por este motivo, mediante el protocolo de Montreal (1987) se prohibió su uso para finales de 1995 en países desarrollados y en 2010 en países en vía de desarrollo (Ozone Secretariat. United Nations Environment Programme, 2006).

2.2.2. LOS COV: EFECTOS EN LA SALUD

Los efectos adversos de los COV en la salud humana son muy diferentes en función de cada especie, por lo que es importante realizar una medida especiada para identificar y cuantificar el riesgo que supone su presencia en el aire ambiente. Para ello, se requiere llevar a cabo las siguientes etapas: identificación del riesgo, evaluación de la dosis-respuesta, evaluación a la exposición y, por último, la caracterización del riesgo, que integra las tres etapas anteriores (Möller et al., 1994).

La **identificación del riesgo** consiste en establecer el tipo de lesión o enfermedad producida tras la exposición a una sustancia determinada. Aunque muchas enfermedades dependen de agentes hereditarios, por ejemplo entre el 5 y 10% de los cánceres (Boeglin et al., 2006), hay que tener en cuenta el daño que ocasionan en los genes factores ambientales como las sustancias químicas o la radiación solar.

Muchos COV son considerados tóxicos, mutagénicos, cancerígenos y/o causantes de otras enfermedades crónicas como asma (OMS, 2000). Existen numerosos estudios científicos para identificar el riesgo potencial que puede suponer la exposición a COV. Varios estudios epidemiológicos evidencian la relación del asma con la exposición a algunos contaminantes tóxicos presentes en el aire ambiente entre los que se encuentran varios COV (Delfino, 2002). Sin embargo, otros estudios no han encontrado ninguna correlación entre la contaminación atmosférica y enfermedades como el cáncer infantil, utilizando para ello varios trazadores entre los que se encuentra el benceno (Rasschou-Nielsen et al., 2001). Por tanto, los resultados son contradictorios.

La **evaluación de la dosis-respuesta** implica la descripción de la relación cuantitativa entre la exposición a una sustancia y el grado de la lesión, intoxicación y/o enfermedad que ocurren como consecuencia, para conocer si se produce un incremento en el riesgo con el aumento de concentración. Por ejemplo, bajos niveles de concentración de tolueno, pueden causar problemas

asmáticos y respiratorios; mientras que niveles más altos pueden llegar a ser narcóticos o incluso derivar en un fallo neurofuncional (Jones, 1999).

Tam y Neumann (2004) estudiaron si alguno de los 188 contaminantes peligrosos del aire: *HAP, Hazardous Air Pollutants* (USEPA, 2006a) entre los que se encuentran 97 COV, excedían los umbrales considerados perjudiciales para la salud. Concluyeron que 8 de ellos contribuyen en un 80% del incremento del riesgo de contraer cáncer por inhalación, entre los que se encuentran dos COV: el benceno y el tetracloruro de carbono. Los niveles de concentración en los que algunos de estos compuestos se encuentran en el aire, frecuentemente son del orden de magnitud de los límites de detección de los equipos de medida, lo que dificulta la evaluación dosis-respuesta.

La **evaluación a la exposición** consiste en describir la naturaleza y tamaño de la población expuesta a una sustancia, así como la magnitud y la duración de la exposición. Se puede calcular como el producto de la concentración media de una sustancia por la duración de su exposición. No obstante, las concentraciones son muy variables en función del lugar, por lo que se deben tener en cuenta tanto espacios exteriores como interiores (Kuo et al., 2000; Wallace et al., 2001; Lai et al., 2004a). Además, los seres humanos pasan gran parte del tiempo en ambientes interiores, sobre todo en países desarrollados, por lo que es importante la evaluación de la calidad del aire en dichos ambientes (Brown, 2000).

Son varios los estudios en los que se ha comprobado que las concentraciones de COV en aire interior son habitualmente mayores que en el exterior (Edwards et al., 2001b; Fisher, 2000; Ohura et al., 2006; Schneider et al., 2001). Sin embargo, Kim et al. (2001) evidenciaron que las concentraciones interiores no siempre superan las exteriores, ya que existe una demora en el tiempo en el que se produce el máximo de concentración en el interior respecto del ambiente exterior. Otros factores que pueden afectar a las concentraciones de COV en interior son el grado de ventilación y la existencia de fuentes interiores como el humo del tabaco, utilización de productos de limpieza, emisiones derivadas de la preparación de alimentos, calefacciones, aparatos de aire

acondicionado, residuos de barniz o pintura etc. (Barro et al., 2009; Jia et al., 2008a), ordenadores, fotocopiadoras e impresoras (Destailats et al., 2008); así como la época del año, ya que en verano el aumento de temperatura provoca una mayores emisiones de COV por evaporación (Stocco et al., 2008).

Para evaluar la exposición se pueden utilizar diferentes herramientas: monitores personales (Edwards et al., 2001a; Tovalin-Ahumada y Whitehead, 2007), dosímetros pasivos (Sexton et al., 2004), modelos de exposición (Rappaport y Kupper, 2004), o la monitorización biológica. Aunque esta última técnica requiere medios más costosos que las anteriores, se evalúan la exposición y el riesgo que tienen los agentes tóxicos y sus metabolitos en los tejidos, secreciones, excreciones o combinaciones de las mismas. Además, se tiene en cuenta la toxicocinética o la manera en la que se absorbe el contaminante en el cuerpo humano, su distribución y eliminación, mediante un metabolito o excreción (Heinrich-Ramm et al., 2000).

Para calcular la exposición hay que estimar la cantidad de contaminante inhalada por cada persona (Guo et al., 2004a). Debe conocerse la concentración de cada compuesto, la duración total a la exposición o frecuencia con la que el individuo se expone al contaminante y la tasa de inhalación de cada persona, que varía con la edad y con el peso corporal. Además, hay que tener en cuenta que aunque las concentraciones a las que está expuesto un ser humano en un momento puntual puedan ser inofensivas, la exposición a largo plazo puede tener efectos adversos (Son et al., 2003).

Mediante la **caracterización del riesgo** se determina la probabilidad que tienen los seres humanos de sufrir efectos asociados a la toxicidad de cierta sustancia, mediante la integración de las tres etapas anteriores. Normalmente, se distingue entre las sustancias que son cancerígenas y las que no lo son (USEPA, 2005; Strum et al., 2006). Para las sustancias cancerígenas se evalúa el incremento del riesgo de padecer cáncer durante la exposición a lo largo de la vida, expresada como la probabilidad de padecer cáncer después una exposición continua durante 70 años. Para aquellas sustancias no cancerígenas se comparan los niveles de exposición para los que no se

observan efectos adversos (NOAEL, *No Observed Adverse Effect Level*), la dosis diaria admisible (ADI, *Acceptable Daily Intake*) o la concentración de referencia o la concentración a la que la población humana puede estar expuesta sin que se detecten efectos adversos a lo largo de una vida (RfC, *Reference Concentration*), (Herber et al., 2001). De cualquier manera, resulta difícil evaluar si un compuesto es cancerígeno, ya que en la gran parte de los casos los ensayos son realizados con animales y no es posible extrapolar directamente los resultados a los seres humanos (Gamo et al., 2003).

- **Estrategias de control del riesgo de exposición de COV**

La Guía sobre calidad del aire para Europa de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2000), tiene como objetivo la protección de la salud pública de los efectos adversos de la contaminación del aire y la reducción de los contaminantes peligrosos para la salud y el bienestar. En la guía, se seleccionan varios contaminantes para los que se revisa su riesgo para la salud, entre los que se encuentran el ozono y los COV y COSV de la tabla 2.2:

Tabla 2.2. COV que presentan riesgo para la salud según la OMS (2000)

1,2-dicloroetano	diclorometano
1,3-butadieno	disulfuro de carbono
acrilonitrilo	estireno
benceno	formaldehído
*bifenilos policlorados	tetracloroetileno
cloruro de vinilo	tolueno
*dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados	tricloroetileno
*hidrocarburos aromáticos policíclicos	

*Compuestos repartidos en fase gaseosa y particulada

Algunos de estos compuestos, tienen límites de calidad de aire establecidos para toda la Unión Europea y su medida está actualmente regulada mediante la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa y la Directiva 2002/3/CE relativa al ozono en aire ambiente, entre otras. La disponibilidad de datos de concentración ambiente de dichos contaminantes atmosféricos es, por tanto, esencial para evaluar el riesgo (Europa: El portal de la Unión Europea, 2003).

La Agencia Europea de Medio Ambiente, EEA, ha propuesto una estrategia sobre medio ambiente y salud, para conocer los efectos de la exposición a contaminantes presentes en el medio ambiente. Para ello, se hace un estudio de las amenazas para la salud, sobre todo para grupos susceptibles, como los niños. Así, se pretende prevenir nuevas amenazas y reducir las enfermedades relacionadas con factores medioambientales (EEA, 2003).

La perspectiva estadounidense tiene en cuenta los efectos complejos de la combinación de diferentes contaminantes. El objetivo general de la Estrategia Integrada de Tóxicos del Aire Urbano, es la protección de la salud pública y del medio ambiente, enfocada particularmente a áreas urbanas donde la concentración de los compuestos que pueden ser tóxicos es elevada y existe una mayor densidad de población (USEPA, 1999a).

Esta estrategia evalúa los riesgos asociados con todos los tipos de fuentes para cada contaminante, para mediante la integración de todas las actividades, valorar el riesgo a la exposición de cada tóxico individual. Es decir, se basa en la reducción de los efectos adversos que provocan en la salud los compuestos presentes en el aire urbano, tanto si están relacionados con el cáncer o no. Por este motivo, se evalúan los efectos adversos derivados de la exposición de los 188 contaminantes peligrosos del aire, 97 de los cuales son COV (*Clean Air Act*; USEPA, 2006b) y se clasifican por sus propiedades cancerígenas según el Sistema Integrado de Información del Riesgo, IRIS (USEPA, 2005) en los 5 grupos recogidos en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Clasificación de las sustancias según sus propiedades cancerígenas (USEPA, 2009c)

Grupo A:	Cancerígeno para humanos
Grupo B1:	Cancerígeno probable para humanos, basado en evidencia limitada de que es cancerígeno para humanos.
Grupo B2:	Cancerígeno probable para humanos, basado en evidencia limitada de que es cancerígeno para animales.
Grupo C:	Evidencia de que es posible que sea cancerígeno para humanos
Grupo D:	No hay suficiente información para clasificarlo como cancerígeno para humanos
Grupo E:	No es probable que sea cancerígeno para humanos

La Agencia Internacional para la investigación del cáncer asociada a la OMS, realiza una revisión de agentes según sus propiedades cancerígenas y los clasifica en diferentes grupos de manera similar a la USEPA, según la tabla 2.4 (IARC, 2008).

Tabla 2.4. Clasificación de las sustancias según sus propiedades cancerígenas (IARC, 2009)

Grupo 1:	Cancerígeno para humanos
Grupo 2A:	Probable cancerígeno para humanos
Grupo 2B:	Posible cancerígeno para humanos
Grupo 3:	No clasificable como cancerígeno para humanos
Grupo 4:	Probable no cancerígeno para humanos

Una vez definidas las propiedades cancerígenas de los 188 compuestos peligrosos del aire, se seleccionan los 33 tóxicos del aire que suponen una mayor amenaza para la salud pública en las zonas urbanas, para los que se regulan las fuentes mayoritarias. Además de metales pesados y sus compuestos, bifenilos policlorados y materia orgánica policíclica, la lista incluye los COV y COSV que se presentan en la tabla 2.5:

Tabla 2.5. COV que se encuentran entre los 33 compuestos tóxicos del aire de la USEPA (1999a)

1,1,2,2-tetracloroetano	dibromuro de etileno
1,2-dicloroetano	diclorometano
1,2-dicloropropano	*dioxinas
1,3-butadieno	formaldehído
1,3-dicloropropeno	hidracina
acetaldehído	*material orgánica policíclica
acrilonitrilo	óxido de etileno
acroleína	quinolina
benceno	tetracloroetileno
*bifenilos policlorados	tetracloruro de carbono
cloroformo	tricloroetileno
cloruro de vinilo	

*Compuestos repartidos en fase gaseosa y particulada

En la tabla 2.6 se presenta un resumen de las propiedades como tóxicos y cancerígenos de COV y COSV seleccionados por estar incluidos en La Guía sobre calidad del aire para Europa de la OMS o en la base de datos IRIS de la USEPA.

Tabla 2.6. Resumen de las propiedades respecto a la toxicidad de algunos COV y clasificación según sus propiedades cancerígenas

Compuesto	Efectos adversos en la salud debidos a la inhalación	Propiedades cancerígenas	
		(USEPA, 2009c)	(IARC, 2009)
acrilonitrilo ²	Cancerígeno para animales. La evidencia de que sea cancerígeno para humanos está limitada. Riesgo de padecer cáncer (exposición a 1 µg/m ³ a lo largo de la vida): 2·10 ⁻⁵ (OMS, 2000)	B1	3
benceno ^{1,2}	Cancerígeno, hematotóxico y genotóxico. Riesgo de padecer cáncer (exposición a 0.17 µg/m ³ a lo largo de la vida): 1·10 ⁻⁶	A	1
*bifenilos policlorados ²	Probable cancerígeno para humanos (OMS, 2000)	B2	2A
1,3-butadieno ^{1,2}	Irritación y efectos adversos en el sistema nervioso central. (OMS, 2000).	A	1
disulfuro de carbono	Efectos adversos en el sistema vascular y en el sistema nervioso central y periférico. Límite de exposición (24 horas): 100 µg/m ³ (OMS, 2000).	-	-
ciclohexano	En animales, causa reducción del peso de las generaciones sucesivas (USEPA, 2009c, IRIS, 2003)	-	-
cloruro de vinilo ²	Cancerígeno para humanos Riesgo de padecer cáncer (exposición a 1 µg/m ³ a lo largo de la vida): 1·10 ⁻⁶ (OMS, 2000)	A	1
*dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados ²	Dibenzo-p-dioxinas (excepto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina)	B2	3
	2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina	-	1
	Dibenzofuranos policlorados	D	3
1,2-dicloroetano	Cancerígeno para animales. Efectos adversos en el sistema nervioso central en humanos (OMS, 2000).	-	2B
diclorometano (cloruro de metileno)	Afecta al sistema nervioso central. No existe evidencia de que sea cancerígeno. Límite de exposición (24 horas): 3 mg/m ³ (OMS, 2000).	-	2B
estireno	Genotóxico. Causa efectos adversos en el sistema nervioso central (reducción de la agudeza visual y verbal). No hay resultados concluyentes de que sea cancerígeno para humanos. Límite de exposición (30 min): 70 µg/m ³ (OMS, 2000)	B2	2B
etilbenceno ¹	Tóxico para el desarrollo (IRIS, 1991)	-	2B
formaldehído ^{1,2}	Causa irritación de la garganta, nariz y ojos. Límite de exposición (30 min): 0.1 mg/m ³ . (OMS, 2000).	B1	1
n-hexano ¹	Causa neuropatías periféricas (USEPA, 2009C: IRIS, 1991)	D	-
n-heptano ¹	-	D	-
*hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	Debido a la complejidad de las mezclas de HAP, la Guía para la Calidad del aire en Europa de la OMS utiliza el benzo(α)pireno como indicador. Riesgo de padecer cáncer (exposición a 0.012 ng/m ³ a lo largo de la vida): 1·10 ⁻⁶ (OMS, 2000).	B2	-
	Naftaleno: causa daños en el sistema respiratorio (IRIS, 1998)	C	2B

Compuesto	Efectos adversos en la salud debidos a la inhalación	Propiedades cancerígenas	
		(USEPA, 2009c)	(IARC, 2009)
i-propilbenceno	Daños en el sistema renal en animales (IRIS, 1993)	D	-
1,1,2,2-tetracloroetano ²	-	C	3
tetracloroetileno ²	Efectos adversos en el sistema nervioso central y urinario. No hay resultados concluyentes de que sea cancerígeno para humanos. Límite de exposición: 0.25 mg/m ³ (OMS, 2000).	B2	2A
tetracloruro de carbono ²	Puede causar daños en riñones e hígado (USEPA 2009: IRIS, 2001).	B2	2B
tolueno ^{1,2}	Efectos adversos en el sistema nervioso central y en el desarrollo del feto (retardo en el desarrollo, bajo peso al nacer, anomalías en el esqueleto). Límite de exposición (30 min): 1 mg/m ³ (OMS, 2000).	-	3
tricloroetileno ²	Genotóxico y cancerígeno para animales. Riesgo de padecer cáncer (exposición a 2.3 µg/m ³ a lo largo de la vida)= 1·10 ⁻⁶ (OMS, 2000)	B2	2A
xilenos ^{1,2}	Causan deterioro en la coordinación motora (USEPA 2009: IRIS, 2003)	-	3

*Compuestos repartidos en fase gaseosa y particulada.

¹ COV cuya medida es recomendada mediante la Directiva 2008/50/CE

² COV incluidos en la lista de 33 Tóxicos del Aire Urbano de la USEPA

La principal vía de exposición a los compuestos semivolátiles (bifenilos policlorados, dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos) es la ingestión, pero estos compuestos pueden ser absorbidos por inhalación. Sin embargo, debido a que la cantidad de bifenilos policlorados y dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados absorbida por inhalación directa es muy pequeña (entre el 1 y 2% y 5% respectivamente), la OMS no ha podido establecer límites de exposición por inhalación.

Muchos de los COV recogidos en la tabla 2.6 se encuentran entre los 33 tóxicos del aire y, excepto ciclohexano, todos se encuentran entre los 188 contaminantes peligrosos del aire en EEUU. Entre los COSV, de los hidrocarburos aromáticos policíclicos solo está incluido en esta última lista el naftaleno y del grupo de las dibenzodioxinas y los dibenzofuranos policlorados la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina.

El único COV de la tabla 2.6 cuya medida es obligatoria en Europa es el benceno. Para el resto de COV señalados en la tabla 2.6 su medida es

recomendada por ser precursores de ozono (Directiva 2008/50/CE). No obstante, la directiva no se contempla varios COV tóxicos, entre los que hay que destacar el cloruro de vinilo por ser cancerígeno para humanos; acrilonitrilo, estireno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono y tricloroetileno, todos ellos probables cancerígenos para humanos y 1,1,2,2-tetracloroetano, del que existe evidencia de que es cancerígeno para humanos según la USEPA.

2.2.3. LOS COV: PRECURSORES DE AEROSOL SECUNDARIO

El aerosol secundario (SA, *Secondary Aerosol*) se forma mediante procesos de conversión gas-partícula a partir de compuestos de elevado peso molecular presentes en la atmósfera (Jenkin y Clemitshaw, 2000). Se trata de una importante contribución de partículas finas a la atmósfera, aquellas cuyo diámetro aerodinámico es inferior o igual a 2.5 μm . Su estudio, es gran importancia por su influencia en la visibilidad, en el clima, en la química atmosférica y en la salud, ya que son partículas inhalables. Los aerosoles, no solo alteran el clima al absorber y dispersar la radiación solar, modificando el balance radiativo de la Tierra; si no que también actúan como núcleos de condensación de nubes, que a su vez reflejan la radiación. Estos dos efectos, contribuyen al enfriamiento y, en cierta manera, contrarrestan el efecto del calentamiento global (IPCC, 2002; Kanakidou et al., 2005).

Los COV son precursores de aerosol secundario (Pankow et al., 2003). Por un lado, los COV toman parte en la oxidación fotoquímica de los óxidos de nitrógeno y azufre para dar lugar a nitratos y sulfatos que pueden llegar a condensar (Pun y Seigneur, 1999). Por otro lado, los productos de oxidación de COV, sobre todo de aquellos que contienen 7 o más átomos de carbono, pueden dar lugar a aerosol secundario. Si no se produce la fragmentación de la molécula, los compuestos oxidados tienen el mismo número de átomos de carbono que el compuesto de origen, pero al contener un grupo funcional oxigenado (ácido carboxílico, aldehído, cetona, alcohol o nitrato) tienen menor volatilidad y pueden llegar a condensar (Bowman et al. 1995). No obstante, suele producirse la ruptura de la molécula, de manera que los fragmentos se oxidan fotoquímicamente y pueden llegar a condensar (Hali et al., 1997).

Además, la condensación directa de compuestos de volatilidad intermedia y baja puede dar lugar a aerosol secundario (Donahue et al., 2009).

El potencial de formación de aerosol depende de la reactividad del compuesto de origen, de las condiciones en que se inicie la oxidación (ozono, radicales hidroxilo o nitratos) y de la volatilidad del producto final; ya que para que se encuentre en fase particulada su presión de vapor tiene que ser lo suficientemente baja (Jenkin y Clemitshaw, 2000). Para determinar los mecanismos de reacción y la masa de aerosol que se puede formar a partir de COV se han realizado estudios en cámaras de *smog* (Odum et al., 1996, 1997a), cuyos resultados no siempre pueden extrapolarse (Song et al., 2005).

Entre los COV de origen antropogénico los aromáticos que contienen uno o ningún grupo metilo sustituidos y uno o ningún grupo etilo (tolueno, etilbenceno, etiltoluenos) son los que dominan el proceso de formación de aerosoles. Especies que tienen dos o más grupos metilo (xilenos, trimetilbencenos, dimetiletilbencenos, tetrametilbencenos) tienen rendimientos menores (Odum et al., 1997b).

Entre los compuestos de origen biogénico, los monoterpenos y los sesquiterpenos son los mayores precursores de aerosol secundario (Sun y Ariya, 2006). La producción de aerosol secundario a partir de isopreno tiene un rendimiento muy bajo, pero la cantidad formada debe tenerse en cuenta debido a que las emisiones de isopreno son considerables, sobre todo en zonas boscosas (Claeys et al., 2004; Tsigaridis y Kanakidou, 2007).

- **Estrategias de control a la exposición de partículas finas**

En la Guía de calidad del aire de la OMS relativa a materia particulada, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre (OMS, 2005), se evalúa el riesgo que supone la exposición a dichos contaminantes. En lo que a la materia particulada se refiere, los efectos adversos tienen que ver con enfermedades del aparato respiratorio y cardiovascular que resultan, sobre todo, de la exposición a largo plazo.

No se ha fijado un umbral por debajo del cual las partículas finas no tengan efectos, por lo que es necesario reducir su concentración para garantizar una mejor calidad del aire. Por ello, se deben llevar a cabo medidas partículas finas, sobre todo en zonas urbanas e industriales (Directiva 2008/50/CE). Además, para caracterizar la composición química de las partículas finas se deben determinar, al menos, especies inorgánicas (sulfatos, nitratos y amonio entre otros), carbono elemental y carbono orgánico.

Las estrategias de control a la exposición de partículas finas deben tener en cuenta los COV como precursores de aerosol secundario. Para implementar este tipo de estrategias, deberían reducirse las concentraciones de aquellos COV más susceptibles de formar aerosol secundario, es decir, aquellos con más de 7 átomos de carbono. No obstante, la aplicación de este tipo de medidas para la reducción de partículas finas no se ha desarrollado todavía; ya que los procesos de formación de aerosol secundario en los que los COV toman parte responden a mecanismos complejos y poco estudiados (Jenkin y Clemitshaw, 2000).

2.2.4. LOS COV: CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS POR OLOR

Los umbrales de olor suelen estar por encima de las concentraciones de COV consideradas perjudiciales para el ser humano (Wolkoff y Nielsen, 2001). Muchas actividades (industrias químicas, vertederos, depuradoras de aguas residuales, industrias alimentarias, ganaderas, etc.) emiten COV en cantidades suficientes para superar los umbrales de olor y generar molestias en las personas.

La subjetividad para discernir entre olores agradables y desagradables hace que sea difícil determinar un umbral que pueda considerarse tolerable. Todavía no existe legislación nacional que regule el problema de los malos olores. La norma UNE-EN 13725. "Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica" permite la medida del olor de forma objetiva mediante la unidad de concentración de olor por metro cúbico (UO_E/m^3). Es

aquella concentración a partir de la cual el olfato humano empieza a percibir su olor y se define como aquella sustancia o mezcla de sustancias que, diluida en 1 m³ de gas neutro en condiciones normales, es distinguida de aire exento de olor por el 50% de los panelistas (D_{50} : umbral de detección), (Valor et al., 2004).

Cada COV individual tiene un olor característico y su umbral de olor es diferente (AEA Technology). Los compuestos sulfurados (generalmente de olor desagradable como por ejemplo el metil mercaptano y sulfuro de dimetilo) y los oxigenados (de olor desagradable, por ejemplo el ácido propiónico y el acrilato de etilo, o de olor agradable, por ejemplo el benzaldehído y n-hexanol) son los que menores umbrales presentan, incluso, del orden de $1 \cdot 10^{-6}$ ppb.

Se acepta que los hidrocarburos lineales saturados y la mayor parte de los insaturados son inodoros, por lo que para detectar su presencia vía olfativa deben encontrarse en concentraciones elevadas; por ejemplo, el etano debe estar presente en 120000 ppb. Los COV aromáticos (generalmente de olor agradable, por ejemplo benceno, tolueno y xilenos) y los clorados (por ejemplo tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetileno, todos ellos de olor dulce y característico), presentan valores del umbral de olor intermedios.

2.2.5. REDES DE VIGILANCIA DE LA CALIDAD DEL AIRE

Las Redes de Vigilancia de la Calidad del Aire son sistemas para la detección de niveles de concentración que puedan resultar perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Los resultados proporcionados por las Redes de Calidad del Aire pueden ser útiles para establecer estrategias de control para proteger la salud pública mediante el cumplimiento de la normativa vigente. Para evaluar si se superan los valores límite establecidos es necesario un número mínimo de puntos de muestreo, en función de la población y del tipo de zona: urbana, suburbana o rural.

La EEA intenta coordinar las Agencias Estatales de cada estado miembro para poder tomar decisiones destinadas a mejorar el medio ambiente. El procedimiento se basa en reunir los mejores datos disponibles de cada país, compilarlos y validarlos a través de la Red de Información y Observación del Medio Ambiente (EIONET) para ponerla a disposición de los usuarios. La red de Control de la Calidad del Aire de Europa (EuroAirnet) coopera con la EEA y los países europeos para establecer una red de vigilancia europea y reunir los datos disponibles en una sola base de datos (AIR BASE).

El último informe europeo de EIONET sobre la monitorización y el estado de la calidad del aire en Europa en el año 2006, especifica que 478 estaciones de las casi 4000 integradas en la red están ubicadas en España (Mol et al., 2008). Aunque se mide ozono en 374 estaciones españolas integradas en la red EIONET, en ninguna de ellas se miden COV especiados. El benceno, cuya medida en aire ambiente es obligatoria, se mide en 62 estaciones. Mediante la directiva 2008/50/CE se establece que el valor límite promedio anual de benceno para la protección de la salud humana es de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, referido a una temperatura de 293 K y a una presión de 101.3 kPa; es decir, 1.54 ppb. Para el ozono, los umbrales de información y alerta, promedios de una hora son 180 y $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ también referidos a 293 K y 101.3 kPa.

Asimismo, la directiva 2008/50/CE recomienda la medida especiada de 30 COV e hidrocarburos totales no metánicos, TNMHC, recomendación seguida por algunos estados miembro de la Unión Europea como Reino Unido, Austria, Alemania o Países bajos; que incluyen estaciones en las que se miden uno o varios COV. La tendencia actual es incluir medidas especiadas de COV, teniendo en cuenta sobre todo, los TNMHC y los contaminantes habitualmente denominados BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos; por ser algunos de ellos compuestos tóxicos (OMS, 2000).

La red de calidad del aire de la USEPA, integra las estaciones de Medida de Valoración de Contaminantes Fotoquímicos (PAMS), donde se miden un total de 55 COV precursores de ozono (USEPA, 1996), algunos de los cuales son tóxicos.

En la Comunidad Autónoma del País Vasco, CAPV, la necesidad de vigilar las concentraciones de contaminantes en el aire surgió en la década de los años 70; después de los episodios de Erandio de 1968 y tras la promulgación de la Ley 38/1972 de Protección del Medio Ambiente Atmosférico y el Decreto 833/1975 que desarrolla dicha Ley. En el año 1976 se instaló en Bilbao la primera Red Automática para el Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de todo el Bajo Nervión, siendo la primera a nivel nacional y una de las primeras a nivel europeo.

En la actualidad, la evaluación de la calidad del aire en la CAPV se lleva a cabo mediante un índice de calidad del aire, un valor adimensional que se calcula a partir de los contaminantes SO_2 , NO_2 , PM_{10} , O_3 y CO para cada estación de medida. Por otro lado, aunque actualmente no se miden COV especiados en las estaciones integradas en la Red de vigilancia y control de la calidad del aire de la CAPV, en algunas de ellas se miden hidrocarburos totales (Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, Gobierno Vasco, 2009).

2.3. DETERMINACIÓN DE COV EN AIRE AMBIENTE

En la actualidad, las técnicas más utilizadas para análisis de COV en aire ambiente se fundamentan en la cromatografía de gases; que ha experimentado grandes avances técnicos en los últimos años, tiene capacidad para la resolución de un gran número de compuestos y elevada sensibilidad.

Las medidas no son sencillas, ya que resulta difícil especiar muestras complejas de COV, como son las muestras de aire ambiente. Los bajos niveles de concentración en que muchos de COV se encuentran en aire ambiente, hace en muchos casos, necesaria la preconcentración de la muestra antes del análisis. Además, la humedad presente en el aire ambiente puede interferir de manera importante en los análisis.

En los siguientes apartados se discuten los diferentes métodos de muestreo y preconcentración de la muestra y de eliminación de la humedad de las mismas, así como el estado actual de las técnicas de medida de COV.

2.3.1. TÉCNICAS DE MUESTREO

La toma de muestra es una etapa decisiva; ya que condiciona el resto de etapas del análisis. Son muy pocas las técnicas que permiten el análisis directo sin preconcentración y aunque el método de muestreo no implique la concentración de la muestra, las muestras suelen preconcentrarse antes del análisis. Por este motivo es muy difícil obtener un valor instantáneo de concentración de COV, siendo los valores de concentración obtenidos promedios temporales (Wang et al., 1999). A continuación se describen las técnicas de muestreo sin y con preconcentración.

- **Muestreo sin preconcentración**

Las dos técnicas de muestreo sin preconcentración más utilizadas son el muestreo en *canisters*, recipientes herméticos de acero inoxidable pasivado y el muestreo en bolsas selladas de polímeros inertes. Ambas presentan el inconveniente de que no es posible llevar a cabo la medida de COV en línea; aunque tienen la ventaja de poder realizar el muestreo integrado durante un periodo de tiempo específico, almacenar la muestra durante cortos periodos de tiempo y realizar el análisis de muestras por duplicado.

El método de muestreo en el *canister* consiste en bombear la muestra al interior del recipiente, donde se establece una presión mayor que la atmosférica, pudiéndose tomar la muestra de manera desatendida. Se utilizan sobre todo para el muestreo de COV poco reactivos y no polares; ya que compuestos de alto peso molecular o polares (oxigenados, clorados o alquenos) pueden dar lugar a reacciones secundarias en el interior de los *canisters* (Kelly y Holdren, 1995; Métodos TO-14A y TO-15: USEPA, 1999b y 1999c).

Los tipos de *canisters* se diferencian en el modo en el que se inertiza la superficie interior del recipiente para evitar que se adhieran los analitos. Los más utilizados son los SUMMA *canisters*, en los que la superficie interior es pasivada mediante un proceso que combina una fase de electropulido con la desactivación química. Los *canisters* revestidos de sílice fundida también son utilizados para múltiples aplicaciones (Ochiai et al., 2002).

La ventaja más importante de éste método de muestreo es que los *canisters* pueden conectarse directamente a un cromatógrafo de gases automático o se puede tomar la muestra, almacenarla y después hacer el análisis en el laboratorio (Mohamed et al., 2002).

El principal inconveniente, además de su elevado coste, es que los *canisters* deben limpiarse antes de su uso para eliminar interferencias y reducir la reactividad de la superficie de sus paredes. El procedimiento de limpieza consiste en el llenado y vaciado del *canister* varias veces con aire cero a presión. Es un procedimiento costoso, pero necesario para asegurar de que los compuestos almacenados no se degradan ni quedan adsorbidos, sobre todo en aquellos casos en los que el muestreo se realiza en atmósferas muy contaminadas (Kumar y Viden, 2007; Nelson et al., 2008).

Además, se puede producir pérdida de la muestra durante su almacenamiento bien por descomposición, procesos de adsorción y desorción en las paredes o reacción química con otras especies. Si el tiempo de almacenamiento de la muestra es mayor que una semana pueden producirse pérdidas significativas los compuestos más reactivos, por ejemplo los alquenos (Sin et al., 2001).

Otro tipo de muestreo sin preconcentración es el **muestreo en bolsas**, que consiste en bombear un caudal de muestra a la bolsa durante un tiempo determinado. Después, la muestra puede ser almacenada en la bolsa hasta su análisis, en condiciones controladas y protegida de la radiación solar. Si puede producirse condensación, para evitar que los compuestos queden adsorbidos en las paredes de la bolsa, es necesario calentar la bolsa durante el muestreo y mantenerla caliente hasta el análisis (Método 18: USEPA, 1994).

Comercialmente hay disponibles varios tipos de bolsas, siendo las más conocidas las bolsas de Teflón y las bolsas Tedlar (Ras et al., 2008). Estas últimas, son las más utilizadas para el muestreo de COV en el aire ambiente, interior y exterior; así como para el muestreo de emisiones de chimenea. Las bolsas Tedlar son inertes, flexibles, resistentes, completamente impermeables a la mayoría de los gases y adecuadas en un rango de temperaturas entre -72 y 107 °C. Pueden ser transparentes o de color negro, siendo éstas últimas adecuadas para el muestreo de compuestos fotosensibles. Las bolsas de Teflón también son químicamente inertes, adecuadas para el muestreo de gases de chimenea y permiten trabajar en un rango de temperatura más amplio que las bolsas Tedlar, entre -240 y 205 °C.

El muestreo en bolsas es sencillo y relativamente barato. La mayor desventaja son las interferencias procedentes de la bomba de muestreo, de las propias bolsas o de la degradación de las muestras. Para evitar estas interferencias deben limpiarse las bolsas mediante el llenado y vaciado de las mismas con gases inertes, generalmente nitrógeno o aire cero (Kumar y Viden, 2007).

- **Muestreo con preconcentración**

Las técnicas de toma de muestra con preconcentración más utilizadas son el muestreo activo o pasivo en tubos rellenos de adsorbentes, la microextracción en fase sólida y la toma de muestra directa con preconcentración.

El muestreo en **tubos rellenos de adsorbente** tiene bajo coste y mayor versatilidad que el muestreo con *canisters* o bolsas, ya que son más manejables y permiten un volumen de muestreo mayor. Además, debido gran número de adsorbentes disponibles, se pueden muestrear compuestos polares como no polares, en un amplio rango de volatilidades y familias de compuestos. La excepción son los compuestos muy volátiles, de dos o menos átomos de carbono, para los que son necesarios materiales de gran capacidad adsorbente para el muestreo a temperatura ambiente (Dettmer y Engewald, 2002). Otros inconvenientes son la necesidad de acondicionar el relleno antes de su uso y la imposibilidad de llevar a cabo el muestreo en línea.

Existen dos tipos de muestreo en tubos rellenos de adsorbente, el muestreo en captadores pasivos o por difusión y el muestreo activo (Martin et al., 2003 y 2005; McClenny et al. 2006). Mediante el muestreo en captadores pasivos los compuestos de interés se adsorben en el relleno sólido por difusión de acuerdo con la ley de Fick (Desauziers, 2004). Aunque los captadores pasivos son sencillos de utilizar y asequibles, su empleo está limitado para compuestos que se retienen fuertemente en los adsorbentes. Además, la cantidad de analito adsorbida es relativamente baja y depende de algunos factores ambientales como la temperatura, la humedad relativa o la velocidad del viento (Strandberg et al., 2006). Las aplicaciones más importantes del muestreo pasivo son la toma de muestra en atmósferas de trabajo y áreas industriales en las que existen niveles de contaminación elevados (Camel y Caude, 1995).

La adsorción activa consiste en bombear un volumen determinado de aire a través de un tubo relleno de un adsorbente sólido, de manera que los contaminantes se retienen selectivamente y se concentran (McClenny y Colón, 1998; Método TO-17: USEPA 1999d). Esta técnica es más utilizada que la captación pasiva, ya que permite conocer el volumen de muestra exacto; siempre que el adsorbente se encuentre perfectamente homogeneizado en el interior del tubo y no se produzcan caídas de presión significantes que provoquen variaciones del caudal.

La selección del adsorbente depende de las características de los compuestos objeto de análisis. Las tres categorías más importantes son los adsorbentes de carbón, los polímeros orgánicos porosos y los materiales inorgánicos. Estos últimos, entre los que se encuentran gel de sílice, zeolitas o alúmina son altamente hidrófilos y su uso está limitado para muestras de aire ambiente con bajo contenido en humedad (Matisová y Šrabáková, 1995).

Las principales ventajas de los adsorbentes de carbón son las siguientes: son químicamente inertes, ya que oxidantes como el ozono no dan lugar a productos de degradación sobre su superficie y son térmicamente estables; ya que resisten altas temperaturas. Suelen emplearse para la captación de compuestos volátiles de bajo peso molecular. El principal inconveniente es que

algunos adsorbentes de carbón pueden adsorber gran cantidad de agua, lo que puede interferir en el análisis. Además, pueden contener metales que catalizan la degradación de los COV más reactivos durante la desorción a elevada temperatura (Kornacki et al., 2006).

Los tipos de adsorbentes de base carbón más conocidos son el carbón activo, los tamices moleculares de carbón y el negro de humo grafitico; diferenciándose entre ellos en el tamaño de poro, el área superficial, la porosidad y el grado de inertización. El carbón activo es térmicamente estable, pero algunos compuestos orgánicos se adsorben tan fuertemente que su posterior desorción no es posible. Normalmente se utiliza para muestreo pasivo en ambientes de trabajo (Dettmer y Engewald, 2002).

Los tamices moleculares de carbón son adsorbentes microporosos y se comercializan con nombres como *Carboxen*, *Carbosphere*, *Carbosieve* o *Ambersorb*. Se utilizan sobre todo para el muestreo de COV entre 2 y 5 átomos de carbono; pero no son adecuados para el muestreo de compuestos reactivos, para los que se puede producir pérdida de la muestra (Wang y Austin, 2006).

El negro de humo grafitico se utiliza para el muestreo de compuestos reactivos. Se caracteriza por su alta hidrofobia, lo que permite el muestreo en atmósferas extremadamente húmedas sin el empleo de agentes desecantes adicionales. Se comercializan con nombres como *Carbograph*, *Carbopack* o *Carbotrap*; siendo este último adecuado para el muestreo cuantitativo de hidrocarburos reactivos muy volátiles, como 1,3-butadieno o isopreno que no son eficazmente adsorbidos mediante los tamices moleculares de carbón. El principal inconveniente de estos adsorbentes es que en su superficie pueden ocurrir reacciones de oxidación de los alcoholes adsorbidos para dar aldehídos y cetonas, por lo que no son adecuados para el muestreo de compuestos oxigenados (Kornacki et al., 2005).

Existe un gran número de adsorbentes compuestos de polímeros orgánicos porosos, con diferentes áreas superficiales y polaridades. La mayoría son altamente hidrófobos, adecuados para atmósferas con un alto contenido en

humedad. Su uso más extendido es el muestreo compuestos tóxicos de alto peso molecular y sustancias no volátiles, por ejemplo los pesticidas (Dettmer y Engewald, 2002). No obstante, no son adecuados para el muestreo de compuestos de elevada volatilidad que son desplazados por el CO₂. Otro inconveniente es que pueden producirse la adsorción irreversible de algunos compuestos y la formación de productos de degradación. Comercialmente están disponibles *Chromosorb*, *Porapak*, resinas de *Amberlite* y *Tenax* (TA y GR), este último el más utilizado, incluso en los métodos estándares de medida de COV (Método TO-17: USEPA 1999d).

El Tenax TA es un adsorbente de elevada estabilidad térmica, altamente hidrófobo y compuesto por una resina polimérica. Está específicamente diseñado para retener compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles entre 6 y 14 átomos de carbono, pero no es conveniente para el muestreo de COV de elevada volatilidad. Además, algunos de los compuestos adsorbidos tienden a reaccionar con el adsorbente para formar productos de degradación como benzaldehído, acetofenona y aldehídos más pesados como octanal, nonanal y decanal (Dettmer y Engewald, 2002; Jia et al., 2006; Lee et al., 2006a). El Tenax GR es un material estable a elevadas temperaturas y compuesto por un 70% de Tenax TA y un 30% de grafito, con menor afinidad por el agua que el Tenax TA (Ras et al., 2009), pero un menor volumen de saturación (Adsorbent Resins Guide, 2009).

En resumen, dada la gran disponibilidad de adsorbentes la elección del más adecuado es complicada; ya que además de los compuestos de interés hay que tener en cuenta las condiciones de toma de muestra: temperatura, humedad y concentración de los COV en la muestra. También es importante que el adsorbente cumpla los siguientes requisitos: gran selectividad, completa y rápida desorción de los COV de interés, baja señal de fondo, estabilidad en el almacenamiento, baja influencia de la humedad y una superficie homogénea e inerte para evitar la formación de impurezas (Dettmer et al., 2000).

Debido a que no existe un adsorbente universal que reúna todas estas características, en muchas ocasiones es aconsejable utilizar un lecho con más

de un adsorbente para cubrir un rango amplio de volatilidades. Los rellenos se sitúan de adsorbente más débil a más fuerte en la dirección de toma de muestra, de manera que los compuestos más ligeros pasan a través del primer relleno y se adsorben en el último, para evitar que algunos compuestos puedan adsorberse de manera irreversible en el adsorbente más fuerte. Los tubos multiadsorbente están comercialmente disponibles y su uso está muy extendido para medir COV en aire ambiente (Wu et al., 2004; Kuntasal et al., 2005).

El acondicionamiento del adsorbente consiste en hacer pasar un flujo de gas portador durante un determinado periodo de tiempo y a una temperatura elevada a través del mismo para eliminar los posibles contaminantes adsorbidos. Tras el acondicionamiento, es necesario sellar los tubos para transportarlos y almacenarlos en condiciones controladas (Helmig, 1996).

En la adsorción activa, el caudal de aire ambiente se hace pasar en el sentido opuesto al acondicionamiento (figura 2.4). Tanto en la adsorción activa como en la pasiva, hay que asegurar que el adsorbente no se sature para que la muestra sea recogida en su totalidad. Para ello se define el volumen de saturación o *breakthrough*: el volumen de aire por gramo de adsorbente que es posible muestrear sin que el adsorbente se sature y se pierdan los compuestos de interés (Harper, 2000). Tras la toma de muestra, se almacenan los tubos rellenos de adsorbente sellados y en condiciones controladas hasta su análisis (Helmig, 1996).

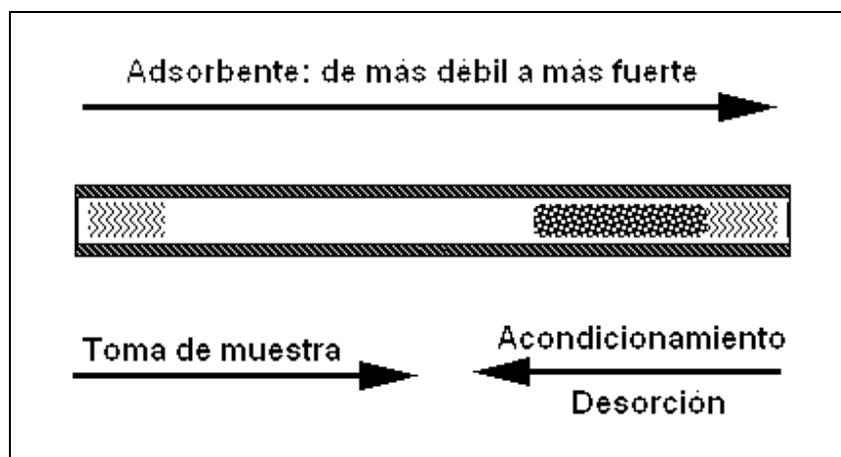


Figura 2.4. Tubo relleno de varios adsorbentes. Direcciones de flujo de acondicionamiento, toma de muestra y desorción (Adsorbent Resins Guide, 2009)

Para el análisis de la muestra preconcentrada, ésta debe desorberse, mediante extracción con disolventes o por desorción térmica bajo flujo de gas inerte. La primera técnica consiste en tratar la muestra con un líquido que disuelva los COV de interés, para después, analizar la muestra líquida. El disolvente más utilizado es el sulfuro de carbono, CS_2 , adecuado tanto para compuestos no polares como polares (Harper, 2000). El inconveniente es que puede perderse parte de la muestra si los analitos no se extraen convenientemente y, además, suele ser necesario concentrar el disolvente para lograr límites de detección aceptables (Elbir et al., 2007).

La desorción térmica bajo flujo de gas inerte consiste en hacer pasar un flujo de gas en sentido opuesto al flujo de toma de muestra (figura 2.4) a través del tubo relleno de adsorbente a una temperatura tal que se desorban los compuestos de interés para recuperar la muestra preconcentrada en una única desorción. La desorción térmica presenta algunas ventajas sobre la extracción con disolventes y por ello es el método de desorción más utilizado: el tratamiento de muestra antes del análisis es mínima, por lo que se puede automatizar el análisis y la sensibilidad es mayor, debido a que no se requiere dilución de la muestra (Demeestere et al., 2008).

Independientemente del tipo de adsorbente y de las condiciones del acondicionamiento, muestreo y análisis, los productos de degradación formados en el adsorbente y la humedad de las muestras pueden afectar significativamente al análisis. Normalmente, dichos productos se forman por oxidación; sobre todo cuando las muestras tomadas tienen un alto contenido en ozono (100-500 ppb). Para evitar la degradación de la muestra suelen instalarse filtros de ozono (Bates et al, 2000).

Para evitar las interferencias debidas al exceso de vapor de agua, pueden utilizarse adsorbentes altamente hidrófobos (Helmig y Vierling, 1995). En los casos en los que esto no es posible se puede diluir la muestra ambiente para reducir su humedad relativa, purgar los tubos antes del análisis o precalentar los tubos rellenos de adsorbente alrededor de 10 °C por encima de la temperatura ambiente. Esta última técnica es la más adecuada, ya que permite

recoger los COV más ligeros, que podrían ser eliminados en la etapa de la purga, y se previene la posible contaminación durante dicha etapa (Karbiwnyk et al., 2002).

La **microextracción en fase sólida** es una técnica de preconcentración que, aunque fue inicialmente desarrollada para la absorción de compuestos orgánicos volátiles de disoluciones acuosas (Arthur y Pawliszyn, 1990), ha sido adaptada para poder preconcentrar muestras de aire ambiente (Chai y Pawliszyn, 1995). El dispositivo para la toma de muestra consiste en una fibra de sílice fundida recubierta por una fase estacionaria polimérica, que se expone a la muestra para que los compuestos de interés sean adsorbidos. Después de la exposición, la fibra se inserta en la entrada del cromatógrafo para la desorción térmica y análisis de los compuestos adsorbidos (Hewitt, 1999).

Es una técnica relativamente barata y más rápida que la adsorción en tubos rellenos de adsorbente. Su principal aplicación es la determinación de COV *in-situ* (Dewulf et al., 2006). Las desventajas son que la muestra concentrada en la fibra no se puede almacenar durante más de una hora, puesto que pueden producirse pérdidas y que los compuestos muy volátiles pueden no ser retenidos. Incluso, puede llegar a ser necesario trabajar por debajo de la temperatura ambiente (Mangani et al., 2003). Por tanto, no es posible utilizar este método para el muestreo y análisis de COV en línea. Además, no es sencillo seleccionar el método de calibración adecuado para llevar a cabo la cuantificación de manera fiable (Ouyang y Pawliszyn, 2006).

En la **toma de muestra directa** no es necesaria la preparación de la muestra, ya que los compuestos de interés se concentran a bajas temperaturas en una trampa antes del análisis (Método TO-12: USEPA, 1999e).

La toma de muestra directa en trampa criogénica consiste en hacer pasar la muestra de aire ambiente a través de un adsorbente sólido a baja temperatura en el que se retienen los compuestos. La trampa puede enfriarse entre -150 y -170 °C mediante un fluido criogénico.

Hoy en día se ha extendido el uso de las trampas enfriadas mediante el sistema *Peltier* que permiten alcanzar temperaturas de +10 a -30 °C, mediante la creación de una diferencia de potencial en diferencia térmica (Pollmann et al., 2006; Demeestere et al., 2007).

La toma de muestra directa en trampa criogénica o fría permite la captación de todo tipo de compuestos, incluso los más volátiles, sin que tengan lugar reacciones secundarias (Tanner et al., 2006). Los compuestos de alto peso molecular pueden ser difíciles de recuperar y la captación de vapor de agua puede dar lugar a interferencias en el análisis. Además, si el agua se solidifica en la trampa puede llegar a obstruirla, por lo que debe eliminarse la humedad antes de que la muestra llegue a la trampa.

Por este motivo es posible la toma de muestra directa utilizando trampas que no necesariamente tienen que alcanzar bajas temperaturas para concentrar los analitos; por lo que se minimizan las interferencias por vapor de agua respecto a la trampa criogénica o fría. El principal inconveniente es que se produce la pérdida de los compuestos más ligeros (Wang et al., 1999).

La concentración de los analitos de interés en trampa criogénica o fría permite la toma de muestra directa, por lo que el método de muestreo es adecuado para llevar a cabo la medida de COV en línea. Generalmente la toma de muestra directa se utiliza en cromatógrafos de gases automáticos que proporcionan información frecuente de la concentración de COV para largos periodos de medida; en los que se programan las condiciones de operación mediante un sistema de adquisición de datos. Por tanto, el muestreo directo, es una solución adecuada cuando se requiere una elevada frecuencia de muestreo durante periodos de tiempo extensos y también es útil para el análisis de muestras previamente tomadas en *canisters*, bolsas o tubos rellenos de adsorbente (Durana et al., 2006a).

Entre los métodos de muestreo descritos la toma de muestra directa en trampa criogénica o fría es la única que permite el muestreo y análisis de COV en aire ambiente de manera continua y en línea durante largos periodos de tiempo.

Para evitar interferencias es necesario eliminar el vapor de agua mediante alguna de las técnicas descritas a continuación.

2.3.2. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DEL VAPOR DE AGUA

El aire ambiente suele contener entre un 1% y un 3% de vapor de agua, concentraciones mayores que los COV; por lo que puede interferir de manera importante en los procesos de toma de muestra y análisis. Algunas de las consecuencias de analizar muestras potencialmente húmedas son la pérdida de COV de interés en el agua condensada, la adsorción de agua en los adsorbentes y la formación de hielo en la trampa criogénica o fría y/o en la línea de muestreo y análisis. Además, en la mayor parte de las técnicas analíticas la respuesta de los COV de interés puede verse alterada por la presencia de vapor de agua (Wang y Austin, 2006).

Se puede eliminar la humedad de las muestras de aire ambiente antes del análisis mediante el uso de adsorbentes como gel de sílice, óxido de aluminio y zeolitas o agentes desecantes como $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, K_2CO_3 o MgCO_3 . Aunque esta técnica es efectiva, se puede producir la pérdida de algunos compuestos, sobre todo de aquellos más pesados (Namieśnik y Wardencki, 1999).

Otra opción es la eliminación de la humedad mediante membranas higroscópicas de intercambio iónico, por ejemplo *Nafion*. Esta técnica es muy efectiva para la adsorción de humedad en la etapa previa a la concentración en trampa criogénica o fría, para evitar la formación de hielo. El inconveniente es que el *Nafion* además de la humedad, retiene los compuestos polares que, por tanto, no son analizados (Clemmitshaw, 2004).

La criocondensación consiste en retener el vapor de agua, junto con los COV, en una trampa criogénica que posteriormente es calentada lentamente hasta 20 °C aproximadamente, y sobre la que se lleva a cabo una purga con gas inerte. Así, se transfieren los COV y la humedad queda condensada. El inconveniente de este sistema es encontrar la temperatura de calentamiento

óptima para condensar la mayor cantidad de vapor de agua posible sin que se produzca la pérdida de COV (Wang y Austin, 2006).

Una técnica en la que se consigue una pérdida de COV algo inferior a la criocondensación es la deshidratación en trampa fría. Consiste en hacer pasar la muestra por una trampa de acero inoxidable a -20 °C, donde condensa el vapor de agua, para después pasar por una segunda trampa de Tenax a -80 °C donde se retiene el dióxido de carbono.

Aunque hoy en día, el sistema más efectivo para la eliminación de humedad de las muestras de aire ambiente son las membranas de intercambio iónico como el Nafion, su uso está limitado al análisis de COV no polares. Por este motivo, están siendo reemplazados por la deshidratación en trampa fría en muchas aplicaciones (Wang y Austin, 2006).

2.3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA MEDIDA DE COV EN AIRE AMBIENTE

Las principales técnicas de medida de COV se pueden enmarcar en dos grandes áreas: la espectroscopia y la cromatografía de gases combinada con diversos tipos de detectores. Los métodos de análisis basados en la espectroscopía permiten obtener resultados en tiempo real; pero no ofrecen la gran resolución de los métodos cromatográficos, que suelen requerir más tiempo para la realización del análisis (Badjagbo et al., 2007). En este apartado se describen los métodos espectroscópicos y cromatográficos más utilizados para la medida de COV; señalando sus ventajas e inconvenientes.

- **Técnicas espectroscópicas**

La ventaja de estas técnicas es que no suele ser necesario concentrar la muestra. Además, es posible alcanzar una sensibilidad adecuada para algunos COV, la identificación de compuestos es sencilla y es posible realizar medidas a tiempo real con una resolución temporal de varios minutos. Las técnicas espectroscópicas implican la interacción de la materia y la radiación

electromagnética, produciéndose alguno de los fenómenos que dan lugar a los diferentes tipos de espectroscopía: absorción, dispersión, fluorescencia y fosforescencia (Skoog y Leary, 1994). A continuación se describen las técnicas espectroscópicas más importantes para el análisis de COV en aire ambiente.

La **espectroscopía de absorción óptica diferencial** (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*, DOAS) se basa en el análisis espectral de un haz de luz en la región ultravioleta-visible, UV-vis, radiación que es absorbida por algunos COV presentes en el aire ambiente (Platt et al., 1979)

La principal ventaja de la técnica DOAS es que permite la medida simultánea y continua de varias especies, por ejemplo hidrocarburos monoaromáticos como los BTEX (Lin et al., 2004; Badjagbo et al., 2007). El principal inconveniente es que no se miden concentraciones puntuales sino promedios sobre la longitud de atmósfera atravesada por el haz. Además, los límites de detección son relativamente elevados y que se pueden producir interferencias con el oxígeno, ozono y varios hidrocarburos presentes en las muestras, ya que absorben radiación en la región UV-vis (Lee et al., 2005).

La **espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier** (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* FTIR) se basa en la medida de la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz en dicha región del espectro, donde aparecen las bandas de vibración y rotación de la mayoría de las moléculas.

La técnica FTIR es rápida, altamente sensible, de alta resolución y adecuada para la medida de COV en aire ambiente (Christian et al., 2004); ya que tiene gran capacidad para identificar y cuantificar un gran número de COV, incluyendo compuestos orgánicos clorados y aromáticos (Cantu et al., 1998). El inconveniente es que las concentraciones mínimas detectables de muchas sustancias orgánicas que absorben luz infrarroja son altas comparadas con sus niveles habituales en el aire. Además, requiere instrumentos caros y complejos, y para minimizar la interferencia por vapor de agua, debe generarse un espectro de referencia por cada muestra analizada, debido a la considerable variación de humedad de una muestra a otra (Método TO-16: USEPA, 1999f).

La **espectroscopía de absorción infrarroja con diodos láser sintonizables** (*Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS*) es una técnica utilizada para la medida de moléculas pequeñas que absorben en la zona infrarroja cercana; entre los que se encuentran algunos COV como acetileno y formaldehído (Zaatar et al., 2000; Trapp et al., 2001). La ventaja de esta técnica es que se pueden obtener límites de detección incluso por debajo de la ppb (Wienhold et al., 1998). La desventaja es que se trata de una técnica de análisis adecuada para la medida de unos pocos COV.

Otro método adecuado para la medida continua y a tiempo real de COV y basado en la espectrometría de masas es la técnica **Espectrometría de Masas con Reacción de Transferencia de Protones** (*Proton-Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS*), desarrollada en los años 90 (Hansel et al., 1995) y puesta a punto para la medida de COV en continuo (Lindinger et al., 1998). Debido a su elevada sensibilidad, no es necesario preconcentrar la muestra para medir concentraciones en el rango de 1 ppb. Su alta resolución temporal hace que sea una técnica ideal para la monitorización de compuestos traza a tiempo real, por ejemplo los BTEX, acetona y acetaldehído. La técnica tiene la desventaja de no permitir la medida de isómeros de la misma masa (Blake et al., 2003; Warneke et al., 2005), por lo que las medidas no son especiadas (Jobson et al., 2005). Para solucionar este problema, puede acoplarse un cromatógrafo de gases al PTR-MS, con el inconveniente de que los límites de detección son mayores; por lo que se hace necesario preconcentrar la muestra antes del análisis (de Gouw et al., 2003).

Las técnicas Ionización Química a Baja Presión con Espectrometría de Masas Tandem (*Low Pressure Chemical Ionization tandem Mass Spectrometry, LPCI-MS²*) y Ionización Química a Presión Atmosférica con Espectrometría de Masas Tandem (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization tandem Mass Spectrometry, APCI-MS²*) también permiten el análisis continuo y a tiempo real de COV. El uso de estos equipos está todavía limitado, ya que las concentraciones medidas en áreas urbanas y rurales son generalmente menores que los límites de detección de estos equipos (Mulligan et al., 2006; Badjagbo et al., 2007).

- **Técnicas cromatográficas**

Aunque en los últimos años se han desarrollado las técnicas espectroscópicas anteriormente descritas, las técnicas más utilizadas para análisis de aire ambiente se basan hoy en día en cromatografía de gases. Es más, algunos de los métodos de referencia especificados en la normativa vigente para la determinación de COV, por ejemplo el benceno, se basan en la cromatografía de gases (CEN, 2005).

La cromatografía es una técnica en la que los componentes de una mezcla se separan en una columna mediante su distribución entre dos fases: una fase móvil que fluye a través de una fase estacionaria. Los compuestos a separar son solubles en la fase móvil y quedan retenidos en la fase estacionaria; ya que al paso de la fase móvil, los compuestos se separan según el coeficiente de distribución entre ambas fases. Los compuestos emergen en el extremo de la columna cromatográfica a diferentes tiempos de retención (tiempo requerido desde la inyección de la muestra hasta la aparición del máximo del pico cromatográfico). El detector responde a una determinada señal de los compuestos, registrando dicha respuesta en función del tiempo (Skoog y Leary, 1994). La fase móvil puede ser gaseosa, cromatografía de gases (*Gas Chromatography*, GC) o líquida, cromatografía líquida (*Liquid Chromatography* LC). La fase estacionaria puede ser una fase sólida en la que se produce la retención de los compuestos de interés mediante la adsorción física o una fase líquida inmovilizada sobre una superficie de sólido inerte (IUPAC, 2009).

La elección de la columna cromatográfica adecuada es esencial para la correcta separación de COV en muestras de aire ambiente. Para ello, las columnas cromatográficas más utilizadas son las capilares, generalmente con un soporte de sílice fundida y/o alúmina. La fase estacionaria, que debe tener capacidad de separar los componentes de la mezcla de manera selectiva, puede tratarse de una capa fina que recubre la pared interna de la columna cromatográfica (WCOT, *Wall Coated Open Tubular*) o una fase porosa (PLOT, *Porous Layer Open Tubular*), (Dewulf y Van Langenhove, 2002).

Para la separación de COV, en columnas cromatográficas WCOT, la fase estacionaria más utilizada es el dimetilpolidimetilsiloxano, en las que pueden separarse correctamente hidrocarburos entre 4 y 10 átomos de carbono (Helmig, 1999). Para la separación de hidrocarburos más ligeros, suelen utilizarse columnas cromatográficas PLOT en las que la fase estacionaria es alúmina desactivada con KCl o Na₂SO₄ (Dettmer et al., 2000).

Un punto a considerar en la elección de la columna cromatográfica es la capacidad de separar compuestos que habitualmente coeluyen, por ejemplo m-xileno y p-xileno. Debido a la dificultad de la separación de estos dos isómeros mediante las columnas cromatográficas convencionales, se acepta que su concentración se exprese como suma de ambos compuestos. No obstante, se ha conseguido su separación mediante el uso de columnas WCOT que contienen β-ciclodextrina como fase estacionaria (Monod et al., 2001; Yassaa et al., 2006) o mediante columnas PLOT selectivas (Dettmer et al., 2000).

Comercialmente hay disponibles muchas columnas cromatográficas, pero no es sencillo encontrar la más adecuada para analitos con volatilidades muy diferentes, como son los COV presentes en las muestras de aire ambiente. Por este motivo, el uso de dos o más columnas permite la detección de un mayor número de compuestos; pero el coste aumenta, ya que suele ser necesario el uso de dos o más detectores (Monod et al., 2001; Wang et al., 2004).

Para solucionar este problema, se desarrolló la cromatografía multidimensional, es decir, cualquier técnica que combina dos o más etapas de separación o análisis, de las cuales, al menos una, implica la separación cromatográfica. La cromatografía bidimensional, GCxGC (Marriott y Shellie, 2002), utilizada para el análisis de COV en aire ambiente, permite utilizar dos columnas esencialmente diferentes para lograr la separación óptima de los analitos, evitando que compuestos presentes en la matriz de la muestra interfieran en el análisis y facilitando la identificación de compuestos, incluso mediante el uso de un único detector (Dallüge et al., 2003; Adahchour et al., 2005; Wang et al., 2005).

Mediante la cromatografía bidimensional se ha logrado separar y cuantificar un gran número de compuestos previamente identificados, pero no resueltos mediante la cromatografía convencional en una sola dimensión (Xu et al., 2003; Bartenbach et al., 2007). Una de las aplicaciones más importantes de la cromatografía bidimensional es el análisis de compuestos organohalogenados, ya que se obtiene muy buena resolución al separar estos compuestos por pequeñas diferencias en sus propiedades físico-químicas (Korytár et al., 2006). También se ha aplicado la cromatografía bidimensional al análisis de COV en aire ambiente, logrando separar un total de 500 especies químicas en aire urbano (Lewis et al., 2000).

La aplicabilidad de la cromatografía bidimensional para la medida de COV en continuo y en línea está limitada. Por un lado, para obtener buena resolución es necesario incrementar considerablemente el tiempo de análisis respecto de la cromatografía convencional. Por otro lado, la información generada mediante los cromatogramas en dos dimensiones es muy compleja y, aunque en los últimos años se han desarrollado métodos para su correcta interpretación, la identificación y cuantificación de COV mediante la cromatografía bidimensional, no se encuentra suficientemente desarrollada para su aplicación a la medida continua (Pierce et al., 2008). Otra de las dificultades que presenta la cromatografía bidimensional es la optimización de la frecuencia y temperatura del modulador, cuya función es reconducir la muestra de la primera a la segunda columna (Dewulf y Van Langenhove, 2002).

La cromatografía líquida tiene aplicaciones limitadas para la medida de COV en aire ambiente, ya que requiere un cambio de fase. No obstante, es útil para la determinación de compuestos difíciles de adsorber o concentrar; por ejemplo, los carbonilos. El método TO-11 de la USEPA (1999g) describe el procedimiento, mediante el que se impregnan un adsorbente con 2,4-dinitrofenilhidracina, con la que los carbonilos reaccionan selectivamente para dar hidrazonas. Éstas se extraen mediante disolventes, se concentra la disolución resultante y se analiza mediante Cromatografía Líquida de Elevado Rendimiento, *High Performance Liquid Chromatography, HPLC* (Seila et al., 2001; Nelson et al., 2008).

Las aplicaciones para la medida continua de COV en aire ambiente se basan en la cromatografía de gases convencional combinada con diferentes detectores (Helmig, 1999). Los detectores más adecuados para medir COV en las bajas concentraciones que se encuentran en el aire ambiente son el detector de ionización de llama (*Flame Ionization Detector* FID), detector de fotoionización (*Photoionization Detector*, PID), detector de captura de electrones (*Electron Capture Detector*, ECD) y, especialmente, el espectrómetro de masas (*Mass Spectrometer*, MS), (Santos y Galceran, 2002; Adahchour, 2006).

Uno de los detectores más utilizados en cromatografía de gases, más concretamente en sistema de análisis automático y desatendido, es el **detector de ionización de llama** (FID); debido a su bajo coste, estabilidad, fácil mantenimiento y aplicabilidad (Método TO-12: USEPA, 1999e; Alonso et al., 1999a y 1999b; Durana et al., 2002; Navazo et al., 2003b). La muestra se ioniza al mezclar el efluente procedente de la columna cromatográfica con hidrógeno y aire en un quemador, de manera que se produce una llama. Presenta una respuesta uniforme a los alcanos lineales (Ackman, 1968), por lo que es un detector útil para estimar no solo las concentraciones de los picos identificados, sino también de los picos no identificados (Scanlon y Willis, 1985). No obstante, tiene algunas desventajas: es un detector destructivo de la muestra; la cantidad mínima detectable es del orden de ng, por lo que la preconcentración de la muestra es necesaria y es un detector no selectivo, lo que dificulta la identificación de compuestos que coeluyen.

El **detector de fotoionización** (PID) es muy sensible, selectivo y puede utilizarse para la medida de COV biogénicos o aromáticos (Karlik et al., 2002; Tran et al., 2000). Además, soluciona el problema de identificación del FID, ya que los compuestos, se identifican mediante su tiempo de retención y espectro óptico. Se puede considerar un detector no destructivo, ya que la eficacia de ionización es relativamente baja y los iones se recombinan para dar la molécula original después de su detección. Es sensible a muchos COV, con un límite de detección incluso inferior al del detector FID (Hewitt, 1999). El detector PID presenta algunas desventajas: no es posible determinar la mayor parte de

compuestos polares, ya que tienen un potencial de ionización muy bajo, la humedad interfiere en el análisis y el uso de lámparas UV es caro y requiere calibraciones muy frecuentes (Sanchez y Sacks, 2007).

El **detector de captura de electrones (ECD)** fue inventado por Lovelock en 1957 (Lovelock, 1958) para identificar y determinar compuestos halogenados (Método TO-12: USEPA, 1999e; Rivett et al., 2003; Dewulf et al., 2006). La muestra se ioniza mediante un gas portador para producir un haz de electrones. En ausencia de especies orgánicas, la corriente se mantiene constante, pero en presencia de moléculas orgánicas que tienden a capturar electrones se produce una disminución de la corriente y el detector registra dicha variación. Es un detector muy selectivo y sensible a moléculas que contienen grupos funcionales electronegativos como los compuestos halogenados, peróxidos y quinonas; pero no es sensible a aminas, alcoholes e hidrocarburos (Kerwin et al., 1996).

El **espectrómetro de masas (MS)** es adecuado para la identificación y cuantificación de COV en mezclas complejas como el aire y tiene gran sensibilidad, incluso comparable a la de los detectores FID (Durana, 2006b). El fundamento de la técnica se basa en bombardear las moléculas de analito con electrones, iones, otras moléculas o fotones para romperlas de distinta manera, dando lugar a diferentes fragmentos o iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa/carga. Así, se obtienen los espectros de masas característicos de cada compuesto, ya que la fortaleza de los enlaces atómicos de cada molécula, la ruptura y el número de fragmentos producidos es diferente (Munson y Field, 1966). Mediante el espectrómetro de masas, se identifica cada compuesto individual por su tiempo de retención y por su espectro de masas (Richardson, 2001).

Existen variantes de espectrómetros de masas en función del detector de iones utilizado; siendo los más utilizados el espectrómetro de masas de cuadrupolo y el de trampa de iones. También existen otros detectores como el espectrómetro de masas de alta resolución y el de tiempo de vuelo.

El **espectrómetro de masas de cuadrupolo** (*Quadrupole Mass Spectrometer, qMS*) es un filtro de masas formado por cuatro barras cilíndricas a las que se aplica un diferencial y un campo eléctrico. Su popularidad se debe a su bajo coste, compacidad, la facilidad con la que se puede controlar electrónicamente, su resolución y su simplicidad de operación (Adahchour et al., 2005). Por estos motivos, es uno de los espectrómetros de masas más utilizados para el análisis de contaminantes ambientales (Santos y Galceran, 2003).

El espectrómetro de masas de **trampa de iones** (*Ion Trap Mass Spectrometer, ITMS*) es análogo al cuadrupolo convencional, pero consta de tres electrodos cilíndricos y simétricos entre sí (Creaser y Stygall, 1998). Recientemente se ha incrementado el uso de este detector, ya que tiene buena sensibilidad, bajo coste, pequeño tamaño y puede operar con un rango de masas relativamente amplio (Steeghs et al., 2007). La principal desventaja es que su sensibilidad depende de la cantidad de iones presentes en la trampa, que afecta a la respuesta en las muestras reales; por lo que son necesarios procesos de calibración y de limpieza para eliminar iones residuales de la trampa (Santos y Galceran, 2003).

El **espectrómetro de masas de alta resolución** (*High Resolution Mass Spectrometer, HRMS*) suele utilizarse para la determinación de compuestos que se encuentran en concentraciones del orden de ppt, como los policlorodibenzofuranos, policlorodibenzodioxinas, dibenzodioxinas y bifenilos policlorados. Presenta mayor sensibilidad y mejor eliminación de las interferencias que los dos espectrómetros de masas anteriormente descritos (el qMS y el ITMS), generalmente utilizados para la medida de COV en aire ambiente. Normalmente, se combina el uso de los espectrómetros de masas de alta resolución con la cromatografía de gases, GC-HRMS (Santos y Galceran, 2003).

En el **espectrómetro de masas de tiempo de vuelo** (*Time-of-flight Mass Spectrometer, TOF-MS*) se forman o muestrean los iones de forma continua y son acelerados a medida que absorben energía cinética. Dicha energía es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la relación masa/carga, por lo

que la señal de los iones ligeros es detectada antes que la de los iones pesados. Es una técnica muy rápida, con alta sensibilidad y con gran resolución de masas que, puede mejorarse incrementando el tiempo de vuelo, utilizando voltajes de aceleración más bajos o distancias de vuelo mayores (Hamilton y Lewis, 2003).

Existe una variante del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo válida para la determinación de COV y COSV en aire ambiente: la cromatografía rápida con espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. En esta técnica, se reduce mucho el tiempo de análisis utilizando columnas cortas, de longitudes menores de 10 m, y operando con flujos de gas portador elevados. No obstante, hay que encontrar el compromiso entre la sensibilidad y la resolución; ya que un tiempo muy corto de análisis supone picos cromatográficos muy estrechos que pueden solaparse fácilmente (Prazen et al., 1999).

Además de los detectores descritos, que han sido utilizados tradicionalmente, recientemente se han desarrollado nuevas tecnologías para la detección de COV de manera sensible y selectiva. Ejemplos de ello son el detector ArSLID (*Aromatic Selective Laser Ionization Detector*) un detector selectivo de compuestos aromáticos, el PSAD (*Multiarray Polymer Sensor Array Detector*) para la identificación y detección de alcoholes (Eiceman et al., 2006).

El uso de los **cromatógrafos portátiles** se ha incrementado gracias a que los avances recientes han permitido que las dimensiones, peso y consumo de estos equipos se reduzcan (Sanchez y Sacks; 2007). Se utilizan en ocasiones en las que es necesaria la identificación inmediata, de manera que el análisis se pueda hacer *in-situ* o cerca del punto de muestreo (Alonso et al., 1999b). Por ejemplo, para la detección de compuestos tóxicos en zonas industriales o residenciales en situaciones en las que los niveles de concentración sean elevados o supongan un riesgo para la población (Etiopie, 1997).

Para la medida de COV se han desarrollado cromatógrafos portátiles que proporcionan bajos límites de detección y buena reproducibilidad, con la ventaja añadida de evitar pérdidas por evaporación de los compuestos más

volátiles en la etapa de transporte de las muestras. La desventaja es que el valor de concentración obtenido suele ser un valor instantáneo, no un promedio representativo del periodo de muestreo (Eiceman et al., 2004).

Normalmente, los cromatógrafos portátiles están equipados con detectores muy sensibles y utilizados tradicionalmente, FID, PID o ECD, para poder detectar COV sin necesidad de preconcentrar la muestra. En los últimos años se han puesto a punto algunos equipos portátiles GC-MS para la medida de COV, pero todavía se encuentran en fase de desarrollo; ya que además de que requieren mucho tiempo para la realización de los análisis son menos manejables que los cromatógrafos portátiles equipados con otro tipo de detectores (Mulligan et al., 2006; Zhong et al., 2009).

2.3.4. MEDIDA CONTINUA Y EN LÍNEA DE COV EN AIRE AMBIENTE

Tras un periodo de evaluación de las diversas alternativas en cuanto a técnicas de medida y análisis de COV realizadas entre 1995 y 1996 en áreas urbanas, semirurales e industriales en el País Vasco (Alonso et al., 1999a), en 1997 el Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Bilbao, UPV-EHU, inició campañas sistemáticas de medida de COV en dicha ubicación, que se prolongaron hasta 2001 (Alonso et al., 1999b; Navazo et al., 2001; Durana et al., 2002). Para ello, se utilizó un analizador cromatográfico automático en línea, *VOC Ozone Precursors Analyzer System* de *Perkin Elmer*, con dos columnas cromatográficas (PLOT para los compuestos más ligeros y BP-1 para los compuestos más pesados) y dos detectores FID para la determinación automática de 62 COV entre 2 y 10 átomos de carbono en muestras promedio horarias de aire ambiente, durante 24 horas al día (Navazo et al., 2003b; Gómez et al., 2004).

En enero del año 2003 se inició un programa de medidas en un área alejada de núcleos urbanos importantes y el equipo anteriormente ubicado en la ETSI de Bilbao fue trasladado al Parque Natural de Valderejo, Álava, donde estuvo operativo durante desde 2003 hasta 2005 (Navazo et al., 2006, 2007 y 2008).

En enero de 2004, se reinició la medida sistemática de COV en la ETSI de Bilbao mediante la instalación de un nuevo equipo de características análogas al anterior. Así, se llevaron a cabo medidas de 62 COV entre 2 y 10 átomos de carbono en cada muestra de aire ambiente durante los años 2004, 2007 y 2008 (Durana et al., 2006a y 2008).

La experiencia en la medida continua y en línea de COV en aire ambiente mediante GC-FID, por tanto, es amplia (Durana et al., 2006a).

En enero de 2006, se instaló un nuevo analizador cromatográfico automático en línea en la ETSI de Bilbao. Para completar y ampliar la línea de investigación, el equipo consta de una única columna (una BP-1 de las mismas características a la utilizada mediante el GC-FID) y un único detector: un espectrómetro de masas; para la identificación y cuantificación de COV entre 5 y 11 átomos de carbono (GC-MS). Esta es la zona de volatilidad en la que aparecen más especies no identificadas mediante el sistema GC-FID; ya que tras varios años de experiencia en medidas los compuestos más ligeros quedaron, por lo general, perfectamente identificados (Durana et al., 2006a).

Se conocen muy pocos sistemas GC-MS que se encuentren midiendo COV en la atmósfera de forma rutinaria y continua; ya que resulta una técnica correcta para la identificación de COV en mezclas complejas, pero es un detector caro, poco estable en condiciones de campo y requiere experiencia y conocimientos para la interpretación de los espectros de masas (Durana et al., 2006b). Las medidas realizadas de manera continua, automática y desatendida abarcan cortos periodos de tiempo, en general, inferiores a dos semanas (Wedel et al., 1998; Wang et al., 2004; Maione et al., 2004).

Los objetivos planteados en la puesta a punto y utilización del sistema GC-MS para la medida de COV en la atmósfera, se desarrollan en el marco de investigación de la presente tesis doctoral y se detallan en el siguiente apartado.

2.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El principal objetivo es la adaptación y puesta a punto del sistema GC-MS para la medida continua y en línea de COV. A continuación, se definen los objetivos parciales:

- Puesta a punto del equipo de medida, para alcanzar la sensibilidad y resolución temporal adecuadas.
- Identificación y cuantificación de COV entre 5 y 11 átomos de carbono, algunos no identificados anteriormente mediante la técnica GC-FID. El estudio se centra en los compuestos presentes en atmósferas urbanas y que puedan resultar tóxicos.
- Medida continua y en línea de los COV identificados y perfeccionamiento del método de procesado de datos con el fin de hacerlo lo más automático y sencillo posible.
- Puesta a punto de metodologías específicas de procesado e interpretación, para el procesamiento de toda la información generada, teniendo en cuenta las especiales características del muestreo en línea y sin tratamiento.
- Caracterización de la atmósfera urbana mediante el estudio de las concentraciones de COV proporcionadas por el equipo, para identificar episodios y las posibles fuentes de emisión de los compuestos medidos.

CAPÍTULO 3

PUESTA A PUNTO DE LA TÉCNICA DE MEDIDA

Resumen

En este capítulo se detallan las etapas llevadas a cabo en la preparación del equipo para la medida de COV en aire ambiente en la ETSI de Bilbao, teniendo en cuenta las múltiples variables de operación que permite un sistema GC-MS. En primer lugar se definen y optimizan los parámetros de operación para las etapas de muestreo, análisis y adquisición para obtención de cromatogramas. En segundo lugar, se lleva a cabo la identificación de COV, siendo ésta una de las etapas más importantes de la presente tesis doctoral. En tercer lugar, se evalúan los parámetros analíticos más importantes, para conocer las características de la técnica de análisis. En cuarto lugar, se desarrollan métodos de cuantificación de los COV identificados. Por último, se desarrollan y optimizan metodologías específicas para facilitar la adquisición, procesado, cuantificación y control de calidad de datos, ya que el equipo genera un gran volumen de información.

Antes de comenzar la medida sistemática de COV, ha sido preciso optimizar las condiciones de operación para lograr un buen rendimiento del sistema GC-MS.

Por un lado, las condiciones de toma de muestra y desorción (temperaturas, flujos y presiones) y los parámetros de trabajo del cromatógrafo de gases (columnas cromatográficas, programa de temperaturas del horno) se habían optimizado para el GC-FID, equipo de características análogas al GC-MS en estas primeras etapas y con el que se llevaron a cabo medidas de COV durante largos periodos de tiempo (Navazo et al., 2001, 2006 y 2008; Durana et al., 2002 y 2006a).

Por otro lado, el sistema de detección mediante espectrometría de masas es nuevo en la línea de investigación y, dada la amplia gama de posibilidades que ofrece, se han estudiado en profundidad las alternativas de operación que requiere el equipo para su optimización, tal y como se detalla a continuación.

3.1. METODOLOGÍA DE MEDIDA DE COV

Para la medida continua y en línea de COV se ha utilizado un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas de cuadrupolo, *Clarus 500 GC-MS*, de Perkin Elmer. En la figura 3.1 se muestran los componentes más importantes del equipo utilizado para la medida de COV. A continuación se describen las etapas de muestreo y análisis.

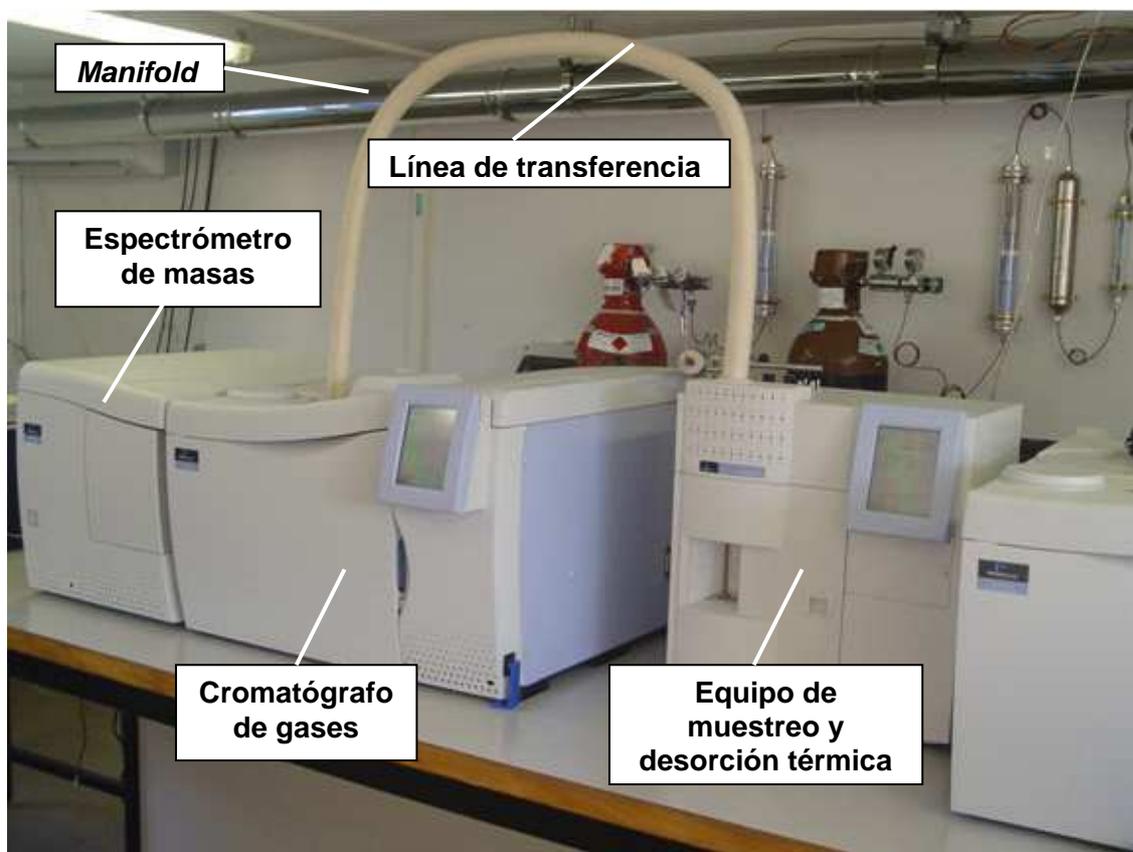


Figura 3.1. Componentes más importantes del equipo de medida de COV

3.1.1. MÉTODOS DE MUESTREO

Se han evaluado dos de las técnicas de muestreo descritas en el capítulo 2: el muestreo directo en trampa fría y el muestreo en tubos rellenos de adsorbente.

- **Muestreo directo**

Para el muestreo directo y análisis en línea se debe preconcentrar la muestra, para lo que se ha utilizado un equipo de muestreo y desorción térmica adaptado a las características del muestreo, *Turbomatrix Thermal Desorber 150* de Perkin Elmer.

El equipo trabaja en línea de forma automática, tomando una muestra cada hora, durante 40 min a un caudal constante de 15 mL/min. La humedad presente en el aire ambiente se elimina mediante un secador *Nafion*, que también retiene los COV polares, que no pueden ser analizados. Después, la muestra pasa a una trampa que se enfría mediante un sistema Peltier hasta -30 °C, donde quedan retenidos los compuestos volátiles por adsorción. El caudal de muestreo es aspirado por una bomba de vacío y es regulado mediante un controlador de flujo másico, como se muestra en la figura 3.2:

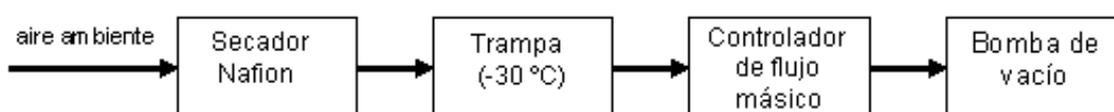


Figura 3.2. Esquema de funcionamiento del muestreo directo

- **Muestreo en tubos rellenos de adsorbente**

La técnica de muestreo en tubos rellenos de adsorbente y posterior análisis mediante GC-MS utilizada se basa en el método TO-17 (USEPA, 1999d). Los adsorbentes utilizados son Tenax TA y Carbotrap, seleccionados por ser adecuados para el muestreo de COV en un amplio rango de volatilidades. Sus características se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características más importantes de los adsorbentes Tenax TA y Carbotrap (Rothweiler et al., 1991)

Característica	Tenax TA	Carbotrap
Hidrófobo	Sí	Sí
Fuerza de adsorción	Débil	Media
Reactividad: formación de productos de degradación	Media	Cierta reactividad con compuestos pesados, con punto de ebullición mayor que 270 °C
Rango de volatilidad apto para el muestreo	C ₇ – C ₂₆	C ₈ – C ₂₀
Envejecimiento del adsorbente	La capacidad de adsorción puede disminuir ligeramente después de ser utilizado más de 5 veces	La capacidad de adsorción no disminuye después de ser utilizado más de 30 veces
Estabilidad térmica	Elevada	Media
Temperatura máxima	350 °C	400 °C
Recuperación de las muestras tras la desorción	Elevada	Muy elevada

El material de los tubos en los que se introduce el adsorbente puede ser acero inoxidable, vidrio o mezcla de ambos. En este caso, se ha utilizado acero inoxidable, más resistente, ya que durante la desorción los tubos son sometidos a grandes fuerzas de compresión. Los tubos tienen 9 cm de longitud y 5 mm de diámetro interior, están abiertos por sus dos extremos y tienen una ranura concéntrica a 1.5 cm de uno de sus extremos. Para mantener el adsorbente en el interior de los tubos, se utilizan filtros de acero inoxidable y un resorte de sujeción en la parte final. Se deja un espacio de 1.5 cm sin adsorbente en los extremos, ya que el horno cubre únicamente los 6 cm centrales.

La granulometría del adsorbente no puede tener un valor mayor que 60/80 mesh, para evitar que se desprenda de los tubos pasando a través de los filtros colocados en los extremos, y que obstruya las líneas del sistema de muestreo y/o desorción térmica. Los tubos se rellenan con 250 mg de Tenax TA 35/60 y Carbotrap 20/40 mesh.

Para el muestreo secuencial se ha seguido el esquema de la figura 3.3: la muestra se toma por aspiración de aire ambiente mediante una bomba de vacío, cuyo caudal está fijado y controlado mediante un medidor y un restrictor

de flujo másico. El caudal de muestreo, 15 mL/min, es aspirado por la bomba durante 40 min y pasa a través del tubo relleno de adsorbente colocado en el muestreador secuencial.

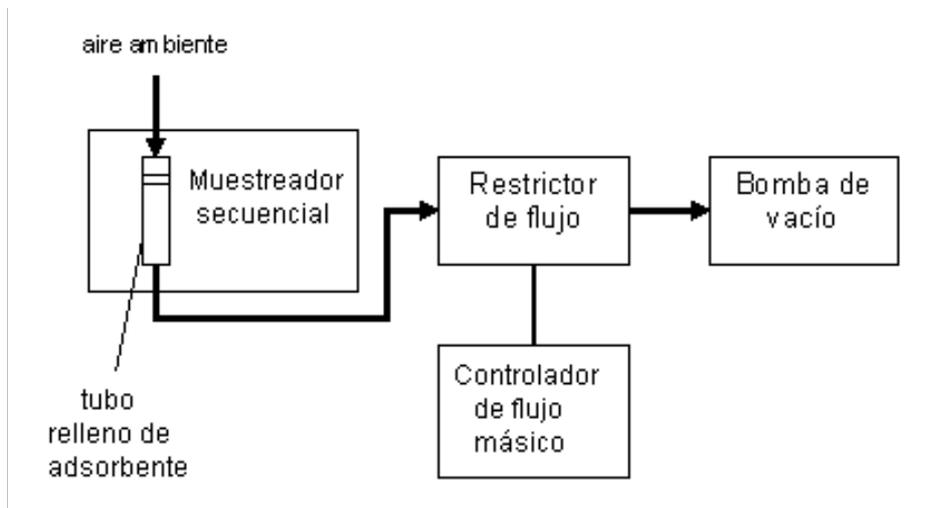


Figura 3.3. Esquema de funcionamiento del sistema de muestreo en tubos rellenos de adsorbente con el muestreador secuencial

El muestreador secuencial (STS-25 de Perkin Elmer) es un equipo portátil e impermeable diseñado para muestrear aire de manera continua en un máximo de 24 tubos rellenos de adsorbente (figura 3.4) y con tiempos de muestreo programables desde un minuto hasta varias horas. Los tapones especiales para los tubos impiden que el adsorbente pueda contaminarse cuando el equipo no está muestreando y los calentadores previenen que se produzca condensación. Los equipos complementarios, bomba de vacío, restrictor de flujo y medidor de flujo másico, se muestran en la figura 3.5.

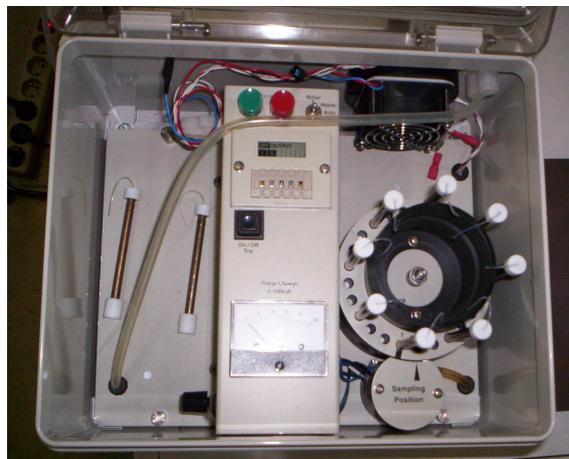


Figura 3.4. Muestreador secuencial



Figura 3.5. Equipos complementarios del sistema de muestreo en tubos rellenos de adsorbente. Bomba de vacío, restrictor y medidor de flujo másico

3.1.2. MÉTODO DE ANÁLISIS

Independientemente del muestreo utilizado, directo o en tubos rellenos de adsorbente, el método de análisis es idéntico a partir de la etapa en la que la muestra se ha concentrado en la trampa a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por tanto, si la muestra ha sido tomada en tubos rellenos de adsorbente, ésta debe desorberse para volverse a concentrar en la trampa. Para ello, se hace pasar un flujo de gas portador a través del mismo durante cierto tiempo y a temperatura suficiente para la que se produzca la desorción de los COV retenidos, que pasan a la trampa.

Después, se desorbe la muestra concentrada en la trampa, mediante su calentamiento durante 6 min. Inicialmente, la trampa pasa casi de manera inmediata de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ a razón de $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, etapa crítica para obtener picos cromatográficos estrechos y evitar la coelución. Después, la trampa permanece a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta completar la etapa de calentamiento. Así, el gas portador arrastra los compuestos retenidos en la trampa, que se desorben por efecto de la temperatura y la corriente gaseosa pasa a la columna del cromatógrafo de gases.

La columna cromatográfica es una BP-1, de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro interno, una anchura de película de $1\text{ }\mu\text{m}$ y con una fase estacionaria no polar de dimetilpolisiloxano. Es una columna de características idénticas a la

empleada en el sistema GC-FID. Permite separar en condiciones óptimas hidrocarburos desde 6 hasta 12 átomos de carbono (Navazo et al., 2003b).

El programa de temperaturas del horno (figura 3.6) se optimizó para el funcionamiento del sistema GC-FID. Inicialmente el horno se encuentra a 46 °C, temperatura a la que se mantiene durante los primeros 15 min de análisis. En una segunda etapa de 24.8 min, la temperatura asciende hasta 170 °C, a razón de 5 °C/min. En una tercera etapa de 2 min la temperatura asciende hasta 200 °C a razón de 15 °C. Finalmente, la temperatura se mantiene a 200 °C durante 6 min. El tiempo total de análisis es de 47.8 min.

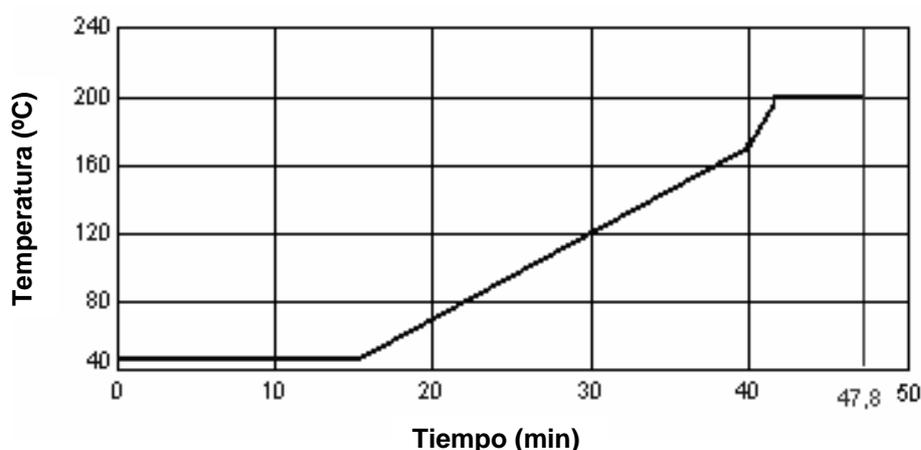
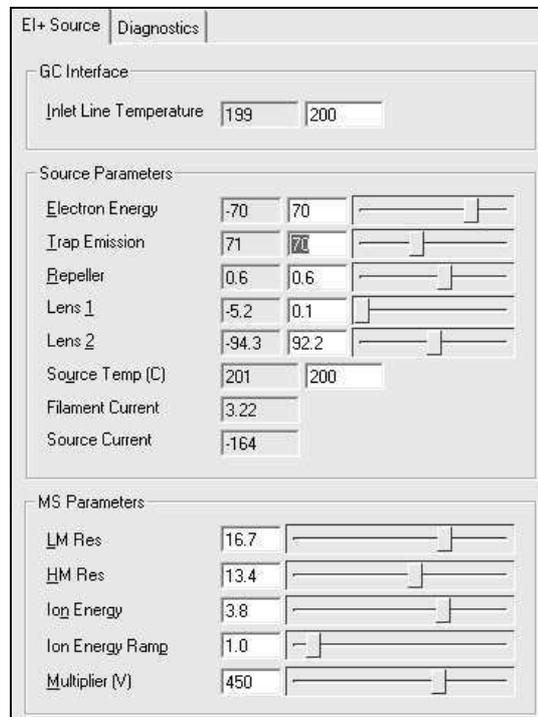


Figura 3.6. Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo de gases

Una vez separados los compuestos de interés mediante la cromatografía de gases, se detectan los picos cromatográficos a medida que eluyen. El detector utilizado es un espectrómetro de masas de cuadrupolo (qMS), en el que se aplica la ionización eléctrica para convertir los componentes de la muestra en iones gaseosos que se separan en función de su relación masa/carga (m/z).

Una de las ventajas más importantes del espectrómetro de masas utilizado es que permite la adquisición simultánea de los espectros de masas mediante los métodos full-Scan y SIR (*Selected Ion Recording*). Mediante el método full-Scan se registran todas las m/z especificadas entre dos límites preestablecidos; mientras que mediante el método SIR se registran una o varias m/z seleccionadas del/los compuesto/s a determinar.

El programa utilizado para controlar el sistema GC-MS, así como para adquirir y reprocesar los resultados es el *TurboMass* (Perkin Elmer, 2006a). Mediante este programa se establecen las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas, cuyos valores habituales se muestran la figura 3.7:



The screenshot displays the TurboMass software interface with three main sections: GC Interface, Source Parameters, and MS Parameters. Each section contains various numerical values and sliders for parameter adjustment.

Section	Parameter	Value
GC Interface	Inlet Line Temperature	199 / 200
	Source Temp (C)	201 / 200
Source Parameters	Electron Energy	-70 / 70
	Trap Emission	71 / 70
	Repeller	0.6 / 0.6
	Lens 1	-5.2 / 0.1
	Lens 2	-94.3 / 92.2
	Filament Current	3.22
	Source Current	-164
MS Parameters	LM Res	16.7
	HM Res	13.4
	Ion Energy	3.8
	Ion Energy Ramp	1.0
	Multiplier (V)	450

Figura 3.7. Condiciones de trabajo habituales de la interfase, fuente y espectrómetro de masas

Aunque algunos valores pueden variarse de manera manual, para que la sensibilidad del equipo sea óptima se lleva a cabo el *Autotune*, un procedimiento mediante el que las condiciones de trabajo son ajustadas de manera automática mediante el *TurboMass*. Este procedimiento debe repetirse frecuentemente sobre todo cuando varíen las condiciones de operación. Variaciones muy pequeñas de un *Autotune* a otro indican condiciones estables del equipo.

La temperatura de la línea de entrada, entre el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas, se ha establecido en 200°C, temperatura máxima que alcanza el horno y temperatura de la fuente.

El haz de electrones con el que se bombardea la muestra tiene una energía de 70 eV, suficiente para que se produzca la ionización de las moléculas por impacto electrónico (figura 3.8). Además, es el valor fijado para la obtención de los espectros de masas de la librería que dispone el *TurboMass*.

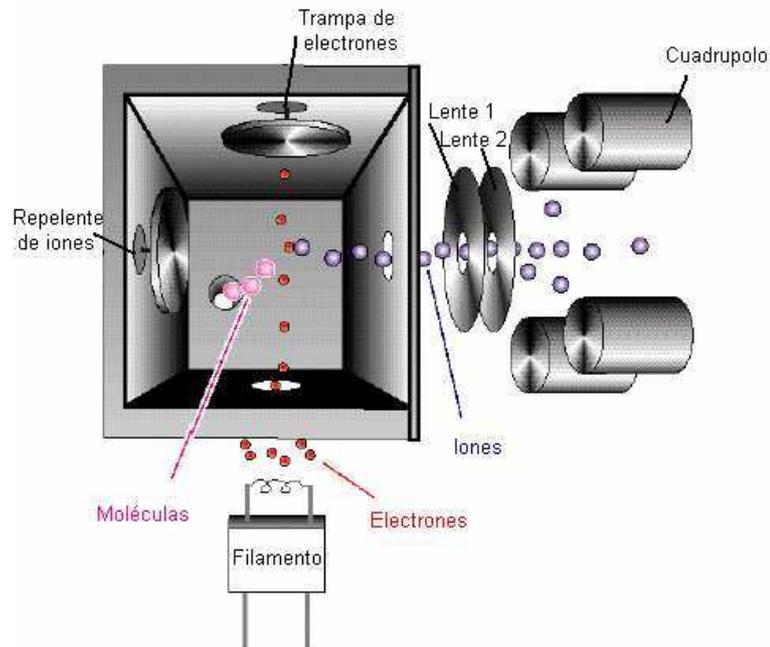


Figura 3.8. Esquema de la fuente del Espectrómetro de masas del cuadrupolo (Adaptado de Perkin Elmer, 2006b)

La función de la trampa es atraer aquellos electrones que no han chocado con las moléculas para dar lugar a iones. El valor de la emisión de la trampa debe optimizarse para las condiciones concretas de operación. Se recomienda trabajar con un valor de emisión de la trampa bajo, entre 50 y 200 μA . Tras varios ensayos se ha decidido trabajar con a 70 μA , ya que se obtiene la sensibilidad máxima.

La función del repelente es desviar los iones fuera de la fuente. Un aumento en su voltaje puede mejorar la sensibilidad, pero puede distorsionar la señal. Su valor suele oscilar entre 0.1 y 1 V, indicando un valor mayor que 3 la necesidad de limpiarlo. Habitualmente se comienza a trabajar con un valor de 0.1, aumentándolo eventualmente a medida que se va ensuciando la fuente, sin sobrepasar su valor límite. En las condiciones de la figura 3.7 el repelente ha trabajado a 0.6.

Las lentes 1 y 2 actúan como filtro de iones previos al detector. Aunque su valor puede modificarse manualmente, no se ha hecho, ya que el *TurboMass* encuentra mediante el *Autotune* el óptimo para maximizar la intensidad los picos correspondientes a los iones detectados.

La temperatura de la fuente debe encontrarse entre 150 y 220 °C, ya que valores menores impiden la fragmentación de las moléculas. Se ha fijado en un valor de 200 °C, ya que también es el valor de la temperatura de la línea de entrada y, de esta manera, se mantiene la temperatura uniforme.

La corriente del filamento y la corriente de la fuente son parámetros que no pueden ajustarse, pero son indicadores de la calidad de la operación. El valor de la corriente del filamento debe estar en el intervalo 2.5 y 4.0 A, ya que con valores mayores que el tiempo de vida del filamento se ve reducido. La corriente de la fuente debe ser al menos dos veces el valor de la corriente de emisión; según especificaciones del fabricante (Perkin Elmer, 2006a).

La función de la resolución de masas bajas (LM Res) y la resolución de masas altas (HM Res) es controlar la anchura de los picos correspondientes a los iones detectados. Su valor puede modificarse manualmente, pero se ha fijado el valor especificado por el *TurboMass* mediante el *Autotune*.

La energía y la rampa de energía controlan la aceleración de los iones. Ambos parámetros están relacionados. En términos gráficos la energía sería el corte con el eje de ordenadas y la rampa de energía la pendiente. Normalmente, se ajusta primero la rampa iónica: 1, para una fuente limpia (como ha sido en este caso, figura 3.7) y 3, para una fuente sucia. Después, se ajusta la energía iónica con valores entre 0.0 y 2.5, por lo que en este caso concreto debe disminuirse (ver figura 3.7).

La función del multiplicador es amplificar la corriente de los iones registrada. Debe establecerse entre 220 y 600 V. En general, cuanto mayor es el voltaje mayor es la señal registrada; pero a partir de cierto valor un aumento del valor del multiplicador no se traduce en un aumento de la relación señal/ruido; ya

que el ruido crece considerablemente. En las condiciones de trabajo habituales, el valor óptimo se ha encontrado entre 450 y 500 V (Perkin Elmer, 2006a).

Por último, para que las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas se mantengan estables, varias partes del equipo trabajan a vacío ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr). Concretamente, se hace vacío en una cámara de aluminio donde se encuentran los módulos más susceptibles de ensuciarse: la fuente, las partes ópticas y el analizador de cuadrupolo.

3.1.3 EQUIPOS AUXILIARES Y GASES

Además de los sistemas de toma de muestra y análisis anteriormente descritos, son necesarios algunos equipos auxiliares y gases.

El gas portador, helio, se suministra mediante botella a 200 bares de presión, fluye aproximadamente a 5 mL/min y se hace pasar por varios filtros para eliminar el oxígeno y la humedad.

El aire de elevada pureza necesario para el movimiento de válvulas se suministra mediante un generador de aire cero, un sistema que depura hidrocarburos y la humedad de la corriente gaseosa. Este nivel de pureza aporta grandes mejoras en la relación señal/ruido y mayor estabilidad de la línea de base, lo que se traduce en un aumento de la sensibilidad.

Por último, para mantener la temperatura del laboratorio en torno a 20 °C, se dispone de un sistema de aire acondicionado. Al terminar un análisis, la temperatura del horno del cromatógrafo es de 200 °C y el tiempo para que descienda hasta la temperatura inicial, 46 °C, es solamente de 12.2 minutos (ciclo, 60 min – análisis, 47.8 min). Si la temperatura ambiente del laboratorio es elevada puede ocurrir que la temperatura del horno no descienda hasta 46 °C en el tiempo establecido, lo que puede provocar retrasos en la toma de muestra.

3.2. IDENTIFICACIÓN DE COV EN MUESTRAS DE AIRE AMBIENTE

3.2.1. IDENTIFICACIÓN POSITIVA MEDIANTE GC-MS

Mediante el sistema GC-MS es posible la identificación de un gran número de COV entre 5 y 11 átomos de carbono. Es un procedimiento complejo, ya que en el cromatograma de una muestra de aire ambiente adquirido en método full-Scan, se registran un gran número de picos cromatográficos, correspondientes a compuestos de diferentes familias: alcanos, alquenos, cíclicos, clorados, monoaromáticos, poliaromáticos e incluso, algún compuesto oxigenado no polar (de Blas, 2008)

La primera etapa es la identificación de los picos cromatográficos mediante su tiempo de retención. La predicción teórica de los tiempos de retención puede ser de ayuda, para lo que se pueden utilizar técnicas basadas en la estructura molecular y propiedades de interés (Katritzky y Gordeev, 1993; Katritzky et al., 1994). No obstante, se prefiere el análisis de muestras patrón para identificar los COV por comparación de sus tiempos de retención con los obtenidos en las muestras patrón. Las tres mezclas patrón utilizadas se describen a continuación.

El primer patrón utilizado, es una mezcla gaseosa en botella preparada por el NPL, que contiene los 30 COV precursores de ozono cuya medida es recomendada por la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Los compuestos identificados mediante el sistema GC-MS son los 16 siguientes; por orden de elución:

- | | | | |
|----|-----------------------|-----|-----------------------|
| 1. | 1-penteno | 9. | n-octano |
| 2. | n-pentano | 10. | etilbenceno |
| 3. | 2-metilpentano | 11. | m&p-xileno |
| 4. | n-hexano | 12. | o-xileno |
| 5. | benceno | 13. | 1,3,5-trimetilbenceno |
| 6. | n-heptano | 14. | 1,2,4-trimetilbenceno |
| 7. | 2,2,4-trimetilpentano | 15. | 1,2,3-trimetilbenceno |
| 8. | tolueno | | |

Los compuestos m-xileno y p-xileno se integran en el mismo pico cromatográfico (nº 11 de la lista anterior) debido a que coeluyen en la columna BP-1. Son dos isómeros difíciles de separar mediante columnas convencionales, pero es aceptado que su concentración se exprese mediante la suma de ambos isómeros (Directiva 2008/50/CE).

El segundo patrón utilizado es una mezcla líquida de 35 alcanos ramificados entre 5 y 10 átomos de carbono. La estructura molecular estos compuestos es similar, por lo que muestran espectros de masas muy parecidos y, en ocasiones, ha sido necesario contrastar algunos tiempos de retención con los disponibles en la bibliografía en condiciones cromatográficas similares (Kuntasal et al., 2005; SGE Analytical Science, 2006). Se ha logrado identificar positivamente 29 compuestos que se muestran por orden de elución:

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| 16. 2,3-dimetilbutano | 31. 3-etilhexano |
| 17. 3-metilpentano | 32. 3-metilheptano |
| 18. 2,2-dimetilpentano | 33. 3,5-dimetilheptano |
| 19. 2,4-dimetilpentano | 34. 2,3-dimetilheptano |
| 20. 2,2,3-trimetilbutano | 35. 3,4-dimetilheptano |
| 21. 3,3-dimetilpentano | 36. 2-metiloctano |
| 22. 2-metilhexano | 37. 3-metiloctano |
| 23. 2,3-dimetilpentano | 38. 3,3-dimetilpentano |
| 24. 3-metilhexano | 39. 2,2-dimetiloctano |
| 25. 3-etilpentano | 40. 3,3-dimetiloctano |
| 26. 2,2-dimetilhexano | 41. 2,3-dimetiloctano |
| 27. 2,5-dimetilhexano | 42. 2-metilnonano |
| 28. 2,3-dimetilhexano | 43. 3-etiloctano |
| 29. 2-metilheptano | 44. 3-metilnonano |
| 30. 4-metilheptano | |

Entre los 6 compuestos presentes en el segundo patrón no se han incluido en la lista anterior, el i-pentano, por ser demasiado ligero y el 2-metilpentano identificado anteriormente. Los otros 4 compuestos, coeluyen por parejas:

- 2,4-dimetilhexano y 2,2,3-trimetilpentano, ambos de 8 átomos de carbono (inicialmente identificado como 2,4-dimetilhexano)
- 3,3-dimetilheptano y 2,4-dimetilheptano, ambos de 9 átomos de carbono (inicialmente identificado como 3,3-dimetilheptano).

La respuesta full-Scan de estos picos cromatográficos es mayor que la de otros compuestos identificados con el mismo número de átomos de carbono.

En la figura 3.9 se han representado las respuestas iniciales, asignadas la concentración de un único compuesto y las corregidas, asignadas dos compuestos. La respuesta de 2,4-dimetilhexano y 2,2,3-trimetilheptano es similar a la del resto de compuestos de 8 átomos de carbono. Sin embargo, la respuesta de 3,3-dimetilheptano y de 2,4-dimetilheptano muestra un valor algo mayor, lo que puede deberse a que el pico coeluye, aunque está perfectamente separado, con el de 3,5-dimetilpentano.

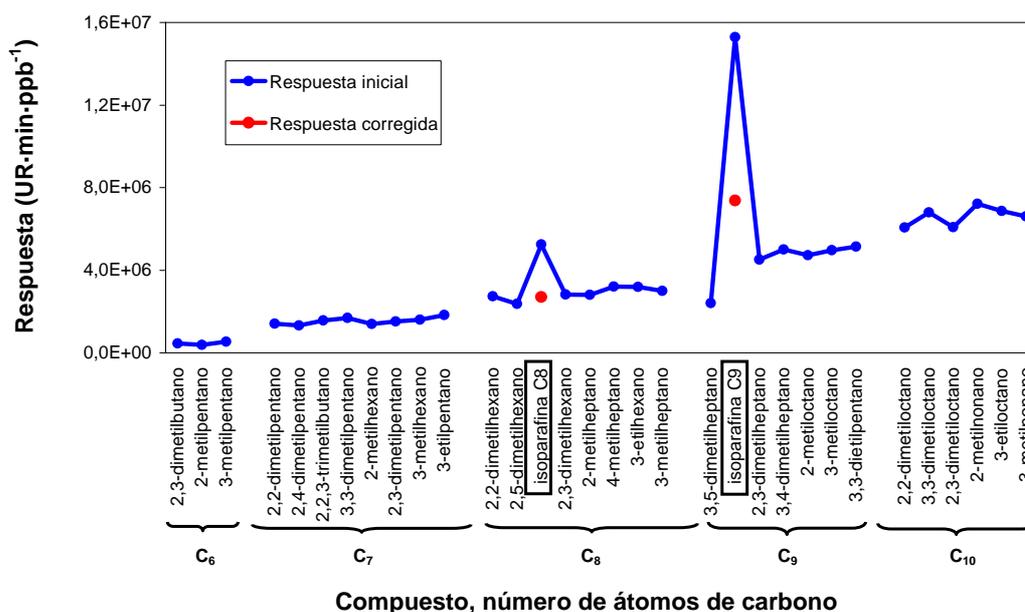


Figura 3.9. Respuesta de los alcanos ramificados C₆-C₁₀ en el método full-Scan

El tercer patrón utilizado es una mezcla líquida de 26 hidrocarburos de varias familias: alcanos, alquenos, aromáticos, cíclicos y clorados. Todos han sido identificados y se muestran a continuación por orden de elución. Se excluyen de la lista el tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno presentes en el gas patrón.

- | | |
|------------------------------------|---------------------|
| 45. metilciclopentano | 57. estireno |
| 46. tetracloruro de carbono | 58. n-nonano |
| 47. ciclohexano | 59. i-propilbenceno |
| 48. tricloroetileno | 60. n-propilbenceno |
| 49. 1-hepteno | 61. m-etiltolueno |
| 50. metilciclohexano | 62. p-etiltolueno |
| 51. 2,3,4-trimetilpentano | 63. o-etiltolueno |
| 52. 1,4-dimetilciclohexano (cis) | 64. n-decano |
| 53. tetracloroetileno | 65. m-dietilbenceno |
| 54. 1,4-dimetilciclohexano (trans) | 66. p-dietilbenceno |
| 55. 1,2-dimetilciclohexano (cis) | 67. n-undecano |
| 56. etilciclohexano | 68. naftaleno |

En total se han identificado **69 compuestos** mediante **68 picos cromatográficos**. Además, se ha conseguido identificar varios compuestos no presentes en ninguna de las muestras patrón: 1,3-dimetilciclopentano, 1,2,4-trimetilciclopentano, 1,2-dimetilciclohexano (trans), 2,4-dimetilhexano y n-dodecano, por comparación con tiempos o índices de retención disponibles en la bibliografía y posterior verificación mediante su espectro de masas (Kuntasal et al., 2005; SGE Analytical Science, 2006). En la tabla 3.2 se muestran los 68 picos cromatográficos, por orden de elución, número CASH, sinónimos y la abreviatura utilizada por la USEPA en las PAMS (USEPA, 1996).

Tabla 3.2. COV identificados mediante GC-MS: nº CASH, sinónimos y abreviatura

nº	nº CASH ^{a,b,c}	Compuesto ^{a,b,c}	Sinónimos ^{a,b,c}	Abreviatura ^d
1	109-67-1	1-penteno	-	1pnte
2	109-66-0	n-pentano	pentano	npna
3	107-83-5	2,3-dimetilbutano	-	23dmb
4	96-14-0	2-metilpentano	isohexano	2mpna
5	96-14-0	3-metilpentano	-	3mpna
6	110-54-3	n-hexano	hexano	nhexa
7	590-35-2	2,2-dimetilpentano	neoheptano	22dmp*
8	96-37-7	metilciclopentano	-	mcpna
9	108-08-7	2,4-dimetilpentano	-	24dmp
10	464-06-2	2,2,3-trimetilbutano	-	223tmb*
11	71-43-2	benceno	ciclohexatrieno	benz
12	562-49-2	3,3-dimetilpentano	-	33dmp*
13	56-23-5	tetracloruro de carbono	tetraclorometano, perclorometano	ccl4*
14	110-82-7	ciclohexano	hexahidrobenceno, hexametileno	cyhxa
15	591-76-4	2-metilhexano	isoheptano	2mhxa
16	565-59-3	2,3-dimetilpentano	-	23dmp
17	589-34-4	3-metilhexano	-	3mhxa
18	617-78-7	3-etilpentano	-	3epna*
19	79-01-5	tricloroetileno	1,1,2-tricloroetileno, tricloroeteno, tricloruro de etileno	tce*
20	592-76-7	1-hepteno	-	1hpte*
21	540-84-1	2,2,4-trimetilpentano	isobutiltrimetilmetano i-octano ^e	224tmp
22	142-82-5	n-heptano	heptano	nhep
23	108-87-2	metilciclohexano	-	mcyhx
24	590-73-8	2,2-dimetilhexano	neo-octano	22dmhxa*
25	592-13-2	2,5-dimetilhexano	-	25dmhxa*
26	565-75-3	2,3,4-trimetilpentano	-	234tmp
27	108-88-3	tolueno	metilbenceno	tolu
28	584-94-1	2,3-dimetilhexano	-	23dmhxa*
29	592-27-8	2-metilheptano	isooctano	2mhpep

nº	nº CASH ^{a,b,c}	Compuesto ^{a,b,c}	Sinónimos ^{a,b,c}	Abreviatura ^d
30	589-53-7	4-metilheptano	-	4mhép*
31	619-99-8	3-etilhexano	-	3ehxa*
32	589-81-1	3-metilheptano	-	3mhép
33	624-29-3	1,4-dimetilciclohexano (cis)	-	14dmcyhxa(c)*
34	111-65-9	n-octano	-	noct
35	127-18-4	tetracloroetileno	percloroetileno, tetracloroeteno, 1,1,2,2-tetracloroetileno.	pce*
36	2207-04-7	1,4-dimetilciclohexano (trans)	-	14dmcyhxa (t)*
37	2207-01-4	1,2-dimetilciclohexano (cis)	-	12dmcyhxa (c)*
38	1678-91-7	etilciclohexano	-	ecyhxa
39	926-82-9	3,5-dimetilheptano	-	35dmhép*
40	100-41-4	etilbenceno	feniletano	ebenz
41	584-94-1	2,3dimetilheptano	-	23dmhép*
42	108-38-3	m-xileno	1,3-dimetilbenceno	m/pxy
	106-42-3	p-xileno	1,4-dimetilbenceno	
43	922-28-1	3,4-dimetilheptano	-	34dmhép
44	3221-61-2	2-metiloctano	-	2mocht*
45	2216-33-3	3-metiloctano	-	3mocht*
46	100-42-5	estireno	vinilbenceno, feniletileno	styr
47	1067-20-5	3,3-dietilpentano	tetraetilmetano	33depna*
48	95-47-6	o-xileno	1,2-dimetilbenceno	oxyl
49	111-84-2	n-nonano	nonano	nnon
50	98-82-8	i-propilbenceno	cumeno, 2-fenilpropano	ispbz
51	15869-87-1	2,2-dimetiloctano	-	22dmocht*
52	4110-44-5	3,3-dimetiloctano	-	33dmocht*
53	103-65-1	n-propilbenceno	1-fenilpropano	npbz
54	620-14-4	m-etiltolueno	1-etil-3-metilbenceno, 3-etiltolueno	metol
55	7146-60-3	2,3-dimetiloctano	-	23dmocht
56	622-96-8	p-etiltolueno	1-etil-4-metilbenceno, 4-etiltolueno	petol
57	108-67-8	1,3,5-trimetilbenceno	mesitileno	135tmb
58	871-83-0	2-metilnonano	-	2mnon*
59	5881-17-4	3-etiloctano	-	3eocht*
60	611-14-3	3-metilnonano	-	3mnon*
61	611-14-3	o-etiltolueno	1-etil-2-metilbenceno, 2-etiltolueno	oetol
62	95-63-6	1,2,4-trimetilbenceno	pseudocumeno	124tmb
63	124-18-5	n-decano	decano	ndec
64	526-73-8	1,2,3-trimetilbenceno	hemimeliteno	123tmb
65	141-93-5	m-dietilbenceno	1,3-dietilbenceno	mdeben
66	105-05-5	p-dietilbenceno	1,4-dietilbenceno	pdeben
67	1120-21-4	n-undecano	undecano	nundc
68	91-20-3	naftaleno	-	naph*

^a Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo, 2009;

^b Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional de EEUU, 2007;

^c Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, NIST Chemistry WebBook, 2005;

^d USEPA, 1996. La USEPA no facilita abreviatura para algunos COV señalados (*), casos en los que se ha utilizado una terminología similar;

^e Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire y una atmósfera más limpia en Europa

Para verificar la correcta asignación de cada compuesto, se ha utilizado como herramienta el índice de retención o índice de retención de Kováts (Kováts, 1958). Es un parámetro menos dependiente de las condiciones de operación que el tiempo de retención. Relaciona el tiempo de retención de un compuesto con los tiempos de retención de los alcanos lineales más cercanos (IUPAC, 1997). El índice de retención de un alcano lineal es 100 veces su número de átomos de carbono; por ejemplo, el índice de retención de n-octano es 800. Para un compuesto *i* y condiciones de análisis isoterma, el índice de retención se calcula mediante la siguiente expresión; tomando como referencia los tiempos de retención de los dos alcanos lineales entre los que eluye:

$$\text{Índice de retención} = 100 \left[n + \frac{\log(t_{R,i}) - \log(t_{R,n})}{\log(t_{R,N}) - \log(t_{R,n})} \right]$$

Donde, *n* es el número de átomos de carbono del alcano lineal más corto; $t_{R,i}$ es el tiempo de retención del compuesto de interés; $t_{R,n}$ es el tiempo de retención del alcano más corto; y $t_{R,N}$ es el tiempo de retención del alcano más largo.

El índice de retención es una herramienta muy útil para la identificación de compuestos, siempre que se disponga de una base de datos de índices de retención para la columna cromatográfica utilizada: PSEUDO-SADTLER (Richmond, 1996 y 1997) o los disponibles en el Libro del Web de Química del NIST (2005). Por otro lado, si el índice de retención de un compuesto no está disponible en las bases de datos puede calcularse a partir de su temperatura de ebullición (Zenkevich, 1998) o a partir de índices topológicos que dependen de su estructura molecular (Li et al., 2005).

En este trabajo se han obtenido los índices de retención del NIST (2005), que hace referencia a una columna BP-1 de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro interno y una anchura de película de 0.75 μm . El gas portador es helio y el programa de temperaturas del horno comienza en 50 °C hasta 200 °C, con una velocidad de calentamiento constante de 5 °C/min (NIST, 2005). Aunque los índices de retención obtenidos en un laboratorio concreto pueden extrapolarse incluso en condiciones diferentes de flujo de gas portador (Budahegyi et al.,

1983), los índices de retención extraídos de NIST y los obtenidos experimentalmente pueden diferir, por diferencias en la anchura de película de la columna y en el programa de temperaturas del horno (Massold, 2007).

En la tabla 3.3 se muestran los índices de retención extraídos de NIST (2005) y los obtenidos experimentalmente mediante GC-MS y GC-FID; para los picos cromatográficos identificados, excepto el 1-penteno y naftaleno; ya que no se dispone de tiempos de retención de n-butano y n-dodecano necesarios para el cálculo de sus índices de retención. La columna utilizada en ambos sistemas es una BP-1 y el programa de temperatura del horno se corresponde con el descrito en el apartado 2.1.2. También se muestran las diferencias entre los índices de retención experimentales y los extraídos del NIST (2005).

Tabla 3.3. Índices de retención (IR) extraídos de NIST y obtenidos experimentalmente. Diferencias entre IR.

Nº	Compuesto	Índice de retención			Diferencias	
		NIST	GC-MS	GC-FID	IR _{NIST} -IR _{GC-MS}	IR _{NIST} -IR _{GC-FID}
2	n-pentano	500			-	
3	2,3-dimetilbutano	563	562	-	1	-
4	2-metilpentano	563	565	-	-2	-
5	3-metilpentano	579	581	-	-2	-
6	n-hexano	600			-	
7	2,2-dimetilpentano	-	623	-	-	-
8	metilciclopentano	-	626	626	-	-
9	2,4-dimetilpentano	-	629	629	-	-
10	2,2,3-trimetilbutano	-	635	-	-	-
11	benceno	652	650	651	2	1
12	3,3-dimetilpentano	-	655	-	-	-
13	tetracloruro de carbono	663	655	-	8	-
14	ciclohexano	662	660	660	2	2
15	2-metilhexano	664	667	667	-3	-3
16	2,3-dimetilpentano	668	670	669	-2	-1
17	3-metilhexano	674	677	676	-3	-2
18	3-etilpentano	-	687	-	-	-
19	tricloroetileno	691	688	689	3	2
20	1-hepteno	-	690	-	-	-
21	2,2,4-trimetilpentano	691	691	690	0	1
22	n-heptano	700			-	
23	metilciclohexano	728	728	728	0	0
24	2,2-dimetilhexano	-	729	-	-	-
25	2,5-dimetilhexano	-	741	-	-	-
26	2,3,4-trimetilpentano	-	760	760	-	-
27	tolueno	761	764	765	-3	-4
28	2,3-dimetilhexano	-	769	-	-	-
29	2-metilheptano	765	774	774	-9	-9
30	4-metilheptano	-	775	-	-	-
31	3-etilhexano	-	780	-	-	-

Nº	Compuesto	Índice de retención			Diferencias	
		NIST	GC-MS	GC-FID	IR _{NIST} -IR _{GC-MS}	IR _{NIST} -IR _{GC-FID}
32	3-metilheptano	-	781	780	-	-
33	1,4-dimetilciclohexano(cis)	-	785	-	-	-
34	n-octano	800			-	
35	tetracloroetileno	807	801	802	6	5
36	1,4-dimetilciclohexano(trans)	-	806	-	-	-
37	1,2-dimetilciclohexano(cis)	-	834	-	-	-
38	etilciclohexano	-	839	-	-	-
39	3,5-dimetilheptano	-	843	-	-	-
40	etilbenceno	855	857	858	-2	-3
41	2,3-dimetilheptano	-	863	-	-	-
42	m-xileno	864	865	866	-1	-2
	p-xileno	864	865	866	-1	-2
43	3,4-dimetilheptano	-	867	-	-	-
44	2-metiloctano	-	870	-	-	-
45	3-metiloctano	873	877	-	-4	-
46	estireno	881	882	884	-1	-3
47	3,3-dietilpentano	-	884	-	-	-
48	o-xileno	887	886	887	1	0
49	n-nonano	900			-	
50	i-propilbenceno	919	919	926	0	-7
51	2,2-dimetiloctano	-	922	-	-	-
52	3,3-dimetiloctano	-	942	-	-	-
53	n-propilbenceno	949	950	952	-1	-3
54	m-etiltolueno	956	957	958	-1	-2
55	2,3-dimetiloctano	-	961	-	-	-
56	p-etiltolueno	958	960	961	-2	-3
57	1,3,5-trimetilbenceno	963	965	966	-2	-3
58	2-metilnonano	-	969	-	-	-
59	3-etiloctano	-	973	-	-	-
60	3-metilnonano	972	975	-	-3	-
61	o-etiltolueno	975	976	977	-1	-2
62	1,2,4-trimetilbenceno	990	989	991	1	-1
63	n-decano	1000			-	
64	1,2,3-trimetilbenceno	1019	1019	-	0	-
65	m-dietilbenceno	-	1046	-	-	-
66	p-dietilbenceno	1051	1054	-	-3	-
67	n-undecano	1100			-	

Salvo algunas excepciones, las diferencias están en el intervalo 0 ± 5 , lo que verifica la correcta identificación (figura 3.10). Se han revisado diferencias cuyo valor absoluto es igual o mayor que 5, que pueden ser debidas a los programas de temperatura y a la anchura de película de la columna: tetracloruro de carbono (GC-MS), y 2-metilheptano, tricloroetileno y tetracloroetileno (GC-MS y GC-FID). La elevada diferencia observada entre el índice de retención teórico y el obtenido mediante GC-FID para el i-propilbenceno puede ser debida a que la identificación de este compuesto mediante el GC-FID sea incorrecta. En el apartado 2.2.2 del presente capítulo se revisa la identificación de este compuesto mediante el GC-FID.

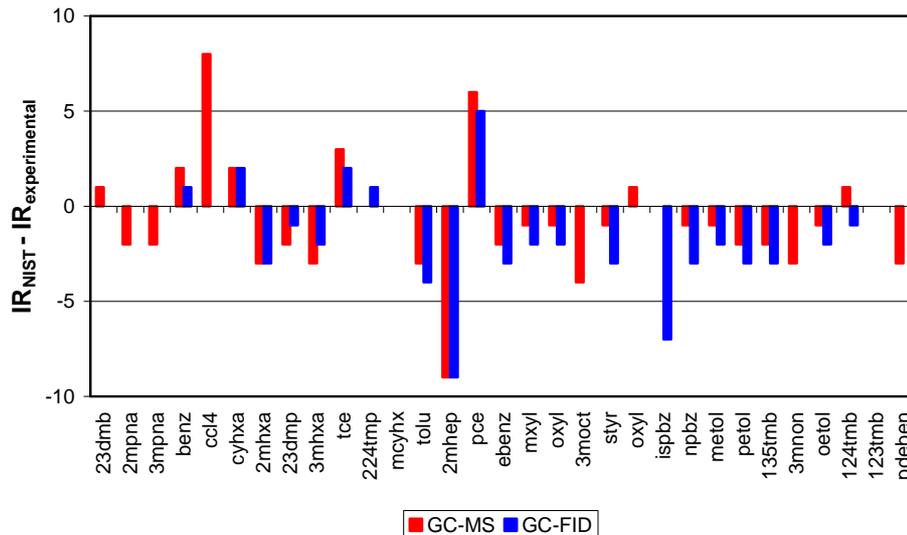


Figura 3.10. Diferencias de índices de retención extraídos de NIST respecto de los experimentales: GC-MS y GC-FID (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

Por tanto, los índices de retención resultan especialmente útiles para la identificación de compuestos que muestran espectros de masas similares (Babushok et al., 2007). Así, siempre que exista un pico no identificado en una muestra de aire ambiente, se puede calcular su índice de retención a partir de su tiempo de retención y de los tiempos de retención de los dos alcanos lineales entre los que eluye. Después se realiza una búsqueda de compuestos con similar índice de retención y, finalmente, se verifica la identificación del compuesto mediante su espectro de masas. Este procedimiento ha permitido la identificación de nuevos compuestos mediante el GC-FID que se detalla en el siguiente apartado.

3.2.2. IDENTIFICACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS MEDIANTE GC-FID

Mediante el sistema GC-FID utilizado para la medida de COV en la ETSI de Bilbao es posible identificar y cuantificar de manera automática 62 COV (C_2 - C_{10}) en muestras de aire ambiente. Los 27 compuestos más ligeros (C_2 - C_5) se separan mediante una columna PLOT; quedando perfectamente identificados todos los picos cromatográficos. En la columna BP-1 se separan los 35 compuestos restantes (C_6 - C_{10}) quedando sin identificar bastantes picos cromatográficos, especialmente en la parte final del cromatograma (Durana et al., 2006a).

Por otro lado, mediante el GC-MS se ha logrado identificar sistemáticamente 68 picos cromatográficos (C_5 - C_{11}) de los que 40 son identificados también mediante el GC-FID, 5 en la columna PLOT (C_2 - C_5) y 35 en la columna BP-1 (C_6 - C_{10}). Para identificar los 28 COV restantes y detectar posibles errores de asignación en el sistema GC-FID, se han estudiado varios cromatogramas correspondientes a un periodo de tiempo durante el que el GC-FID y el GC-MS midieron de manera simultánea. Se han calculado los tiempos de retención esperados en el análisis GC-FID, mediante los índices de retención del GC-MS y los tiempos de retención de los n-alcános identificados en la columna BP-1 del GC-FID: n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano.

En la tabla 3.4 se presentan, a modo de ejemplo, los resultados de la muestra tomada a las 8 UTC del día 13 de noviembre de 2007. Se muestran los tiempos de retención teóricos calculados a partir de los índices de retención y los medidos experimentalmente, así como las diferencias entre ambos valores. En el anexo I se muestra el cromatograma obtenido mediante GC-FID para dicha muestra, donde se asigna cada COV a su pico cromatográfico. Los 27 compuestos señalados en azul son aquellos no identificados previamente en las medidas rutinarias con GC-FID. El único compuesto identificado sistemáticamente mediante GC-MS y que, de momento, no se ha podido identificar mediante el GC-FID es el 3,4-dimetilheptano, que suele presentarse en concentraciones por debajo del límite de detección.

Tabla 3.4. Tiempos de retención teóricos, experimentales y diferencias para los 68 picos cromatográficos que se pretende identificar mediante GC-FID

nº	Compuesto	$T_{r, \text{teórico}}$ (min)	$T_{r, \text{experimental}}$ (min)	Diferencia: $T_{r, \text{teórico}} - T_{r, \text{experimental}}$ (min)
6	n-hexano	9.242		-
7	2,2-dimetilpentano	10.679	10.683	0.004
8	metilciclopentano	10.882	10.919	0.037
9	2,4-dimetilpentano	11.089	11.102	0.013
10	2,2,3-trimetilbutano	11.515	11.528	0.013
11	benceno	12.653	12.736	0.083
12	3,3-dimetilpentano	13.057	13.045	-0.012
13	tetracloruro de carbono	13.057		
14	ciclohexano	13.473	13.448	-0.025
15	2-metilhexano	14.079	14.079	0.000
16	2,3-dimetilpentano	14.347	14.291	-0.056
17	3-metilhexano	14.992	14.945	-0.047

nº	Compuesto	T _r , teórico (min)	T _r experimental (min)	Diferencia: T _r , teórico – T _r , experimental (min)
18	3-etilpentano	15.864	15.710	-0.154
19	tricloroetileno	16.065	15.991	-0.074
20	1-hepteno	16.268	16.323	0.055
21	2,2,4-trimetilpentano	16.371		
22	n-heptano	17.323		-
23	metilciclohexano	19.186	19.255	0.069
24	2,2-dimetilhexano	19.256	19.440	0.184
25	2,5-dimetilhexano	20.118	20.154	0.036
26	2,3,4-trimetilpentano	21.562	21.609	0.047
27	tolueno	21.879	22.005	0.126
28	2,3-dimetilhexano	22.282	22.368	0.086
29	2-metilheptano	22.692	22.768	0.076
30	4-metilheptano	22.775	22.877	0.102
31	3-etilhexano	23.194	23.317	0.123
32	3-metilheptano	23.279	23.400	0.121
33	1,4-dimetilciclohexano (cis)	23.621	23.730	0.109
34	n-octano	24.950		-
35	tetracloroetileno	25.003	25.099	0.096
36	1,4-dimetilciclohexano (trans)	25.271	25.400	0.129
37	1,2-dimetilciclohexano (cis)	26.823	26.933	0.110
38	etilciclohexano	27.109	27.206	0.097
39	3,5-dimetilheptano	27.341	27.402	0.061
40	etilbenceno	28.168	28.267	0.099
41	2,3-dimetilheptano	28.530	28.607	0.077
42	m-xileno	28.652	28.745	0.093
	p-xileno	28.652		
43	3,4-dimetilheptano	28.774	-	-
44	2-metiloctano	28.959	29.024	0.065
45	3-metiloctano	29.393	29.425	0.032
46	estireno	29.708	29.796	0.088
47	3,3-dietilpentano	29.834	29.960	0.126
48	o-xileno	29.962	30.044	0.082
49	n-nonano	30.868		-
50	2,2-dimetiloctano	31.708	31.728	0.020
51	i-propilbenceno	31.843	31.849	0.006
52	3,3-dimetiloctano	32.756	32.791	0.035
53	n-propilbenceno	33.128	33.202	0.074
54	m-etiltolueno	33.458	33.517	0.059
55	2,3-dimetiloctano	33.647	33.800	0.153
56	p-etiltolueno	33.600	33.639	0.039
57	1,3,5-trimetilbenceno	33.838	33.890	0.052
58	2-metilnonano	34.030	34.012	-0.018
59	3-etiloctano	34.223	34.216	-0.007
60	3-metilnonano	34.320	34.326	0.006
61	o-etiltolueno	34.368	34.399	0.031
62	1,2,4-trimetilbenceno	35.006	35.076	0.070
63	n-decano	35.554		-
64	1,2,3-trimetilbenceno	-	36.411	-
65	m-dietilbenceno	-	36.930	-
66	p-dietilbenceno	-	37.173	-
67	n-undecano	-	39.596	-
68	naftaleno	-	42.556	-

La diferencia absoluta entre el tiempo de retención calculado y el medido se encuentra entre 0.000 y 0.0184 min. Los compuestos para los que se obtienen mayores diferencias son 3-etilpentano, 2,2-dimetilhexano, 4-metilheptano, 2,2-dimetiloctano y 2,3-dimetiloctano, compuestos cuyas concentraciones suelen ser del orden del límite de detección. Por este motivo, frecuentemente no son integrados automáticamente, siendo necesaria la integración manual para establecer su tiempo de retención.

El GC-FID presenta problemas de coelución para algunas parejas de compuestos, por lo que la concentración dada es la suma de ambos:

- 3,3-dimetilpentano y tetracloruro de carbono,
- 1-hepteno y 2,2,4-trimetilpentano,
- 3-etilhexano y 3-metilheptano.

Para esta última pareja, en algunos casos, es posible llevar a cabo la separación de los picos cromatográficos de manera manual (ver anexo I). Otros compuestos que pueden mostrar coelución con picos cromatográficos de compuestos no identificados son 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno y p-dietilbenceno.

También se ha logrado identificar de manera correcta el i-propilbenceno, que corresponde al pico cromatográfico con tiempo de retención 31.849 min y no 32.404 min, al que estaba anteriormente asignado (ver anexo I).

En las medidas de COV llevadas a cabo sistemáticamente con el GC-FID, se lograba identificar el 78% del área integrada de los compuestos orgánicos volátiles a partir de n-hexano; de la que el 14% correspondía a picos cromatográficos no identificados correctamente o a la coelución de uno o más compuestos. Siguiendo el procedimiento basado en los índices de retención, se ha logrado identificar el 85% del área integrada mediante el GC-FID para los COV con tiempo de retención mayor que n-hexano. En total, después del proceso de identificación mediante índices de retención, se han identificado 89 picos cromatográficos mediante el GC-FID, 27 en la columna PLOT y 72 en la columna BP-1.

3.3. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS

Para evaluar y validar un método analítico es necesario determinar su repetitividad, linealidad, sensibilidad y límites de detección (Dewulf y Van Lagenhove, 1999). Para ello, es preciso realizar análisis de varias muestras patrón que contengan diferentes concentraciones conocidas de los COV a determinar.

3.3.1. ANÁLISIS DE MUESTRAS PATRÓN

Se han tomado muestras de gas patrón certificado por el NPL de manera directa de la botella a 7 niveles de concentración, repitiendo el análisis 9 veces para cada nivel de concentración. Para conseguir las diluciones requeridas, se ha modificado el tiempo de muestreo para un caudal de 15 mL/min, realizando ensayos para 1, 5, 10, 20, 30, 40 y 60 minutos de toma de muestra.

Para los compuestos no presentes en el gas patrón, se han preparado patrones gaseosos mediante inyección de patrones líquidos en bolsas *Tedlar* llenas de un volumen conocido de aire cero. La repetitividad, linealidad y sensibilidad se han determinado mediante el análisis de 6 muestras repetidas a 6 niveles de concentración, con un caudal de muestreo de 15 mL/min durante 5, 10, 20, 30, 40 y 50 minutos. Para los límites de detección, se han analizando 9 muestras repetidas para un nivel de concentración muy bajo: tomando un caudal de 15 mL/min durante 1.25 min.

El aire utilizado para el llenado de las bolsas *Tedlar*, es aire cero de botella de la siguiente composición: $20.9 \pm 1\%$ de oxígeno, < 3 ppm de agua, < 1 ppm $\text{CO} + \text{CO}_2$ y < 0.2 ppm de hidrocarburos totales expresados como metano. La concentración de estos últimos se reduce al pasar el aire cero por un filtro de carbón activo. Sin embargo, en el aire cero hay presentes algunos compuestos pesados, productos de degradación de las bolsas o de la bomba de muestreo: cloruro de metasulfonilo, hexametilciclotrisiloxano, fenol, α -metilestireno, octametilciclotetrasiloxano y tetrahidrofurano, este último proveniente de las

juntas de PVC (Zhang, 2007). La concentración de estos compuestos aumenta con el tiempo de almacenamiento de las muestras, debido a la reactividad de los mismos o a procesos de adsorción y desorción. Por esta razón, se han llenado las bolsas y se ha inyectado el patrón líquido el mismo día en el que se han llevado a cabo los análisis.

En la tabla 3.5 se muestran los COV para los que se determinan los parámetros analíticos más importantes y los patrones utilizados en cada caso:

- Gas patrón de botella: gas NPL,
- Patrones gaseosos preparados en bolsas a partir de alguno de los siguientes patrones líquidos, descritos en el apartado 2.2.1: mezcla de alcanos ramificados, mezcla de COV o patrones individuales.

También se muestran la concentración equivalente a cada dilución del patrón gaseoso (expresada en ppb).

Tabla 3.5. Concentración de los 69 COV en las diferentes diluciones de los patrones gaseosos.

nº	COV	Patrón	Concentración patrón gaseoso (ppb),						
			1	2	3	4	5	6	7
3	2,3-dimetilbutano	alcanos	0.71	2.84	5.68	11.35	17.03	22.70	28.38
4	2-metilpentano	gas NPL	0.11	0.54	1.08	2.17	3.25	4.33	6.50
5	3-metilpentano	alcanos	0.42	1.70	3.40	6.80	10.20	13.60	17.00
6	n-hexano	gas NPL	0.11	0.54	1.09	2.17	3.26	4.34	6.51
7	2,2-dimetilpentano	alcanos	0.08	0.34	0.67	1.35	2.02	2.69	3.36
8	metilciclopentano	individual	0.33	1.21	2.43	4.85	7.28	9.71	12.13
9	2,4-dimetilpentano	alcanos	0.08	0.33	0.67	1.33	2.00	2.66	3.33
10	2,2,3-trimetilbutano	alcanos	0.21	0.85	1.70	3.40	5.09	6.79	8.49
11	benceno	gas NPL	0.11	0.55	1.09	2.19	3.28	4.37	6.56
12	3,3-dimetilpentano	alcanos	0.39	1.56	3.11	6.22	9.33	12.44	15.55
13	tetracloruro de carbono	mezcla	0.18	0.73	1.46	2.91	4.37	5.82	7.28
14	ciclohexano	individual	0.33	1.24	2.49	4.97	7.46	9.95	12.43
15	2-metilhexano	alcanos	0.38	1.53	3.06	6.12	9.17	12.23	15.29
16	2,3-dimetilpentano	alcanos	0.40	1.59	3.18	6.35	9.53	12.70	15.88
17	3-metilhexano	alcanos	0.59	2.35	4.71	9.41	14.12	18.82	23.53
18	3-etilpentano	alcanos	0.19	0.76	1.53	3.05	4.58	6.10	7.63
19	tricloroetileno	mezcla	0.21	0.85	1.70	3.41	5.11	6.82	8.52
20	1-hepteno	individual	0.29	1.06	2.13	4.25	6.38	8.51	10.63
21	2,2,4-trimetilpentano	gas NPL	0.11	0.55	1.09	2.18	3.27	4.36	6.54
22	n-heptano	gas NPL	0.11	0.54	1.07	2.14	3.21	4.28	6.42
23	metilciclohexano	individual	0.29	1.06	2.12	4.24	6.36	8.48	10.60
24	2,2-dimetilhexano	alcanos	0.15	0.59	1.19	2.37	3.56	4.74	5.93
25	2,5-dimetilhexano	alcanos	0.18	0.70	1.41	2.82	4.22	5.63	7.04
26	2,3,4-trimetilpentano	individual	0.25	0.91	1.81	3.62	5.43	7.24	9.05
27	tolueno	gas NPL	0.11	0.54	1.08	2.16	3.24	4.32	6.48

nº	COV	Patrón	Concentración patrón gaseoso (ppb),						
			1	2	3	4	5	6	7
28	2,3-dimetilhexano	alcanos	0.08	0.32	0.65	1.30	1.94	2.59	3.24
29	2-metilheptano	alcanos	0.08	0.32	0.64	1.29	1.93	2.57	3.21
30	4-metilheptano	alcanos	0.17	0.70	1.40	2.80	4.20	5.60	7.00
31	3-etilhexano	alcanos	0.17	0.70	1.39	2.79	4.18	5.57	6.96
32	3-metilheptano	alcanos	0.19	0.74	1.48	2.97	4.45	5.93	7.41
33	1,4-dimetilciclohexano (cis)	mezcla	-	-	-	-	-	-	-
34	n-octano	gas NPL	0.11	0.54	1.08	2.16	3.24	4.32	6.48
35	tetracloroetileno	mezcla	0.17	1.00	2.00	3.99	5.99	7.98	9.98
36	1,4-dimetilciclohexano (trans)	mezcla	-	-	-	-	-	-	-
37	1,2-dimetilciclohexano (cis)	mezcla	0.25	1.00	2.00	3.99	5.99	7.98	9.98
38	etilciclohexano	mezcla	0.25	1.08	2.15	4.30	6.45	8.60	10.75
39	3,5-dimetilheptano	alcanos	0.16	0.63	1.27	2.53	3.80	5.06	6.33
40	etilbenceno	gas NPL	0.11	0.56	1.12	2.24	3.35	4.47	6.71
41	2,3-dimetilheptano	alcanos	0.16	0.65	1.30	2.59	3.89	5.18	6.48
42	m&p-xileno	gas NPL	0.22	1.11	2.21	4.42	6.63	8.84	13.26
43	3,4-dimetilheptano	alcanos	0.15	0.60	1.20	2.41	3.61	4.81	6.01
44	2-metiloctano	alcanos	0.13	0.53	1.06	2.11	3.17	4.22	5.28
45	3-metiloctano	alcanos	0.47	1.87	3.73	7.47	11.20	14.93	18.66
46	estireno	mezcla	0.27	0.87	1.75	3.49	5.24	6.99	8.73
47	3,3-dietilpentano	alcanos	0.16	0.65	1.31	2.62	3.92	5.23	6.54
48	o-xileno	gas NPL	0.11	0.55	1.10	2.20	3.29	4.39	6.59
49	n-nonano	mezcla	0.22	0.93	1.86	3.73	5.59	7.45	9.32
50	i-propilbenceno	mezcla	0.23	0.93	1.86	3.73	5.59	7.45	9.32
51	2,2-dimetiloctano	alcanos	0.14	0.57	1.14	2.27	3.41	4.54	5.68
52	3,3-dimetiloctano	alcanos	0.29	1.17	2.33	4.66	6.99	9.32	11.65
53	n-propilbenceno	mezcla	0.23	0.93	1.86	3.73	5.59	7.45	9.32
54	m-etiltolueno	mezcla	0.23	0.93	1.86	3.73	5.59	7.45	9.32
55	2,3-dimetiloctano	alcanos	0.27	1.09	2.17	4.34	6.51	8.68	10.85
56	p-etiltolueno	mezcla	0.23	0.93	1.86	3.73	5.59	7.45	9.32
57	1,3,5-trimetilbenceno	gas NPL	0.11	0.54	1.07	2.15	3.22	4.29	6.44
58	2-metilnonano	alcanos	0.16	0.64	1.28	2.56	3.83	5.11	6.39
59	3-etiloctano	alcanos	0.28	1.14	2.28	4.55	6.83	9.10	11.38
60	3-metilnonano	alcanos	0.41	1.62	3.24	6.49	9.73	12.97	16.21
61	o-etiltolueno	mezcla	0.23	0.79	1.57	3.15	4.72	6.30	7.87
62	1,2,4-trimetilbenceno	gas NPL	0.11	0.54	1.07	2.15	3.22	4.29	6.44
63	n-decano	mezcla	0.20	0.83	1.67	3.34	5.01	6.68	8.34
64	1,2,3-trimetilbenceno	gas NPL	0.10	0.51	1.03	2.05	3.08	4.10	6.15
65	m-dietilbenceno	mezcla	0.21	0.83	1.67	3.34	5.01	6.68	8.34
66	p-dietilbenceno	mezcla	0.21	0.72	1.43	2.87	4.30	5.73	7.16
67	n-undecano	mezcla	0.18	0.87	1.75	3.50	5.24	6.99	8.74
68	naftaleno	individual	0.22	1.15	2.30	4.60	6.90	9.21	11.51
33+ 36	1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)	mezcla	0.25	0.68	1.35	2.70	4.05	5.40	6.75

Aunque estén presentes en el gas patrón, no se han incluido 1-penteno y n-pentano, COV detectados en la parte inicial del cromatograma y no ha sido posible identificarlos y cuantificarlos hasta optimizar el método de adquisición (apartado 3.5.1). Por lo tanto, aunque se cuantifican estos dos compuestos, no se dispone aún de sus parámetros analíticos.

Independientemente del patrón gaseoso utilizado (en botella o preparado en bolsas), se han analizado 7 niveles de concentración. Los tiempos de muestreo se ajustan para que las concentraciones muestren los valores habituales de los COV en el aire ambiente. Para evaluar la repetitividad, linealidad y sensibilidad es suficiente con analizar 6 muestras repetidas. Incluso, en los análisis del gas patrón de botella se han llevado a cabo 9 repeticiones ya que el gas patrón no sufre degradación, a diferencia del gas patrón preparado en bolsas.

3.3.2. PARÁMETROS ANALÍTICOS

- **Repetitividad**

La repetitividad o precisión describe la reproducibilidad de los resultados, es decir, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más mediciones repetidas o que se han realizado exactamente de la misma forma y bajo las mismas condiciones (Skoog y Leary, 1994). Una manera de expresar la repetitividad es el coeficiente de variación de las medidas repetidas para cada compuesto y nivel de concentración, calculado mediante la siguiente expresión:

$$CV = \frac{SD}{x} \cdot 100$$

Donde, CV, es el coeficiente de variación expresado en %; SD, es la desviación estándar de las áreas obtenidas en las medidas repetidas; x, el valor medio de las áreas obtenidas en las medidas repetidas

En la tabla 3.6 se presentan los coeficientes de variación para cada compuesto y concentración, mediante los métodos de adquisición full-Scan y SIR. Se representan frente a la concentración certificada en la figura 3.11. La repetitividad del equipo es mayor en el método SIR, con valores de CV menores del 15% en todos los casos. En el método full-Scan se obtienen incluso cercanos al 30%, cuando se trabaja en el rango de concentraciones inferiores a 1 ppb. Algunos CV por encima de 5 ppb son ligeramente mayores que lo que cabría esperar. Puede ser debido a ligeras fluctuaciones del caudal de toma de muestra por dificultades instrumentales puntuales o por tratarse del primer ensayo realizado, cuando la estabilidad del equipo es menor.

Tabla 3.6. Coeficientes de variación para los métodos de adquisición SIR y full-Scan (diluciones 1-7, de menor a mayor concentración)

n°	Compuesto	CV (%), SIR							CV (%), full-Scan						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
3	2,3-dimetilbutano	4.03	5.89	1.81	1.21	1.64	4.66	4.45	6.78	3.84	2.55	2.70	1.18	1.54	7.07
4	2-metilpentano	1.06	0.60	1.25	2.30	0.92	2.03	1.53	21.65	21.23	13.14	8.72	3.58	3.66	3.96
5	3-metilpentano	0.5	4.43	1.04	1.49	0.49	2.32	1.07	13.53	3.09	2.09	1.98	2.47	1.02	4.20
6	n-hexano	1.21	0.71	1.28	2.51	0.34	0.89	0.96	29.64	19.08	8.29	6.33	4.45	5.8	3.03
7	2,2-dimetilpentano	0.96	4.77	0.77	3.43	0.50	2.64	0.74	9.22	3.82	5.67	3.33	3.54	0.93	4.85
8	metilciclohexano	1.00	0.69	2.37	2.83	2.34	1.29	2.98	7.11	2.80	1.25	1.73	1.73	2.10	0.89
9	2,4-dimetilpentano	1.23	5.09	0.77	5.80	1.89	4.53	1.57	13.84	9.64	8.58	5.09	5.32	1.59	4.85
10	2,2,3-trimetilbutano	0.41	4.38	0.73	3.80	1.14	3.42	2.24	4.26	4.47	3.67	1.33	3.45	0.83	3.91
11	benceno	2.18	0.37	0.90	2.14	0.64	1.34	0.98	26.81	3.83	8.44	7.91	3.82	3.42	1.10
12	3,3-dimetilpentano	1.61	4.28	0.80	3.89	2.81	3.68	1.03	3.66	2.13	5.11	2.24	2.46	1.05	4.97
13	tetracloruro de carbono	1.96	0.87	3.63	2.86	0.37	0.93	1.01	8.07	7.81	6.32	2.72	3.45	3.40	5.17
14	ciclohexano	0.74	2.67	0.65	1.50	2.29	2.48	1.85	6.80	2.49	1.23	1.32	1.17	1.94	2.09
15	2-metilhexano	2.06	5.85	2.64	5.30	1.94	3.51	1.30	5.16	1.73	3.41	2.89	3.73	1.70	5.85
16	2,3-dimetilpentano	2.77	4.59	0.94	2.90	4.42	3.37	1.09	3.48	3.19	4.90	3.02	3.76	2.49	4.93
17	3-metilhexano	1.22	4.66	2.15	5.89	4.08	5.15	2.31	11.02	5.82	4.44	3.58	3.07	1.36	4.62
18	3-etilpentano	1.55	4.82	2.14	6.41	3.45	4.73	2.26	15.67	2.93	5.21	3.42	5.31	1.72	5.79
19	tricloroetileno	2.42	1.19	5.16	3.18	2.57	4.25	2.24	17.10	7.20	10.93	7.05	5.66	6.91	6.13
20	1-hepteno	3.78	0.97	1.06	1.27	1.53	1.76	1.90	16.73	10.33	4.25	2.65	1.58	2.44	0.77
21	2,2,4-trimetilpentano	3.33	1.83	1.95	2.65	1.20	2.04	1.72	15.76	11.76	5.01	6.09	2.64	2.89	2.26
22	n-heptano	1.61	0.61	1.28	2.74	0.70	1.18	1.53	17.65	8.44	7.36	6.05	1.88	2.30	2.47
23	metilciclohexano	0.42	0.62	3.06	2.67	3.85	0.86	3.13	13.72	2.00	2.84	1.55	0.46	2.17	2.16
24	2,2-dimetilhexano	0.48	3.92	1.03	3.10	1.52	3.5	1.08	22.31	12.28	6.93	1.07	5.54	2.08	4.05
25	2,5-dimetilhexano	0.84	8.46	1.63	3.82	1.95	3.56	1.25	15.59	3.49	6.57	5.30	4.11	2.78	5.91
26	2,3,4-trimetilpentano	1.81	1.42	0.71	2.96	2.06	-	0.39	9.33	5.76	5.41	4.14	2.10	-	1.40
27	tolueno	2.20	0.47	0.90	2.75	0.67	0.76	1.09	18.13	11.35	3.33	6.33	2.57	2.23	1.63
28	2,3-dimetilhexano	1.05	5.03	2.89	5.20	2.71	4.41	0.66	16.73	8.85	7.12	4.20	2.93	1.66	6.56
29	2-metilheptano	1.21	5.03	2.77	4.21	2.43	3.65	1.80	28.27	8.20	6.34	4.85	3.44	2.23	4.36
30	4-metilheptano	2.71	5.31	3.62	5.21	4.00	2.11	0.49	8.24	3.24	4.72	4.09	4.79	3.36	4.72
31	3-etilhexano	4.70	4.47	5.93	6.49	3.41	4.49	1.64	9.89	7.72	5.90	3.30	3.80	2.18	5.54
32	3-metilheptano	3.07	5.98	2.27	4.34	4.91	3.82	3.43	10.25	4.03	5.09	4.81	4.36	3.42	6.91
33	1,4-dimetilciclohexano(cis)	1.62	0.86	5.24	4.23	3.44	1.84	5.49	27.12	17.36	6.97	7.02	5.38	2.08	4.09
34	n-octano	0.59	0.53	5.81	4.54	2.84	3.32	5.27	16.65	3.03	7.44	4.18	2.52	3.63	3.72
35	tetracloroetileno	1.36	1.01	1.49	2.06	0.62	1.55	2.27	17.48	8.47	4.35	4.97	1.69	1.25	2.20

n°	Compuesto	CV (%), SIR							CV (%), full-Scan						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
36	1,4-dimetilciclohexano(trans)	1.25	1.87	4.55	4.25	3.29	3.24	5.72	14.78	10.01	9.51	6.02	1.99	2.67	3.88
37	1,2-dimetilciclohexano(cis)	0.79	1.32	4.56	4.04	2.03	2.64	2.36	12.21	10.49	8.89	5.62	4.00	2.22	4.20
38	etilciclohexano	2.88	0.50	5.09	4.53	2.70	4.79	3.31	11.49	6.31	9.35	4.21	3.50	3.44	3.76
39	3,5-dimetilheptano	0.50	4.75	1.35	3.03	1.63	3.82	1.35	12.50	11.71	10.85	3.34	4.97	2.96	3.84
40	etilbenceno	4.81	1.18	0.97	2.77	0.38	0.62	2.20	12.97	10.57	3.74	4.07	1.57	1.38	2.46
41	2,3-dimetilheptano	0.98	4.99	3.58	4.63	4.34	4.62	1.34	8.47	7.39	4.15	3.21	3.74	3.13	4.30
42	m&p-xileno	7.01	1.84	0.80	2.59	0.85	1.23	2.79	12.42	7.05	4.61	4.83	1.62	1.44	3.60
43	3,4-dimetilheptano	2.36	4.01	3.68	3.46	3.23	4.75	2.54	9.65	4.57	5.30	4.81	5.55	4.48	4.79
44	2-metiloctano	0.57	5.52	4.82	6.57	4.82	6.28	0.88	8.08	4.86	8.50	4.77	5.22	3.99	1.67
45	3-metiloctano	0.95	4.10	4.05	4.84	3.69	4.12	0.84	4.75	2.90	4.95	3.03	5.48	4.15	3.77
46	estireno	2.05	1.08	4.33	3.02	1.43	3.69	3.28	20.06	5.32	6.37	3.52	3.22	3.26	2.96
47	3,3-dietilpentano	1.17	3.18	3.95	3.80	3.46	3.84	0.61	8.82	3.18	5.48	3.56	5.21	4.43	3.02
48	o-xileno	6.34	2.42	1.14	2.33	0.57	1.19	2.55	10.15	4.63	3.98	4.26	2.51	1.37	2.96
49	n-nonano	1.51	0.42	8.88	6.75	2.89	4.11	5.27	14.54	3.19	13.37	6.72	2.61	4.07	5.65
50	i-propilbenceno	0.71	0.97	7.66	6.34	2.81	3.91	5.89	14.05	4.87	7.45	6.48	2.99	3.97	5.18
51	2,2-dimetiloctano	1.14	3.35	4.77	4.66	4.11	6.58	1.32	11.03	5.19	6.86	3.59	6.34	5.25	3.28
52	3,3-dimetiloctano	0.56	3.46	5.61	6.10	4.50	6.35	1.07	3.76	1.56	6.32	4.44	5.40	5.30	3.92
53	n-propilbenceno	1.48	1.38	8.14	6.57	3.31	4.02	5.69	15.30	1.31	7.07	7.37	2.91	4.04	5.02
54	m-etilolueno	0.84	1.20	8.35	6.76	3.16	3.49	6.14	10.78	3.47	7.76	4.74	3.42	3.31	1.46
55	2,3-dimetiloctano	1.12	3.26	5.91	6.38	4.25	6.85	1.04	3.68	1.69	8.43	6.99	9.28	6.60	0.00
56	p-etilolueno	3.64	2.08	9.01	8.70	4.10	5.19	5.50	5.80	2.26	11.86	12.37	17.98	29.24	16.18
57	1,3,5-trimetilbenceno	9.87	3.13	0.93	2.27	0.51	1.00	3.01	11.38	9.28	4.02	3.84	1.28	2.17	2.90
58	2-metilnonano	2.95	5.66	6.56	9.59	7.42	5.30	3.90	11.63	2.16	4.43	3.31	8.37	9.11	3.84
59	3-etilolueno	5.47	5.91	7.99	10.09	4.12	5.27	2.33	6.50	2.38	5.35	4.05	12.34	6.01	8.63
60	3-metilnonano	1.45	4.10	6.38	8.96	5.13	5.05	1.81	3.93	2.11	5.57	4.60	9.42	7.69	3.44
61	o-etilolueno	0.89	1.71	9.12	7.45	2.61	4.02	5.36	13.60	5.20	9.61	9.58	2.60	3.90	4.87
62	1,2,4-trimetilbenceno	12.81	1.18	1.05	2.42	0.80	1.07	2.44	16.83	5.11	3.06	2.72	1.35	1.05	2.82
63	n-decano	2.37	1.67	13.11	10.32	3.49	6.23	6.12	10.17	6.75	16.03	8.41	3.31	5.13	5.79
64	1,2,3-trimetilbenceno	13.31	1.69	1.19	2.46	0.69	1.12	2.29	11.88	3.18	3.67	2.31	0.96	1.51	2.48
65	m-dietilbenceno	2.22	1.70	0.00	11.27	4.02	5.37	6.22	19.37	1.68	0.00	11.16	4.09	5.15	5.70
66	p-dietilbenceno	2.84	2.49	0.00	11.28	4.19	5.58	6.14	17.51	8.24	0.00	11.85	4.40	5.66	5.65
67	n-undecano	3.40	2.81	0.00	0.00	6.32	8.97	7.55	16.87	7.67	0.00	0.00	6.40	8.17	7.53
68	naftaleno	5.36	0.00	7.43	5.71	11.50	7.33	8.09	25.53	0.00	7.10	2.63	3.54	7.05	8.44
33+36	14dmcyhxa(c&t)	1.28	1.40	4.70	4.21	3.32	2.81	5.65	15.67	7.93	4.42	5.61	2.39	1.91	3.92

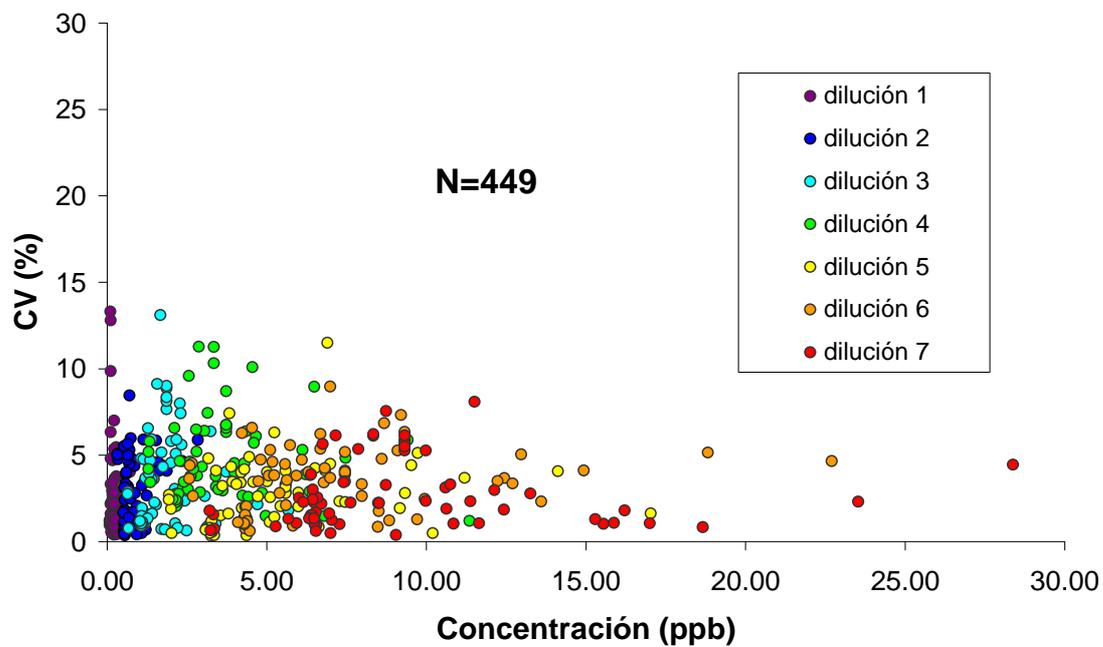
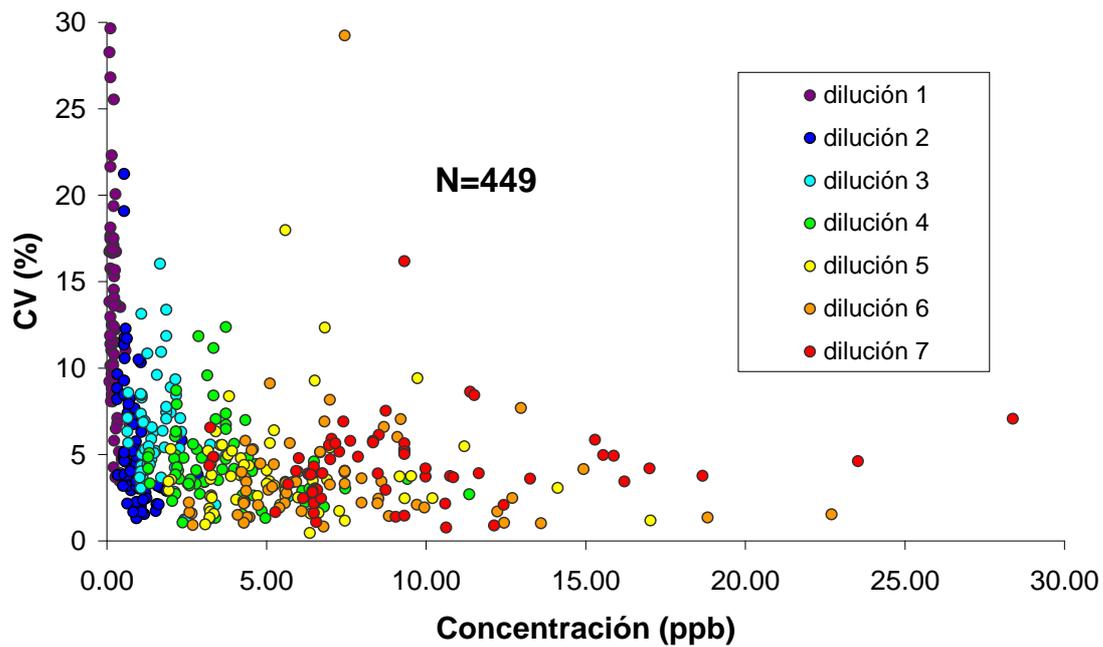


Figura 3.11. Coeficientes de variación frente a la concentración del patrón. Adquisición en métodos full-Scan (arriba) y SIR (abajo).

▪ Linealidad

Las concentraciones de hidrocarburos en aire ambiente pueden variar en un rango muy amplio de concentraciones, desde cientos de ppb en ambientes urbanos e industriales, hasta pocas ppt en ambientes rurales y remotos (Gautrois y Koppmann, 1999; Williams, 2004), por lo que es necesario verificar la linealidad del espectrómetro de masas como detector mediante análisis multipunto.

Para ello, se ha obtenido el área media de los ensayos repetidos para cada compuesto y dilución y se ha representado frente a la concentración certificada. Se han ajustado los puntos mediante mínimos cuadrados, obteniéndose una recta de ajuste del siguiente tipo:

$$\text{Respuesta (UR}\cdot\text{min)} = a [\text{Concentración de COV (ppb)}] + b;$$

Donde, a es la pendiente de la recta y b es el valor de la intersección del eje de ordenadas cuando el valor del eje de abscisas es nulo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.7; junto con los coeficientes de determinación (R^2).

Tabla 3.7. Linealidad de la respuesta del GC-MS. Coeficientes de determinación y parámetros del ajuste mediante mínimos cuadrados; para cada compuesto y método de adquisición.

nº	Compuesto	SIR				full-Scan			
		R ²	a	b	N	R ²	a	b	N
3	2,3-dimetilbutano	0.9902	25962	46612	6	0.9893	681932	757918	6
4	2-metilpentano	0.9997	47411	912	7	0.9996	1602230	4577	7
5	3-metilpentano	0.9953	32158	18707	6	0.9969	815244	160747	6
6	n-hexano	0.9999	37091	202	7	0.9968	1365001	207436	7
7	2,2-dimetilpentano	0.9960	119457	11365	6	0.9965	2177416	68094	6
8	metilciclopentano	0.9960	128761	-33749	6	0.9974	2848292	-1225341	6
9	2,4-dimetilpentano	0.9950	104611	13296	6	0.9975	2015717	43432	6
10	2,2,3-trimetilbutano	0.9951	113239	31735	6	0.9978	2471742	39904	6
11	benceno	0.9995	42069	1927	7	0.9975	1155709	249228	7
12	3,3-dimetilpentano	0.9940	134278	75543	6	0.9948	2635766	611564	6
13	tetracloruro de carbono	0.9301	10861	11167	6	0.9502	301985	296147	6
14	ciclohexano	0.9995	140057	-46179	6	0.9953	3235687	-1691200	6
15	2-metilhexano	0.9940	56009	36789	6	0.9957	2335484	408543	6
16	2,3-dimetilpentano	0.9955	58317	30769	6	0.9969	2505436	407052	6
17	3-metilhexano	0.9936	76217	67608	6	0.9963	2467428	1172813	6
18	3-etilpentano	0.9943	123775	30727	6	0.9937	2723573	523536	6
19	tricloroetileno	0.9699	9395	4875	6	0.9784	688555	520781	6

nº	Compuesto	SIR				full-Scan			
		R ²	a	b	N	R ²	a	b	N
20	1-hepteno	0.9956	32518	-19280	6	0.9941	2811059	-1239482	6
21	2,2,4-trimetilpentano	0.9987	12738	691	7	0.9983	1831649	281832	7
22	n-heptano	0.9991	28326	898	7	0.9981	1746718	320563	7
23	metilciclohexano	0.9949	143877	-47494	6	0.9988	3872293	-1473331	6
24	2,2-dimetilhexano	0.9950	276730	19106	6	0.9961	4333763	-207128	6
25	2,5-dimetilhexano	0.9926	406530	71082	6	0.9939	3351622	412409	6
26	2,3,4-trimetilpentano	0.9963	157516	-69797	5	0.9959	4589249	-2321185	5
27	tolueno	0.9994	82748	2135	7	0.9990	1284642	163961	7
28	2,3-dimetilhexano	0.9935	135869	13115	6	0.9944	4457797	-206690	6
29	2-metilheptano	0.9947	227164	2233	6	0.9961	10790242	386630	6
30	4-metilheptano	0.9918	151904	31485	6	0.9935	5275966	-587472	6
31	3-etilhexano	0.9917	202128	4129	6	0.9951	4881038	339951	6
32	3-metilheptano	0.9927	159081	24101	6	0.9944	2889917	-561219	6
33	1,4-dimetilciclohexano (cis)	-			6				6
34	n-octano	0.9991	57987	-1821	7	0.9982	2203293	144426	7
35	tetracloroetileno	0.9753	25890	5401	6	0.9781	1263269	314578	6
36	1,4-dimetilciclohexano (trans)	-			6				6
37	1,2-dimetilciclohexano (cis)	0.9893	19154	12625	6	0.9906	1088392	636542	6
38	etilciclohexano	0.9780	36815	23699	6	0.9780	1131202	708721	6
39	3,5-dimetilheptano	0.9925	180424	1209	6	0.9945	7414270	-445008	6
40	etilbenceno	0.9993	87014	-4520	7	0.9987	1655502	25589	7
41	2,3-dimetilheptano	0.9907	243968	10207	6	0.9956	6429080	-1331871	6
42	m&p-xileno	0.9991	86369	-12785	7	0.9986	1801475	-152385	7
43	3,4-dimetilheptano	0.9915	256474	-4004	6	0.9946	26029001	-4718962	6
44	2-metiloctano	0.9918	303735	-34640	6	0.9937	11253693	-2230224	6
45	3-metiloctano	0.9920	426219	-85287	6	0.9921	3089280	-3172291	6
46	estireno	0.9915	64556	-43276	6	0.9907	1910055	-1464751	6
47	3,3-dietilpentano	0.9934	603277	-130669	6	0.9930	19100586	-6680173	6
48	o-xileno	0.9989	84735	-5612	7	0.9980	1700587	-18110	7
49	n-nonano	0.9928	93782	-2273	6	0.9934	2007053	-284475	6
50	i-propilbenceno	0.9948	175061	-72261	6	0.9955	3302512	-1588103	6
51	2,2-dimetiloctano	0.9845	503172	-115444	6	0.9855	20638805	-8065665	6
52	3,3-dimetiloctano	0.9818	329829	-191598	6	0.9836	4477723	-3531106	6
53	n-propilbenceno	0.9945	49686	-27516	6	0.9952	3563775	-1999218	6
54	m-etiltolueno	0.9943	190514	-99258	6	0.9880	2582492	-519443	6
55	2,3-dimetiloctano	0.9871	491668	-181836	6	0.9669	7656054	-5793291	5
56	p-etiltolueno	0.9938	174926	-105669	6	0.9138	10894423	-19400725	6
57	1,3,5-trimetilbenceno	0.9992	105045	-14025	7	0.9988	2139563	-177859	7
58	2-metilnonano	0.9888	519526	-189340	6	0.9791	31997642	-12635551	6
59	3-etiloctano	0.9900	482639	-462245	6	0.9669	482639	-462245	6
60	3-metilnonano	0.9707	361385	-484305	6	0.9875	361385	-484305	6
61	o-etiltolueno	0.9945	183647	-107656	6	0.9956	3471887	-2093547	6
62	1,2,4-trimetilbenceno	0.9990	114468	-20170	7	0.9987	2370440	-321865	7
63	n-decano	0.9953	178225	-77126	6	0.9917	3624016	-901215	6
64	1,2,3-trimetilbenceno	0.9990	109169	-17829	7	0.9986	2233092	-245821	7
65	m-dietilbenceno	0.9877	198138	-1094	5	0.9882	4451134	-128425	5
66	p-dietilbenceno	0.9842	177093	-12108	5	0.9846	4284053	-550088	5
67	n-undecano	0.9965	231556	165455	4	0.9954	5100435	3379136	4
68	naftaleno	0.9072	89752	-84040	5	0.9052	1656952	-1694411	5
33 + 36	1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)	0.9659	23761	20057	6	0.9774	6265863	-3596335	6

Los resultados indican un comportamiento altamente lineal, en el rango de concentraciones estudiado, 0.10-28.38 ppb, con coeficientes de determinación que oscilan entre 0.9818 y 0.9999.

Los compuestos con coeficientes de determinación algo inferiores son los compuestos clorados (tetracloruro de carbono, tricloroetileno, y tetracloroetileno), cíclicos (etilciclohexano), los alcanos ramificados pesados (2,3-dimetiloctano, 2-metiloctano, 3-etiloctano y 3-metilnonano) y naftaleno, un compuesto semivolátil que presenta problemas en el muestreo (Clement et al., 2001).

En cuanto al p-etiltolueno, el valor del coeficiente de determinación en método full-Scan es inferior al obtenido mediante el método SIR, debido a que este compuesto aparece acoplado con el fenol, un producto de degradación de las bolsas *Tedlar* (Smith et al., 2004). El 1,4-dimetilciclohexano (cis&trans) se registra en dos picos cromatográficos, uno por isómero y su concentración se determina como la suma de las respuesta de ambos picos. Por este motivo su coeficiente de determinación es algo menor que el del resto de compuestos.

En resumen, aunque los COV anteriores presentan menor linealidad, se puede asegurar que el GC-MS, con los procedimientos de medida y las condiciones de operación adecuados ofrece gran linealidad en el rango de concentraciones estudiado.

- **Sensibilidad**

La sensibilidad es la variación que experimenta una señal analítica por unidad de concentración. Si la respuesta del equipo es lineal, el valor de la sensibilidad viene dado por el valor de la pendiente de la recta de calibración (IUPAC, 1990). Para el GC-MS y en el rango de concentraciones estudiado, la respuesta del equipo (UR·min) es lineal al cambio de concentración (ppb), tanto mediante el método de adquisición SIR como mediante el método full-Scan. Por tanto, se pueden utilizar los valores de la pendiente de la recta de ajuste para el estudio de la sensibilidad.

Los valores de la pendiente son mayores en el método de adquisición full-Scan que en método SIR; por lo que el método full-Scan proporciona mayor sensibilidad, a pesar de que el método SIR sea más selectivo, ya que se especifican las m/z características de cada COV. En la figura 3.12 se muestran, como ejemplo, las rectas de ajuste mediante mínimos cuadrados de benceno y tolueno, para ambos métodos de adquisición. La escala full-Scan (eje de ordenadas izquierdo) es mayor que la escala SIR (eje de ordenadas derecho), 30 veces para el benceno y 15 veces para el tolueno.

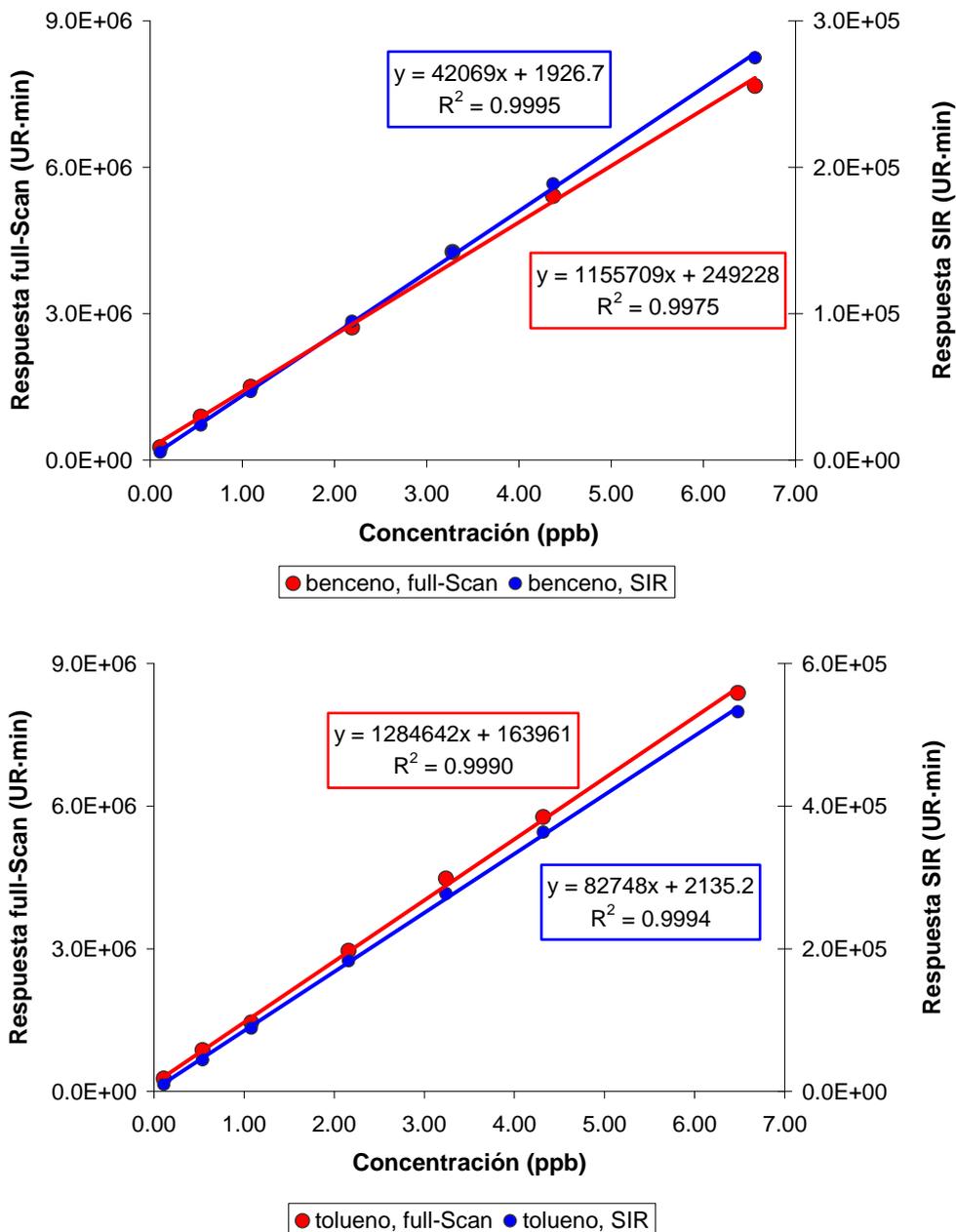


Figura 3.12. Respuesta del GC-MS frente a la concentración, benceno (arriba) y tolueno (abajo)

▪ Límites de detección

Los límites de detección se han determinado según el método del Título 40 del *Code of Federal Regulations* (CFR), Parte 136, Apéndice B (USEPA, 2008). Se basa en los resultados de análisis repetidos al menos 7 veces, de muestras de concentraciones muy bajas. Tanto para el patrón gaseoso de botella, como para los patrones gaseosos preparados en bolsas *Tedlar*, se ha repetido el análisis 9 veces, para diluciones 1/60 y 1/40 a partir de la muestra más concentrada respectivamente y que presentan concentraciones en el intervalo 0.08-0.71 ppb. El límite de detección se calcula mediante la expresión:

$$LD = t \cdot SD$$

Donde: t, es el valor de la t de Student para una confianza del 99% y n-1 grados de libertad (9-1=8); siendo t=2.896 (Freund y Smith, 1989) y SD, la desviación estándar de las áreas.

En la tabla 3.8, además de los límites de detección obtenidos en los métodos SIR y full-Scan para el GC-MS se muestran también, a efectos de comparación, los límites de detección obtenidos para el GC-FID calculados de la misma manera, para un rango de concentración entre 0.06 y 0.93 ppb, en Valderejo (Navazo et al., 2006 y 2008) y en Bilbao (Durana et al., 2002).

Tabla 3.8. Límites de detección (LD) del GC-MS (SIR y full-Scan) y del GC-FID (en Valderejo y Bilbao).

nº	Compuesto	Límite de detección (ppb)			
		GC-MS		GC-FID	
		SIR	full-Scan	Valderejo,	Bilbao
1	1-penteno	-	-	0.03	0.02
2	n-pentano	-	-	0.03	0.05
3	2,3-dimetilbutano	0.08	0.14	0.03	0.02
4	2-metilpentano	<0.01	0.07	<0.01	0.04
5	3-metilpentano	0.01	0.17	0.03	0.09
6	n-hexano	<0.01	0.09	0.03	0.12
7	2,2-dimetilpentano	<0.01	0.02	-	-
8	metilciclopentano	0.01	0.03	0.05	0.09
9	2,4-dimetilpentano	<0.01	0.03	0.04	0.08
10	2,2,3-trimetilbutano	<0.01	0.03	-	-
11	benceno	0.01	0.08	0.05	0.09
12	3,3-dimetilpentano	0.02	0.04	-	-
13	tetracloruro de carbono	0.01	0.02	-	-
14	ciclohexano	0.01	0.03	0.03	0.09
15	2-metilhexano	0.02	0.06	0.04	0.08

nº	Compuesto	Límite de detección (ppb)			
		GC-MS		GC-FID	
		SIR	full-Scan	Valderejo,	Bilbao
16	2,3-dimetilpentano	0.03	0.04	0.04	0.08
17	3-metilhexano	0.02	0.19	0.04	0.08
18	3-etilpentano	0.01	0.09	-	-
19	tricloroetileno	0.01	0.04	0.15	0.26
20	1-hepteno	0.03	0.06	0.04	0.08
21	2,2,4-trimetilpentano	0.01	0.05	0.04	0.07
22	n-heptano	<0.01	0.05	<0.01	0.36
23	metilciclohexano	<0.01	0.05	0.04	0.08
24	2,2-dimetilhexano	<0.01	0.10	-	-
25	2,5-dimetilhexano	<0.01	0.08	-	-
26	2,3,4-trimetilpentano	0.01	0.03	0.04	0.07
27	tolueno	0.01	0.06	0.03	0.09
28	2,3-dimetilhexano	<0.01	0.04	-	-
29	2-metilheptano	<0.01	0.07	0.04	0.07
30	4-metilheptano	0.01	0.04	-	-
31	3-etilhexano	0.02	0.05	-	-
32	3-metilheptano	0.02	0.06	-	-
34	n-octano	<0.01	0.05	0.04	0.07
35	tetracloroetileno	<0.01	0.03	0.14	0.26
37	1,2-dimetilciclohexano(cis)	0.01	0.04	-	-
38	etilciclohexano	0.02	0.03	-	-
39	3,5-dimetilheptano	<0.01	0.06	-	-
40	etilbenceno	0.02	0.04	0.03	0.05
41	2,3-dimetilheptano	<0.01	0.04	-	-
42	m&p-xileno	0.04	0.08	<0.01	0.05
43	3,4-dimetilheptano	0.01	0.04	-	-
44	2-metiloctano	<0.01	0.03	-	-
45	3-metiloctano	0.01	0.06	-	-
46	estireno	0.02	0.06	0.04	0.07
47	3,3-dietilpentano	0.01	0.04	-	-
48	o-xileno	0.02	0.03	0.03	0.05
49	n-nonano	0.01	0.04	0.03	0.06
50	i-propilbenceno	<0.01	0.04	0.03	0.06
51	2,2-dimetiloctano	<0.01	0.05	-	-
52	3,3-dimetiloctano	<0.01	0.03	-	-
53	n-propilbenceno	0.01	0.04	0.03	0.06
54	m-etiltolueno	0.01	0.03	0.03	0.06
55	2,3-dimetiloctano	0.01	0.03	-	-
56	p-etiltolueno	0.02	0.02	0.03	0.06
57	1,3,5-trimetilbenceno	0.03	0.04	0.03	0.02
58	2-metilnonano	0.01	0.05	-	-
59	3-etiloctano	0.05	0.05	-	-
60	3-metilnonano	0.02	0.05	-	-
61	o-etiltolueno	0.01	0.04	0.03	0.06
62	1,2,4-trimetilbenceno	0.04	0.05	0.03	0.02
63	n-decano	0.01	0.02	0.03	0.05
64	1,2,3-trimetilbenceno	0.04	0.04	0.03	0.06
65	m-dietilbenceno	0.01	0.05	0.03	0.05
66	p-dietilbenceno	0.02	0.04	-	-
67	n-undecano	0.02	0.04	-	-
68	naftaleno	0.03	0.08	-	-
33 + 36	1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)	0.01	0.05	-	-

Para todos los compuestos se obtiene un límite de detección inferior con el método SIR respecto del método full-Scan. Los límites de detección en el método full-Scan son del orden de los del GC-FID en Bilbao, aunque algo mayores de los obtenidos cuando el GC-FID se encontraba ubicado en Valderejo, debido a la estabilidad del equipo en este entorno rural. Los límites de detección del GC-MS en el método SIR, no solo son comparables a los obtenidos por el GC-FID en Valderejo, si no que son inferiores en la mayor parte de los casos e incluso en el rango sub-ppb para algunos compuestos.

Por tanto, el hecho de haber optimizado las condiciones de operación, implica que los límites de detección obtenidos en el método SIR sean inferiores a los obtenidos en full-Scan. Sin embargo, si no se optimizasen las condiciones de operación; según un estudio llevado a cabo por Jia et al. (2006) los límites de detección de algunos COV serían similares mediante ambos métodos de adquisición.

También hay que señalar que los límites de detección de tricloroetileno y tetracloroetileno son considerablemente menores para el GC-MS, ya que para estos COV y mediante el GC-FID se obtienen límites de detección de hasta 0.15 ppb en Valderejo y del orden de 0.26 ppb en Bilbao.

En resumen, los parámetros analíticos repetitividad, linealidad, sensibilidad y límites de detección corroboran la validez de la técnica analítica para la medida de COV en aire ambiente.

3.4. CUANTIFICACIÓN EN BASE A FACTORES DE RESPUESTA

3.4.1. CÁLCULO DE FACTORES DE RESPUESTA

La cuantificación rutinaria de los COV presentes en el aire ambiente está condicionada por la dificultad de conseguir patrones de calibración que contengan un gran número de compuestos a bajas concentraciones (Massold,

2007). Aunque se han puesto a punto técnicas para la preparación de patrones gaseosos de COV (Gautrois y Koppmann, 1999), la tendencia actual en redes de vigilancia de la calidad de aire es utilizar una mezcla de un número reducido de compuestos como estándar primario y determinar la concentración de los compuestos no presentes en la mezcla patrón en base a factores de respuesta (Demeestere, 2007).

Los factores de respuesta se han calculado siguiendo el procedimiento del método 8260b (USEPA, 2006b) para la determinación de COV mediante GC-MS en una gran variedad de matrices de residuos sólidos. El método se puede extrapolar para el cálculo de factores de respuesta en muestras de aire ambiente, para lo que es necesario realizar un mínimo de 5 muestras repetidas por cada nivel de concentración.

Se han analizado 6 muestras repetidas para 6 niveles de concentración, para calcular los factores de respuesta de cada COV en base a un compuesto de referencia que debe estar presente en la mezcla de gas patrón certificado con la que habitualmente se calibra el equipo. Se han seleccionado tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno como compuestos de referencia, ya que presentan picos cromatográficos sin coelución y están presentes en aire ambiente en concentraciones siempre mayores que sus límites de detección. La expresión utilizada para el cálculo del factor de respuesta de un compuesto *i* respecto de un compuesto de referencia es:

$$FR_{i, \text{ref.}} = \frac{A_{\text{ref., patrón}} \cdot C_{i, \text{patrón}}}{A_{i, \text{patrón}} \cdot C_{\text{ref., patrón}}}$$

Donde, $A_{\text{ref., patrón}}$: área del pico cromatográfico del compuesto de referencia,

$C_{i, \text{patrón}}$: concentración certificada del compuesto *i*,

$A_{i, \text{patrón}}$: área del pico cromatográfico del compuesto *i*,

$C_{\text{ref., patrón}}$: concentración certificada del compuesto de referencia.

Se ha calculado el factor de respuesta para cada ensayo y después, el factor de respuesta promedio para cada nivel de concentración.

Los factores de respuesta obtenidos son válidos para la cuantificación de un compuesto *i* respecto otro de referencia si su desviación estándar relativa (RSD) es inferior o igual al 15% (USEPA, 2006b), calculada según la siguiente expresión:

$$\text{RSD (\%)} = \frac{\text{SD}_{\text{FR}}}{\text{FR}_{\text{promedio}}} \cdot 100$$

Donde, SD_{FR} : es la desviación estándar de los factores de respuesta promedio para cada nivel de concentración y $\text{FR}_{\text{promedio}}$ es el factor de respuesta promedio de todos los factores de respuesta promedio de todos los niveles de concentración.

En la tabla 3.9 se muestran los factores de respuesta de todos los compuestos no presentes en el gas patrón preparado por el NPL. Para cada COV, se elige como compuesto de referencia aquel para el que la RSD del factor de respuesta es menor. En general, suele ser el compuesto más cercano por tiempo de retención.

En la tabla 3.9 también se muestran las RSD de los factores de respuesta, que se han representado en la figura 3.13. Para algunos compuestos, no se cumple el criterio de validez establecido (RSD de los factores de respuesta inferior al 15%), para los que se ha destacado en negrita el valor de RSD.

El valor de la desviación estándar relativa del factor de respuesta del p-etiltolueno mediante el método full-Scan es mayor que el 50%, debido a un problema de coelución ya indicado. Por esta razón, la cuantificación de este COV mediante factores de respuesta en dicho método de adquisición no es posible.

Tampoco ha sido posible cuantificar el naftaleno mediante factores de respuesta, ya que los valores de desviación estándar relativa son de alrededor del 50%; debido a que su carácter semivolátil hace que su muestreo en bolsas *Tedlar* no sea adecuado (Clement et al., 2001; Torrent Laboratory, 2007).

Tabla 3.9. COV de referencia (COV_{ref}), factores de respuesta promedio (FR), desviación estándar relativa de los factores de respuesta (RSD) y error relativo promedio (ER).

nº	Compuesto	COV _{ref}	SIR			full-Scan		
			FR	RSD (%)	ER (%)	FR	RSD (%)	ER (%)
3	2,3-dimetilbutano	tolu	7.06	8.78	7.05	3.88	10.41	7.61
5	3-metilpentano	tolu	6.13	9.83	7.64	3.49	9.80	7.52
7	2,2-dimetilpentano	tolu	1.68	10.09	7.98	1.31	8.46	7.24
8	metilciclopentano	tolu	1.89	4.07	2.69	1.24	4.96	3.72
9	2,4-dimetilpentano	tolu	1.87	9.64	7.70	1.44	10.22	8.01
10	2,2,3-trimetilbutano	tolu	1.75	10.10	7.99	1.18	10.17	8.01
12	3,3-dimetilpentano	tolu	1.47	10.25	7.89	1.07	10.28	7.76
13	tetracloruro de carbono	tolu	7.40	18.22	11.35	3.93	22.16	16.40
14	ciclohexano	tolu	1.78	3.50	3.10	1.11	3.64	3.04
15	2-metilhexano	tolu	3.44	9.25	7.13	1.22	10.03	7.56
16	2,3-dimetilpentano	tolu	3.38	9.76	7.44	1.14	9.07	6.83
17	3-metilhexano	tolu	2.58	10.36	8.18	1.12	8.16	6.20
18	3-etilpentano	tolu	1.61	10.74	8.60	1.00	8.39	6.42
19	tricloroetileno	tolu	10.78	8.50	5.95	1.87	20.70	17.02
20	1-hepteno	tolu	8.10	9.52	7.31	1.15	5.31	4.45
23	metilciclohexano	tolu	1.75	1.90	1.70	0.91	4.54	3.01
24	2,2-dimetilhexano	tolu	0.76	13.70	10.80	0.70	11.96	9.70
25	2,5-dimetilhexano	tolu	0.99	13.01	10.78	0.73	13.51	10.37
26	2,3,4-trimetilpentano	tolu	1.48	12.29	9.42	0.69	13.45	11.39
28	2,3-dimetilhexano	tolu	1.47	10.47	8.25	0.63	8.79	7.05
29	2-metilheptano	tolu	0.96	14.85	11.76	0.69	14.17	11.17
30	4-metilheptano	tolu	1.32	10.86	8.34	0.58	11.39	8.67
31	3-etilhexano	tolu	1.09	17.78	13.46	0.58	12.19	9.66
32	3-metilheptano	tolu	1.28	10.10	8.55	0.62	9.95	7.89
35	tetracloroetileno	tolu	4.27	7.46	5.45	1.15	14.94	10.02
37	1,2-dimetilciclohexano	tolu	5.12	11.14	7.33	1.28	14.05	10.31
38	etilciclohexano	tolu	2.67	11.96	8.38	1.22	14.21	10.11
39	3,5-dimetilheptano	tolu	1.22	17.64	13.92	0.97	18.89	14.66
41	2,3-dimetilheptano	tolu	0.89	16.00	12.44	0.42	13.52	10.58
43	3,4-dimetilheptano	tolu	0.86	16.74	13.10	0.38	9.26	7.35
44	2-metiloctano	135tmb	0.82	14.28	11.22	0.62	13.57	10.64
45	3-metiloctano	135tmb	0.57	14.09	10.85	0.58	14.46	11.54
46	estireno	135tmb	2.58	3.25	3.84	1.85	3.47	5.07
47	3,3-dietilpentano	135tmb	0.43	12.33	9.63	0.54	14.43	11.85
49	n-nonano	tolu	1.35	11.04	9.49	0.86	13.78	10.63
50	i-propilbenceno	135tmb	0.99	5.24	4.11	1.01	4.89	4.53
51	2,2-dimetiloctano	135tmb	0.53	9.83	7.42	0.52	7.71	6.01
52	3,3-dimetiloctano	135tmb	0.83	8.59	6.03	0.49	8.20	6.45
53	n-propilbenceno	135tmb	3.73	1.60	1.23	0.95	4.04	3.38
54	m-etiltolueno	135tmb	0.96	3.64	2.72	1.17	12.47	10.61
55	2,3-dimetiloctano	135tmb	0.54	8.21	6.51	0.45	13.24	8.37
56	p-etiltolueno	135tmb	1.10	2.47	2.25	0.86	55.17	63.07
58	2-metilnonano	135tmb	0.56	5.53	5.28	0.44	5.32	7.33
59	3-etiloctano	135tmb	0.67	7.03	6.31	0.47	8.43	10.33
60	3-metilnonano	135tmb	0.89	9.65	7.38	0.45	4.35	6.43
61	o-etiltolueno	135tmb	1.04	0.96	0.93	1.01	1.24	2.23
63	n-decano	135tmb	1.03	4.01	3.21	0.87	8.86	8.08
65	m-dietilbenceno	135tmb	1.13	11.18	8.76	0.88	11.75	7.27
66	p-dietilbenceno	135tmb	1.31	13.29	10.56	0.97	16.57	10.63
67	n-undecano	135tmb	0.91	9.80	6.50	0.74	12.07	5.11
68	naftaleno	135tmb	4.92	49.54	45.72	5.51	53.59	49.96
33 + 36	1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)	tolu	3.91	13.56	9.01	1.47	22.17	17.41

Tolueno (tolu); 1,3,5-trimetilbenceno (135tmb)

El resto de factores de respuesta se consideran válidos ya que en ninguno de los casos la desviación estándar relativa supera el valor inadmisibles de 25%. Entre estos compuestos se encuentran tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, 3-etilhexano, 3,5-dimetilheptano, 2,3-dimetilheptano, 3,4-dimetilheptano, p-dietilbenceno y 1,4-dimetilciclohexano.

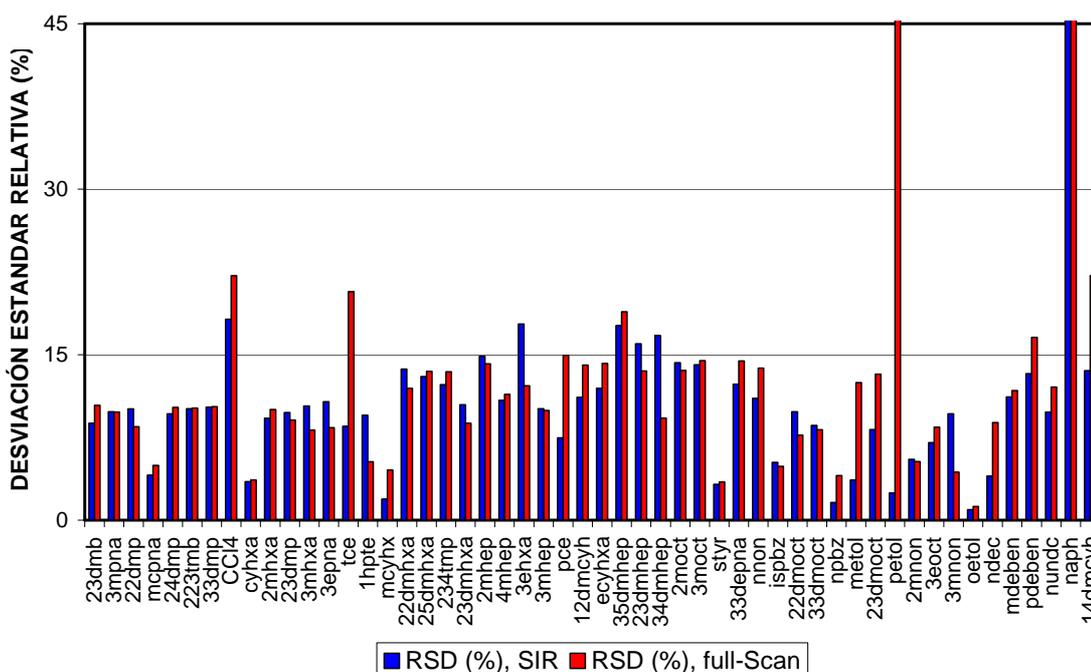


Figura 3.13. Validez de los factores de respuesta. Desviación estándar relativa (%) de los factores de repuesta promedio para todos los niveles de concentración (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

En la tabla 3.9 también se ha mostrado el error relativo promedio cometido al cuantificar mediante los factores de respuesta seleccionados (representado en la figura 3.14), para los dos métodos de adquisición. Para un compuesto i se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Error (\%)} = \frac{C_{i,FR} - C_{i,\text{patrón}}}{C_{i,\text{patrón}}} \cdot 100$$

donde, $C_{i, \text{certificada}}$ es la concentración del compuesto i en la muestra patrón y $C_{i,FR}$ es la concentración del compuesto i calculada mediante el factor de respuesta respecto de su compuesto de referencia.

La $C_{i,FR}$ se calcula según la siguiente expresión:

$$C_{i,FR} = \frac{A_{i,muestra}}{A_{ref.,patrón}} \cdot C_{ref.,patrón} \cdot FR_{i,ref.}$$

donde, $A_{i,muestra}$ es el área del compuesto i en la muestra, $A_{ref.,patrón}$ es el área del compuesto de referencia en la muestra patrón, $C_{ref.,patrón}$ es la concentración certificada del compuesto de referencia y $FR_{i,ref.}$ es el factor de respuesta del compuesto i respecto del compuesto de referencia.

El error relativo promedio que se comete en la cuantificación mediante factores de respuesta presenta el mismo perfil que la desviación estándar relativa y en todos los casos se obtiene un valor de error relativo aceptable, inferior al 18%.

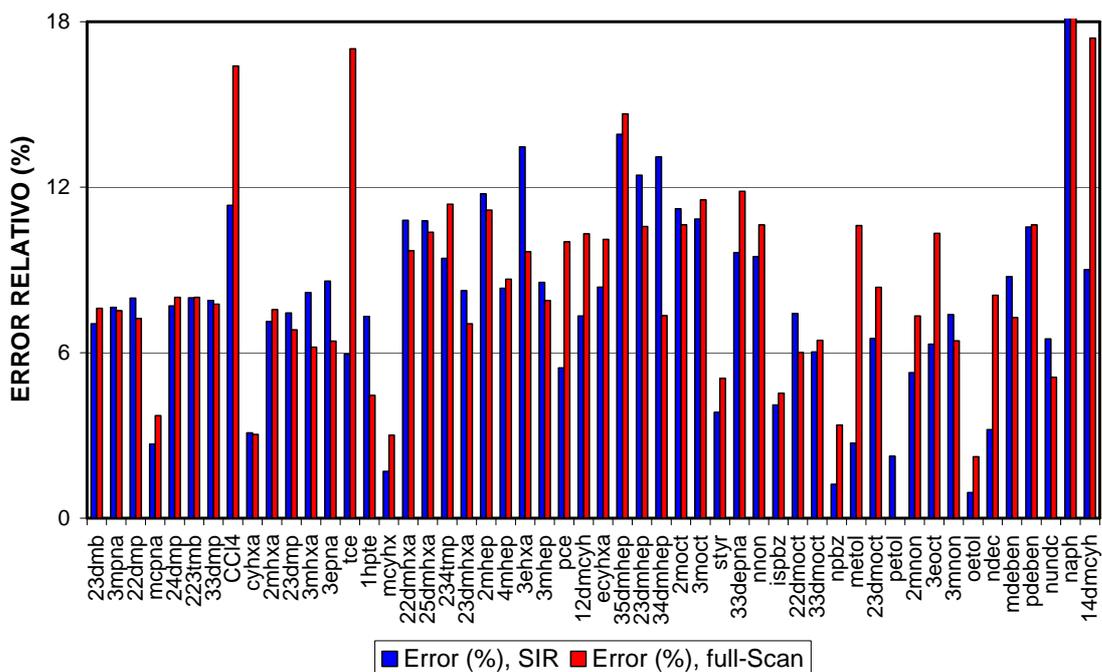


Figura 3.14. Error relativo promedio (%) cometido en la cuantificación mediante factores de respuesta (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

3.4.2. RELACIÓN ENTRE LAS RESPUESTAS EN LOS MÉTODOS DE ADQUISICIÓN SIR Y FULL-SCAN

La cuantificación en base a factores de respuesta puede realizarse mediante ambos métodos de adquisición. No obstante, el método de adquisición SIR muestra mejor repetitividad, linealidad y menores límites de detección que el método full-Scan. Por tanto, la cuantificación rutinaria de compuestos en base a factores de respuesta se suele realizar mediante el método de adquisición SIR; teniendo en cuenta que las m/z características establecidas para cada COV no pueden variarse; ya que cambiarían los factores de respuesta. Por otro lado, puede realizarse la cuantificación en el método full-Scan utilizando los factores de respuesta del método SIR y teniendo en cuenta la relación de respuestas obtenidas mediante ambos métodos adquisición.

En la tabla 3.10 se presentan los coeficientes de determinación y los parámetros del ajuste mediante mínimos cuadrados de las respuestas obtenidas mediante ambos métodos de adquisición para los análisis de las siguientes muestras patrón:

- Ensayos de 7 diluciones repetidas 9 veces para el gas patrón de botella
- Ensayos de las 6 diluciones más concentradas repetidas 6 veces para los patrones gaseosos preparados en bolsas.

Tabla 3.10. Ajuste mediante mínimos cuadrados de las áreas obtenidas en los métodos full-Scan y SIR: coeficientes de determinación (R^2), pendiente (a), término independiente (b) y número de datos (N)

nº	Compuesto	R^2	a	b	N
3	2,3-dimetilbutano	0.9986	26.30	-485930	35
4	2-metilpentano	0.9963	33.81	-29334	62
5	3-metilpentano	0.9988	25.33	-308938	35
6	n-hexano	0.9928	36.83	194926	62
7	2,2-dimetilpentano	0.9977	18.21	-136132	35
8	metilciclopentano	0.9910	21.83	-401332	35
9	2,4-dimetilpentano	0.9964	19.23	-205854	35
10	2,2,3-trimetilbutano	0.9984	21.80	-641453	35
11	benceno	0.9964	27.49	194382	62
12	3,3-dimetilpentano	0.9991	19.62	-863490	35
13	tetracloruro de carbono	0.9916	27.47	549	33
14	ciclohexano	0.9953	22.93	-627395	35
15	2-metilhexano	0.9975	41.61	-1089872	35
16	2,3-dimetilpentano	0.9974	42.90	-886064	35

nº	Compuesto	R ²	a	b	N
17	3-metilhexano	0.9965	32.29	-946575	35
18	3-etilpentano	0.9924	21.93	-116213	35
19	tricloroetileno	0.9850	73.04	164685	32
20	1-hepteno	0.9978	86.51	414777	31
21	2,2,4-trimetilpentano	0.9981	143.8	182078	62
22	n-heptano	0.9980	61.68	264664	62
23	metilciclohexano	0.9950	26.66	-112245	35
24	2,2-dimetilhexano	0.9980	15.66	-511623	35
25	2,5-dimetilhexano	0.9892	20.08	-886245	35
26	2,3,4-trimetilpentano	0.9992	29.11	-277735	35
27	tolueno	0.9986	15.52	131841	62
28	2,3-dimetilhexano	0.9958	32.73	-625735	35
29	2-metilheptano	0.9921	47.30	368338	35
30	4-metilheptano	0.9928	34.61	-1629090	35
31	3-etilhexano	0.9905	24.02	332944	35
32	3-metilheptano	0.9920	18.07	-942027	35
34	n-octano	0.9992	38.00	212562	62
35	tetracloroetileno	0.9968	48.76	48832	33
37	1,2-dimetilciclohexano(cis)	0.9974	56.66	-65862	33
38	etilciclohexano	0.9975	30.68	-8897	33
39	3,5-dimetilheptano	0.9985	41.02	-452044	35
40	etilbenceno	0.9993	19.03	111145	62
41	2,3-dimetilheptano	0.9959	26.26	-1541336	35
42	m&p-xileno	0.9988	20.86	114233	62
43	3,4-dimetilheptano	0.9984	101.5	-4356122	35
44	2-metiloctano	0.9978	36.94	-864622	35
45	3-metiloctano	0.9934	7.27	-2659314	35
46	estireno	0.9996	29.60	-194828	33
47	3,3-dietilpentano	0.9969	31.82	-2851035	35
48	o-xileno	0.9991	20.08	92452	62
49	n-nonano	0.9995	21.39	-236106	33
50	i-propilbenceno	0.9997	18.85	-215545	33
51	2,2-dimetiloctano	0.9960	45.40	-2992240	29
52	3,3-dimetiloctano	0.9923	13.46	-710199	35
53	n-propilbenceno	0.9997	71.69	-19205	33
54	m-etiltolueno	0.9833	13.45	927529	33
55	2,3-dimetiloctano	0.9944	15.70	-3407915	34
56	p-etiltolueno	0.9050	63.20	-13864692	33
57	1,3,5-trimetilbenceno	0.9996	20.37	108271	62
58	2-metilnonano	0.9934	61.34	-574010	34
59	3-etiloctano	0.9501	23.96	4157518	34
60	3-metilnonano	0.9908	34.32	5960748	34
61	o-etiltolueno	0.9996	18.89	-46424	33
62	1,2,4-trimetilbenceno	0.9997	20.71	95425	62
63	n-decano	0.9938	20.26	747077	33
64	1,2,3-trimetilbenceno	0.9996	20.46	119762	62
65	m-dietilbenceno	0.9999	22.45	-89784	27
66	p-dietilbenceno	0.9998	24.18	-250973	27
67	n-undecano	0.9991	22.01	-255087	21
68	naftaleno	0.9994	18.51	-176140	26
33 + 36	1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)	0.9946	34.38	263118	33

La correlación obtenida es buena, con coeficientes de determinación que oscilan entre 0.9501 y 0.9999; excepto p-etiltolueno que muestra el problema de coelución ya indicado. La pendiente de la recta de regresión indica la relación entre las áreas full-Scan y SIR; mientras que el término independiente muestra un valor muy bajo, ya sea positivo o negativo, en comparación con los valores de área medidos mediante el método full-Scan. En la figura 3.15 se muestra, como ejemplo, las respuestas ambos métodos de adquisición en los ensayos muestras patrón para benceno y tolueno.

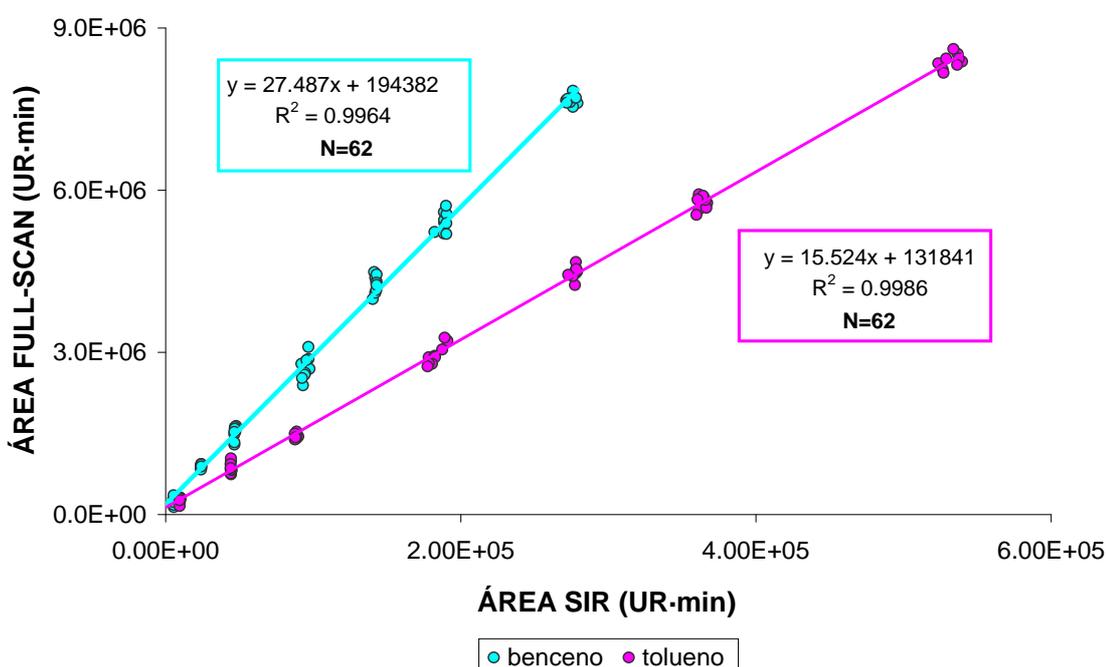


Figura 3.15. Respuesta del GC-MS a diferentes concentraciones certificadas de benceno y tolueno. Método full-Scan frente a método SIR.

3.5. ADQUISICIÓN, PROCESADO, CUANTIFICACIÓN Y CONTROL DE CALIDAD DE DATOS

Para facilitar la adquisición, procesado y cuantificación de datos ha sido necesario desarrollar y optimizar las metodologías específicas que se describen en el presente apartado, ya que el equipo genera un gran volumen de información: el objetivo es medir de forma sistemática 69 COV, mediante medidas promedio horarias durante 24 horas al día.

3.5.1. MÉTODOS DE ADQUISICIÓN

La columna BP-1 es óptima para resolver los picos cromatográficos de COV de más de 6 átomos de carbono, aunque se pueden llegar a separar compuestos más ligeros. Mediante el método de adquisición se pretende optimizar la detección de la señal de los COV entre 5 y 11 átomos de carbono. Los compuestos más ligeros, no se resuelven y eluyen en forma de gran pico al inicio del cromatograma. Para no saturar el filamento del detector, se ha establecido un tiempo de retraso del disolvente de 5 min, durante los que está apagado. La señal comienza a adquirirse cuando se enciende el filamento, pasados los 5 minutos iniciales.

La calidad de la señal cromatográfica, está limitada por la velocidad de adquisición de los datos, que limita el número de puntos por pico cromatográfico (Ragunathan et al., 1999). Para obtener la máxima sensibilidad, se han establecido tiempos de barrido de 0.3 s en el método full-Scan y de 0.15 s para cada m/z en el método SIR. El tiempo requerido para almacenar cada resultado es de 0.05 s. Si mediante cada función SIR se especifican dos m/z , el tiempo total que tarda el equipo en adquirir un punto es de 0.65 s. Si se solapan dos funciones SIR el tiempo total es de 0.95 s. Aunque existe cierta discrepancia acerca del número de puntos por pico cromatográfico para que la sensibilidad sea aceptable (Maštovská y Lehotay, 2003), en las condiciones de la columna BP-1 se acepta un mínimo 10 puntos, siendo su duración de aproximadamente 10 s (Perkin Elmer, 2006a). Con una sola función SIR se registran $10/0.65=15$ puntos y con dos funciones SIR $10/0.95=10$ puntos por pico. Por tanto, el número de puntos es aceptable en ambos casos.

El método de trabajo permite editar 32 funciones de adquisición. En el método final, se ha trabajado con una función full-Scan y 31 funciones SIR, pero el método de adquisición se ha ido ampliando y optimizando hasta adquirir la señal de 69 COV mediante 68 picos cromatográficos y utilizando el método SIR, mucho más selectivo que el método full-Scan. A continuación se describe como se ha mejorado el método de adquisición, aumentando el número de COV determinados. En la tabla 3.11 se presentan los compuestos ordenados por tiempo de retención y los métodos utilizados por semanas (lunes-domingo).

Nº pico	Año, semanas/ Compuesto	2006				2007			2008
		1-17	18-20	21-24	25-52	1-15	16-24	25-52	1-9
51	2,2-dimetiloctano								
52	3,3-dimetiloctano								
53	n-propilbenceno								
54	m-etiltolueno								
55	2,3-dimetiloctano								
56	p-etiltolueno								
57	1,3,5-trimetilbenceno								
58	2-metilnonano								
59	3-etiloctano								
60	3-metilnonano								
61	o-etiltolueno								
62	1,2,4-trimetilbenceno								
63	n-decano								
64	1,2,3-trimetilbenceno								
65	m-dietilbenceno								
66	p-dietilbenceno								
67	undecano								
68	naftaleno								
33 + 36	1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)								
nº de picos identificados		12	13	27	43	30	30	68	68
nº COV cuantificados		12	13	22	35	24	26	66	66

Durante las semanas 1-17 y 18-20 de 2006 se han utilizado dos métodos de adquisición especificando tantas funciones SIR como compuestos presentes en el gas patrón de botella y que eluyen en la columna BP-1, seleccionando para cada compuesto una ventana de aproximadamente 0.5 minutos centrada en el tiempo de retención esperado. Las dos m/z características para cada compuesto han sido normalmente las más abundantes de su espectro de masas. El paso de identificar y cuantificar 12 a 13 compuestos se ha debido a un cambio en el gas patrón. La primera mezcla patrón contiene 29 COV y la segunda 30 COV, ambas preparadas y certificadas por el NPL.

Las semanas 21-24 de 2006 se han incorporado varias funciones SIR, hasta completar las 32 funciones disponibles incluida la función full-Scan. Se ha conseguido identificar 27 COV y cuantificar 22 de ellos. No se han podido cuantificar mediante el método SIR 3-metilpentano, 2-metilhexano, tricloroetileno, 2,3,4-trimetilpentano y 3-etilhexano; por tener m/z diferentes a las utilizadas para el cálculo de sus factores de respuesta. Además, se ha registrado la señal SIR de varios COV no cuantificados, por no estar presentes en ninguno de los patrones líquidos: 1,3-dimetilciclohexano, 1,2,4-trimetilciclohexano, 1,2-dimetilciclohexano (trans) y 2,4-dimetilhexano.

Las semanas 25-52 de 2006 se ha optimizado el método de adquisición. Las medidas se han realizado de la siguiente manera: se han registrado e integrado las señales SIR de los 13 compuestos del gas patrón de botella en cada muestra horaria, se han detectado e integrado las señales de 18 compuestos a las horas pares y de otros 18 compuestos a las horas impares; para completar las 31 funciones SIR posibles en cada muestra horaria. Así, se ha logrado adquirir la señal de 49 COV mediante el método SIR utilizando dos métodos de adquisición, uno las horas pares y otro las impares (tabla 3.12).

Tabla 3.12. Método de adquisición para la determinación de COV, cuya señal SIR es adquirida mediante el método utilizado las semanas 25-52 de 2007.

Función	Horas pares	Horas impares
1	full-Scan	
2	2-metilpentano ^a	2-metilpentano ^a
3	3-metilpentano	n-hexano ^a
4	n-hexano ^a	benceno ^a
5	metilciclopentano	2,2,4-trimetilpentano ^a
6	2,4-dimetilpentano	n-heptano ^a
7	benceno ^a	tolueno ^a
8	tetracloruro de carbono	n-octano ^a
9	ciclohexano	tetracloroetileno
10	2,3-dimetilpentano	etilciclohexano
11	3-metilhexano	etilbenceno ^a
12	1,3-dimetilciclopentano ^b	m&p-xileno ^a
13	tricloroetileno	2-metiloctano
14	1-hepteno	3-metiloctano
15	2,2,4-trimetilpentano ^a	estireno
16	n-heptano ^a	o-xileno ^a
17	metilciclohexano	n-nonano
18	2,5-dimetilhexano	i-propilbenceno
19	2,4-dimetilhexano ^b	3,3-dimetiloctano ^b
20	1,2,4-trimetilciclopentano ^b	n-propilbenceno
21	2,3,4-trimetilpentano	m-etiltolueno
22	tolueno ^a	p-etiltolueno
23	3-metilheptano	1,3,5-trimetilbenceno ^a
24	1,4-dimetilciclohexano (cis) ^b	2-metilnonano
25	1,2-dimetilciclohexano (trans)	o-etiltolueno
26	n-octano ^a	1,2,4-trimetilbenceno ^a
27	etilbenceno ^a	n-decano
28	m&p-xileno ^a	1,2,3-trimetilbenceno ^a
29	o-xileno ^a	m-dietilbenceno
30	1,3,5-trimetilbenceno ^a	p-dietilbenceno
31	1,2,4-trimetilbenceno ^a	n-undecano
32	1,2,3-trimetilbenceno ^a	naftaleno

^a COV presentes en el gas patrón de botella preparado por el NPL

^b COV no cuantificados mediante los factores de respuesta del último método

Se ha verificado a *posteriori* mediante el análisis de las muestras patrón que, 1,4-dimetilciclohexano (cis) y 3,3-dimetiloctano no fueron identificados correctamente durante estas semanas. Además, no se han cuantificado 3-metilpentano, 2-metilhexano, 2,3,4-trimetilpentano, 3-etilhexano, 3-metiloctano, n-propilbenceno, m-dietilbenceno y naftaleno, por tener m/z diferentes a las utilizadas en el cálculo de sus factores de respuesta. Además, se ha adquirido la señal SIR de 1,3-dimetilciclohexano, 1,2,4-trimetilciclopentano, 1,2-dimetilciclohexano (trans) y 2,4-dimetilhexano, COV no cuantificados por no estar presentes en ninguna de las mezclas patrón utilizadas.

En el año 2007, durante las semanas 1-15 se han seleccionado 31 COV para su determinación mediante un único método; debido a que una campaña de medidas con muestreo activo así lo requiere. Se han identificado 30 compuestos, uno por función SIR. La señal SIR del 1,4-dimetilciclohexano (cis) no se ha correspondido con este compuesto, ya que no estaba correctamente identificado. No es posible cuantificar 3-metilpentano, 1-hepteno, 2-metiloctano, n-propilbenceno, m-dietilbenceno y naftaleno.

Las semanas 16-24 se han variado las m/z y se ha hecho posible la cuantificación de 1-hepteno y m-dietilbenceno.

Por último, a partir de la semana 25 de 2007 se han identificado 68 picos cromatográficos y se cuantifican 66 COV. El único compuesto que no se ha cuantificado es el naftaleno. Los isómeros 1,4-dimetilciclohexano (cis) y 1,4-dimetilciclohexano (trans) se han cuantificado como la suma de ambos, ya que en la mezcla patrón se da la concentración como tal. En la tabla 3.13 se especifican las características de este método de adquisición.

Tabla 3.13. Tiempo de retención esperado ($t_{r,esperado}$) para cada pico cromatográfico, ventanas de tiempos ($t_{r,inicio}$ y $t_{r,fin}$) y relaciones masa/carga características para cada función SIR

nº función	Compuesto	$t_{r,esperado}$ (min)	$t_{r,inicio}$ (min)	$t_{r,fin}$ (min)	m/z 1	m/z 2
2	1-penteno	5.280	5.030	5.530	42	55
3	n-pentano	5.510	5.260	5.760	43	57
4	2,3-dimetilbutano	7.436	7.186	7.686	43	71
	2-metilpentano	7.562	7.312	7.812		
5	3-metilpentano	8.177	7.927	8.427	43	57
	n-hexano	8.985	8.735	9.235		
	2,2-dimetilpentano	10.412	10.162	10.662		
	metilciclopentano	10.805	10.555	11.055		
6	2,2,3-trimetilbutano	10.677	10.427	10.927	56	69
7	benceno	12.384	12.134	12.634	51	78
8	3,3-dimetilpentano	12.783	12.533	13.033	43	71
9	tetracloruro de carbono	12.834	12.570	13.084	117	118
10	ciclohexano	13.220	12.850	13.470	56	84
11	2-metilhexano	13.826	13.576	14.076	43	71
	2,3-dimetilpentano	14.050	13.800	14.300		
	3-metilhexano	14.691	14.441	14.941		
	3-etilpentano	15.751	15.501	16.001		
12	tricloroetileno	15.892	15.550	16.142	97	98
13	1-hepteno	16.021	15.670	16.271	70	98
14	2,2,4-trimetilpentano	16.092	15.800	16.342	57	99
15	n-heptano	17.084	16.834	17.334	43	71
16	metilciclohexano	19.016	18.766	19.266	55	83
17	2,2-dimetilhexano	19.067	18.817	19.317	43	57
	2,5-dimetilhexano	19.891	19.641	20.141		
	2,3,4-trimetilpentano	21.388	21.138	21.638		
	2,3-dimetilhexano	22.109	21.859	22.359		
	2-metilheptano	22.516	22.266	22.766		
	4-metilheptano	22.629	22.379	22.879		
	3-etilhexano	23.055	22.805	23.305		
	3-metilheptano	23.143	22.893	23.393		
18	n-octano	24.816	24.566	25.066	91	92
19	1,4-dimetilciclohexano(cis)	23.470	23.220	23.720	97	112
	1,4-dimetilciclohexano(trans)	25.14	24.890	25.390		
	1,2-dimetilciclohexano(cis)	26.630	26.380	26.880		
20	tetracloroetileno	24.937	24.600	25.187	94	131
21	etilciclohexano	26.913	26.663	27.163	83	112
22	3,5-dimetilheptano	27.090	26.840	27.340	43	57
	2,3-dimetilheptano	28.280	28.030	28.530		
	3,4-dimetilheptano	28.430	28.180	28.680		
23	etilbenceno	27.882	27.632	28.132	91	106
	m&p-xileno	28.362	28.112	28.612		
	o-xileno	29.635	29.385	29.885		
24	2-metiloctano	28.713	28.463	28.963	43	57
	3-metiloctano	29.100	28.850	29.350		
25	estireno	29.384	29.134	29.634	98	104
26	3,3-dietilpentano	29.487	29.237	29.737	57	99
27	n-nonano	30.539	30.289	30.789	43	57
	2,2-dimetiloctano	31.481	31.231	31.731		
	3,3-dimetiloctano	32.384	32.134	32.634		
	2,3-dimetiloctano	33.220	32.970	33.470		

nº función	Compuesto	t _{r,esperado} (min)	t _{r,inicio} (min)	t _{r,fin} (min)	m/z 1	m/z 2
27	2-metilnonano	33.622	33.372	33.872	43	57
	3-etiloctano	33.799	33.549	34.049		
	3-metilnonano	33.930	33.680	34.180		
28	i-propilbenceno	31.341	31.091	31.591	105	120
	n-propilbenceno	32.780	32.530	33.030		
	m-etiltolueno	33.096	32.846	33.346		
	p-etiltolueno	33.232	32.982	33.482		
	1,3,5-trimetilbenceno	33.463	33.213	33.713		
	o-etiltolueno	33.967	33.717	34.217		
	1,2,4-trimetilbenceno	34.603	34.353	34.853		
	1,2,3-trimetilbenceno	35.855	35.605	36.105		
29	n-decano	35.161	34.911	35.411	43	57
30	m-dietilbenceno	36.922	36.672	37.172	105	119
	p-dietilbenceno	37.217	36.967	37.467		
31	n-undecano	39.127	38.877	39.377	43	57
32	naftaleno	41.936	41.686	42.186	102	128

En este último método para la adquisición SIR de 68 picos cromatográficos, las ventanas de tiempo de las funciones están centradas en el tiempo de retención esperado para cada compuesto y tienen una duración aproximada de 0.5 min. En el caso en el que se determinen dos o más compuestos mediante una función SIR el primero y último compuesto determinados son los que marcan el inicio y el final de la ventana (sombreados en el color correspondiente a cada función en la tabla 3.13).

La elección de las m/z características no ha sido tarea sencilla, ya que mediante cada función SIR se deben identificar y cuantificar varios compuestos que, aunque tengan estructura molecular similar pueden no coincidir en sus relaciones m/z más abundantes. Por este motivo, se han agrupado compuestos con similar estructura molecular para seleccionar dos m/z características y determinarlos mediante la misma función SIR.

Es recomendable elegir m/z de valores elevados y que estén diferenciadas en más de una unidad de masa atómica, para evitar interferencias químicas (Perkin Elmer, 2006b). Por ejemplo, mediante la función 4 se adquiere la señal SIR de 2,3-dimetilbutano y 2-metilpentano, con m/z 43, 42, 41 y 71 para ambos compuestos. Sin embargo, las m/z seleccionadas para la función de adquisición SIR son 43 y 71, ya que siguiendo el criterio detallado anteriormente son las más adecuadas.

En la figura 3.16 se muestra la ventana del *software TurboMass* donde se especifican las 32 funciones utilizadas en el método de adquisición. Se observa cómo se aprovechan los recursos del sistema; procurando no solapar demasiadas funciones SIR.

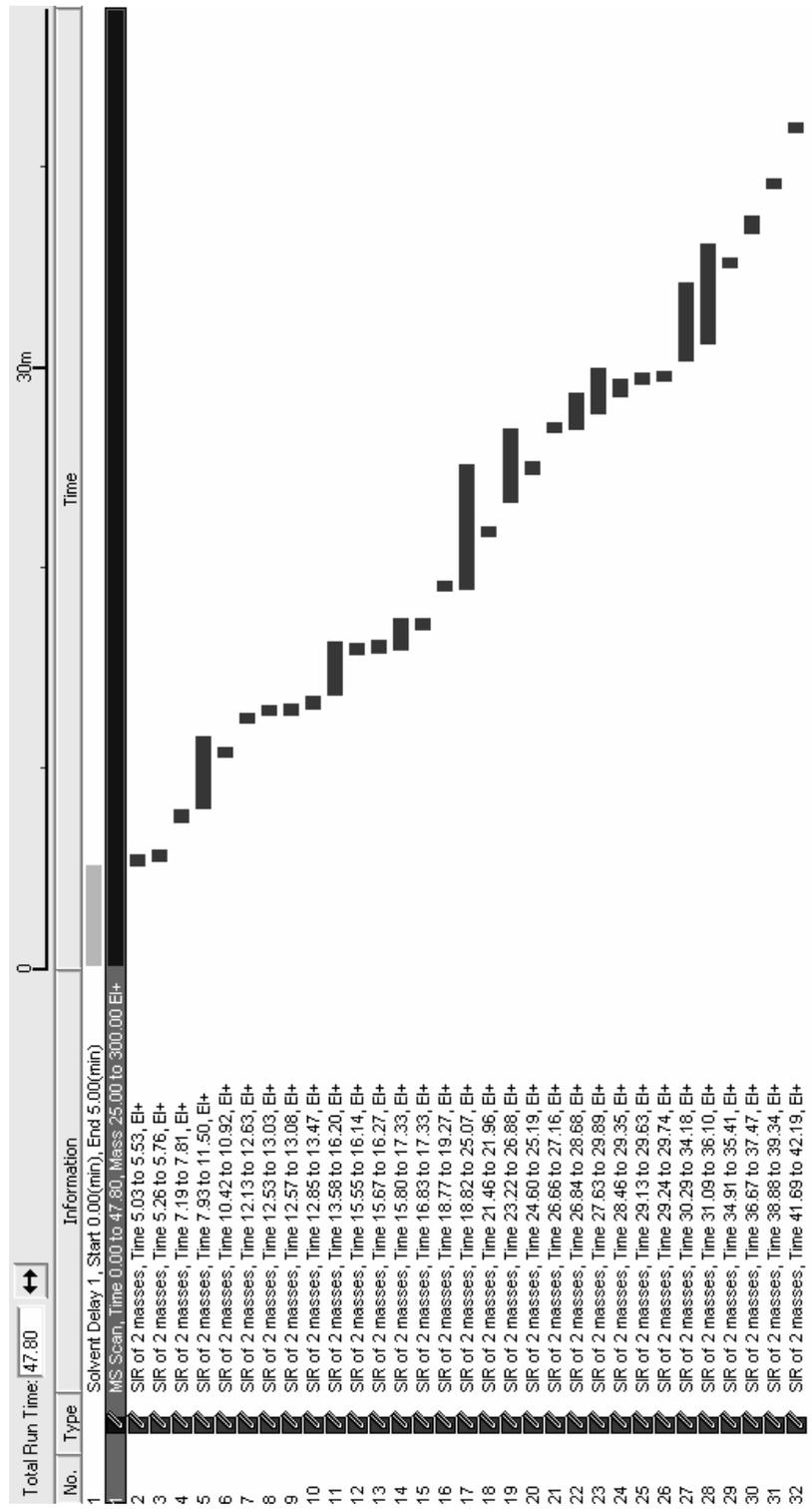


Figura 3.16. Método de adquisición de datos del espectrómetro de masas

3.5.2. MÉTODOS DE PROCESADO Y CUANTIFICACIÓN

Debido al volumen de datos generado, se identifican 69 compuestos mediante 68 picos cromatográficos y se cuantifican 66 compuestos cada hora, durante 24 horas al día y 365 días al año (8760 archivos/año de entre 2.0 y 3.0 MB), ha sido preciso desarrollar una metodología de procesado de datos para obtener información acerca de los tiempos de retención y respuesta de cada pico cromatográfico de manera sistemática. Las etapas más importantes son: identificación e integración de los picos cromatográficos y cuantificación de los compuestos.

- **Identificación de picos cromatográficos**

Para la identificación de picos cromatográficos se ha partido de los cromatogramas que muestran la señal del detector frente al tiempo de análisis. En el método de procesado se especifica un intervalo de tiempo en el que se espera que aparezca cada pico cromatográfico. Si el tiempo de retención no se encuentra en dicho intervalo, normalmente debido a cambios en las condiciones de operación (humedad en la columna cromatográfica, dificultades en el suministro de gases, paradas del equipo; etc.) ha sido preciso corregir el intervalo y volver a procesar los datos o, incluso, integrar manualmente algunos picos cromatográficos.

En el método full-Scan la relación señal/ruido es considerable en comparación con las bajas concentraciones a las que suelen encontrarse algunos compuestos, por lo que la integración automática de los picos cromatográficos puede resultar compleja. En el método de adquisición SIR la integración automática es más sencilla, ya que se reduce el ruido de fondo, pero en el caso en el que el tiempo de retención sufra grandes variaciones, puede ocurrir que no se registre la señal.

Por esta razón, ha sido necesario tener en cuenta los cambios en los tiempos de retención para modificar el método de adquisición SIR, sobre todo después

de paradas prolongadas del equipo; ya que una vez que el equipo opera en continuo los tiempos de retención se estabilizan. En el anexo II se presenta un cromatograma de una muestra de aire ambiente adquirida mediante GC-MS en métodos full-Scan y SIR, donde se han identificado los 69 COV mediante el método de adquisición SIR.

La selección de compuestos de referencia en el método de procesado ha resultado de gran ayuda, de manera que si sus tiempos de retención varían los tiempos de retención del resto se corrigen automáticamente. Se han seleccionado benceno y tolueno como compuestos de referencia, debido a que son compuestos cuyas concentraciones son siempre mayores a sus límites de detección y muestran picos cromatográficos sin coelución.

▪ **Integración de picos cromatográficos**

Una vez identificados los picos cromatográficos, deben ser integrados mediante un método de procesado que ha sido optimizado para que la integración sea lo más automática posible y evitar la integración manual. Esto último se ha hecho necesario sobre todo en aquellos casos en los que varios compuestos coeluyen en el mismo pico cromatográfico; por ejemplo el 2-metilheptano y 3-metilheptano (anexo II, función SIR nº 17) o cuando los compuestos se presentan en muy bajas concentraciones, por ejemplo el 2,2,3-trimetilbutano (anexo II, función SIR nº 5).

▪ **Cuantificación de los compuestos**

Tras procesar los datos, el equipo devuelve el tiempo de retención en minutos y el área del pico integrado en unidades relativas de área por minuto (UR·min). La concentración de los compuestos presentes en el gas patrón en muestras de aire ambiente se ha calculado a partir del área del pico cromatográfico en dicha muestra y la obtenida en la muestra patrón:

$$C_{i, \text{muestra}} = \frac{A_{i, \text{muestra}}}{A_{i, \text{patrón}}} \cdot C_{i, \text{patrón}}$$

donde, $A_{i, \text{muestra}}$: área del pico cromatográfico del compuesto i en la muestra,
 $A_{i, \text{patrón}}$: área del pico cromatográfico del compuesto i en el gas patrón,
 $C_{i, \text{patrón}}$: concentración certificada del compuesto i en el gas patrón.

Los compuestos no presentes en el gas patrón se han cuantificado mediante factores de respuesta respecto de otro compuesto de referencia, tal y como se describió en el apartado 3.4.

3.5.3. CONTROL DE CALIDAD DE DATOS

El control de calidad de datos consiste en la revisión de los resultados brutos que proporciona el equipo, es decir, tiempos de retención y áreas y/o concentraciones para detectar datos incorrectos. Es uno de los puntos más importantes a tener en cuenta en el proceso de análisis y obtención de resultados válidos (Badol et al., 2004; Gómez et al, 2004). Las etapas más importantes son la revisión de cromatogramas, la comprobación de los tiempos de retención, áreas y/o concentraciones y el seguimiento de las calibraciones.

- **Revisión de los cromatogramas**

Consiste en examinar los cromatogramas individuales, cuando se observan valores anómalos de tiempos de retención y/o áreas, debidos a errores en la identificación que deben ser corregidas. Estas correcciones han sido frecuentes en el método de adquisición full-Scan. El método SIR es mucho más selectivo, ya que se reducen las interferencias y con ellas este tipo de problemas (Fraga, 2003). En el anexo II se observa que mediante el cromatograma full-Scan la integración de picos cromatográficos es más complicada que mediante el método SIR.

Las correcciones más habituales en el método SIR han sido la integración manual de picos de compuestos en concentraciones cercanas a su límite de

detección, la localización de picos debidos a señales eléctricas o cambios en el suministro de gases, la separación de picos cromatográficos de compuestos que coeluyen y la asignación manual de compuestos mal identificados mediante el método de procesado automático.

A modo de ejemplo, en la figura 3.17 se muestra el cromatograma full-Scan en el que tetracloroetileno y n-octano coeluyen y, además muestran una señal muy baja, lo que complica su integración. Sin embargo, la separación de los picos cromatográficos y su integración mediante el método de adquisición SIR ha sido sencilla: función SIR 8 (n-octano, m/z 57 y 43) y función SIR 9 (tetracloroetileno, m/z 94 y 131).

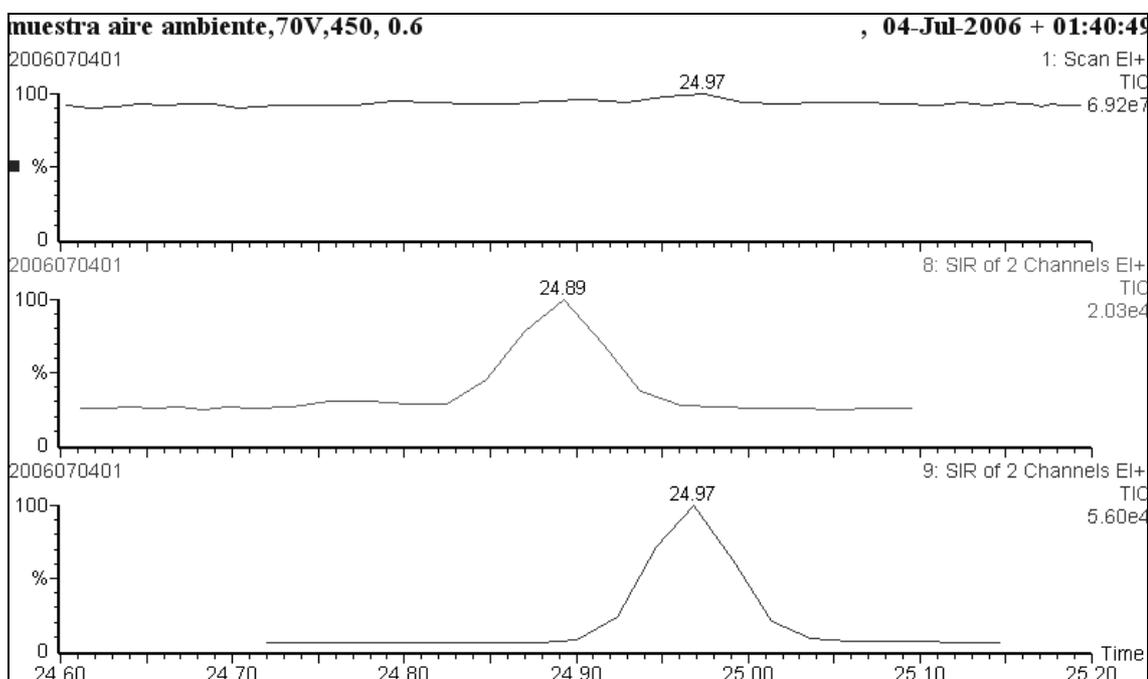


Figura 3.17. Cromatograma de una muestra de aire ambiente: función full-Scan y funciones SIR 8 (n-octano) 9 (tetracloroetileno)

Se han desarrollado metodologías para el procesado de datos obtenidos mediante GC-MS que han dado buen resultado en la resolución de picos que coeluyen (Christensen et al., 2005; Steffen et al., 2005). No obstante, en ocasiones, ha sido necesaria la corrección manual, como se muestra en el ejemplo de la figura 3.18, donde la respuesta inicial de 2-metilpentano es mayor que la que realmente le corresponde.

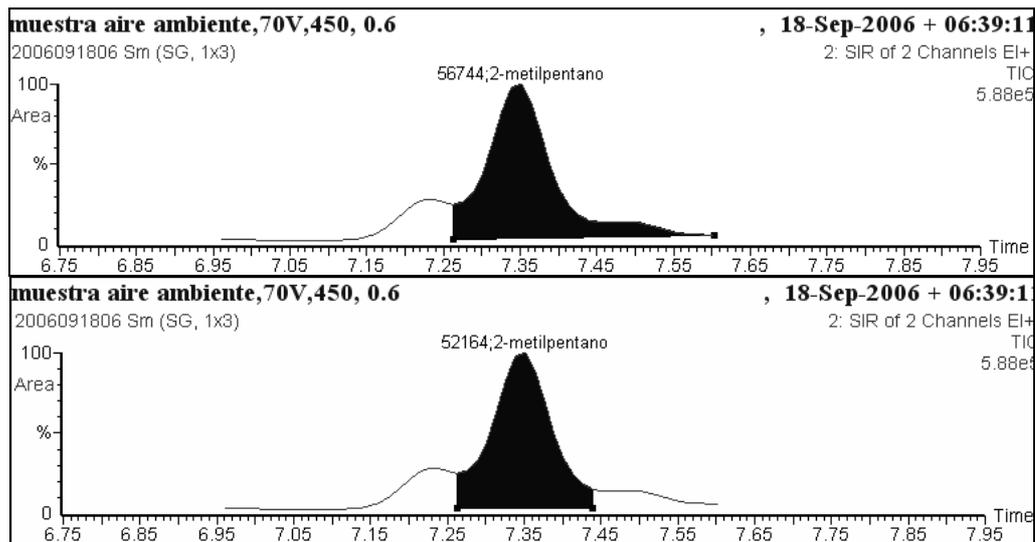


Figura 3.18. Corrección manual de la integración de un pico cromatográfico, inicialmente mal integrado

- **Estabilidad de los tiempos de retención**

Tras revisar los cromatogramas, se han agrupado los datos de respuesta o concentración y tiempos de retención en archivos semanales. Se han exportado los datos proporcionados por el *TurboMass* a una hoja de cálculo y se han ordenado; utilizando programas desarrollados a tal efecto.

Una vez ordenados los datos, se ha comprobado la estabilidad de los tiempos de retención para asegurar la correcta identificación de todos los compuestos. Para ello, se han creado gráficos semanales por grupos de compuestos en los que se ha representado la diferencia entre el tiempo de retención de un compuesto para cada muestra y su tiempo de retención promedio.

En la figura 3.19 se observa una anomalía en el tiempo de retención de 2,3-dimetilbutano el jueves 21 de febrero de 2007 a las 11 UTC. Al revisar el cromatograma se ha comprobado la incorrecta identificación de este compuesto, debido a que se le había asignado el pico cromatográfico de 2-metilpentano. A excepción de esta anomalía, la diferencia entre el tiempo de retención de cada muestra y el tiempo promedio se encuentra en el intervalo 0 ± 0.05 min y sigue la misma tendencia para todos los compuestos por lo que la identificación ha sido correcta.

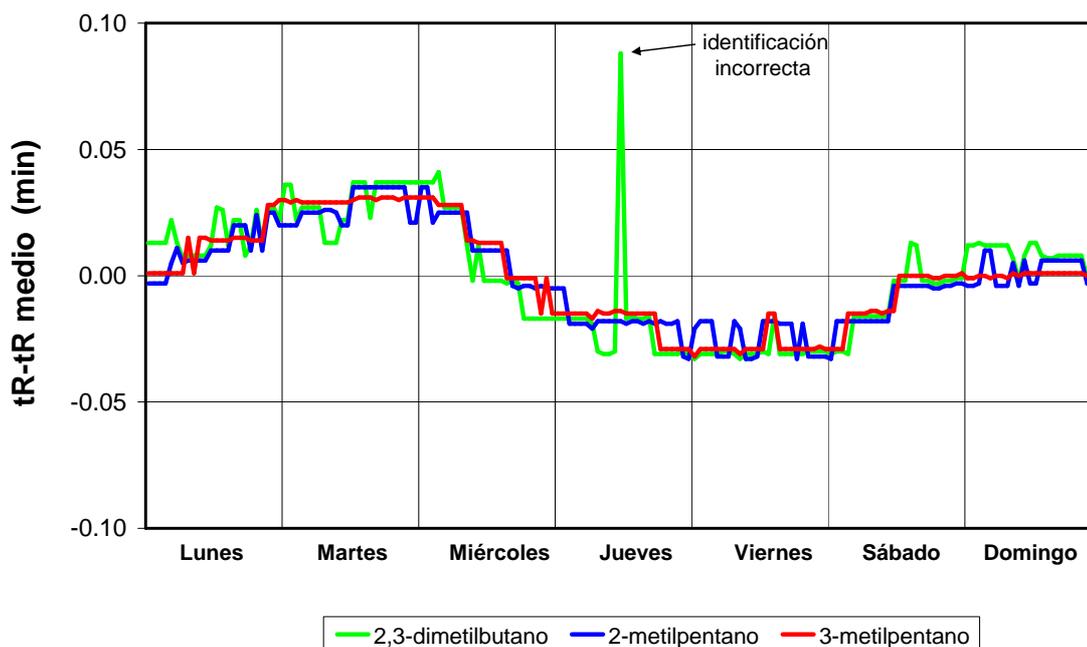


Figura 3.19. Diferencias de tiempos de retención de las parafinas ramificadas de 6 átomos de carbono, semana del 18 al 24 de febrero de 2008

- **Revisión de las áreas y/o concentraciones**

Para comprobar que las áreas resultantes de la integración de los picos cromatográficos son correctas se han creado gráficos semanales por grupos de compuestos, en los que se ha representado el área o concentración de una muestra frente a días de la semana. Estos gráficos sirven para revisar áreas y/o concentraciones inusualmente altas o bajas, diferencias extremas entre dos resultados sucesivos y ratios de concentración inusuales entre parejas de compuestos cuyas concentraciones están correlacionadas.

En la figura 3.20 se observa un error de asignación de 1,2,3-trimetilbenceno, que habitualmente coeluye con otro compuesto que aparece inmediatamente después, como ocurre en este caso (anexo II, función SIR n^o28). En las figuras 3.21 y 3.22 se muestran los diagramas de dispersión de puntos de 1,2,3-trimetilbenceno frente a 1,3,5-trimetilbenceno y 1,2,4-trimetilbenceno, donde se observa la buena correlación existente entre las concentraciones de estos compuestos; señalando el dato erróneo.

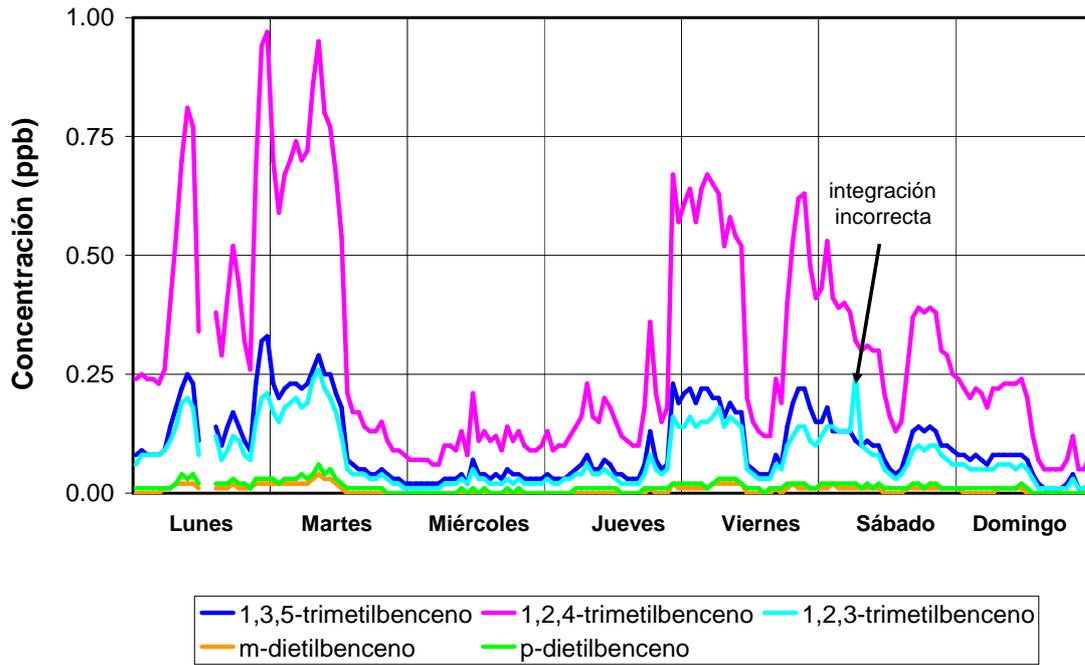


Figura 3.20. Concentraciones de varios compuestos aromáticos. Semana del 12 al 18 de noviembre de 2007

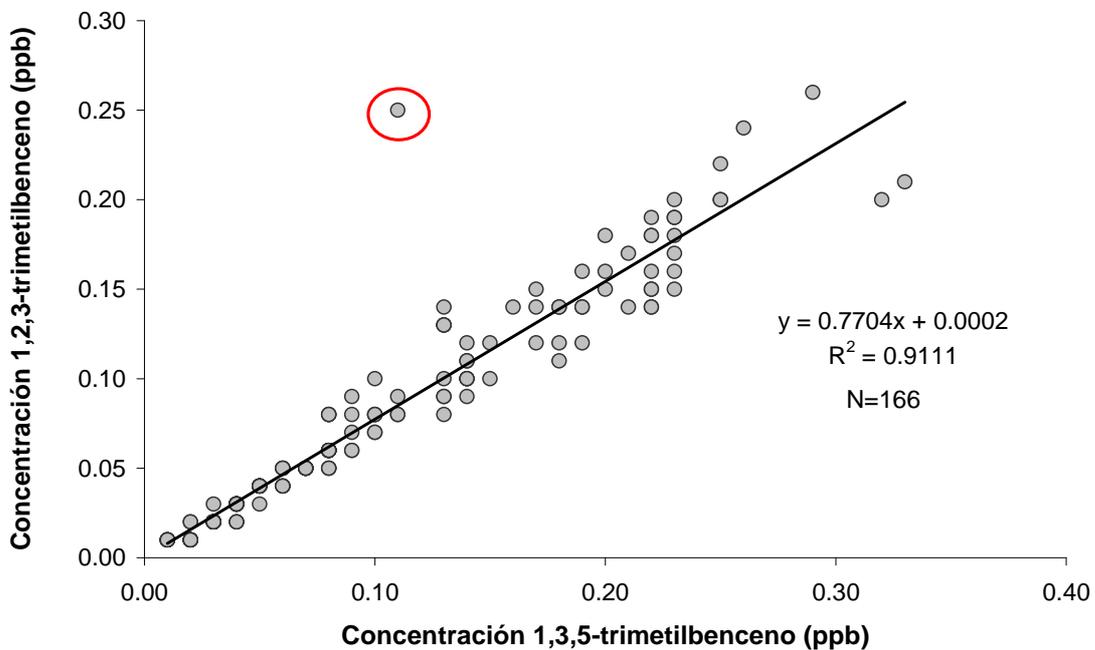


Figura 3.21. Diagrama de dispersión de puntos de 1,2,3-trimetilbenceno frente a 1,3,5-trimetilbenceno. Semana del 12 al 18 de noviembre de 2007

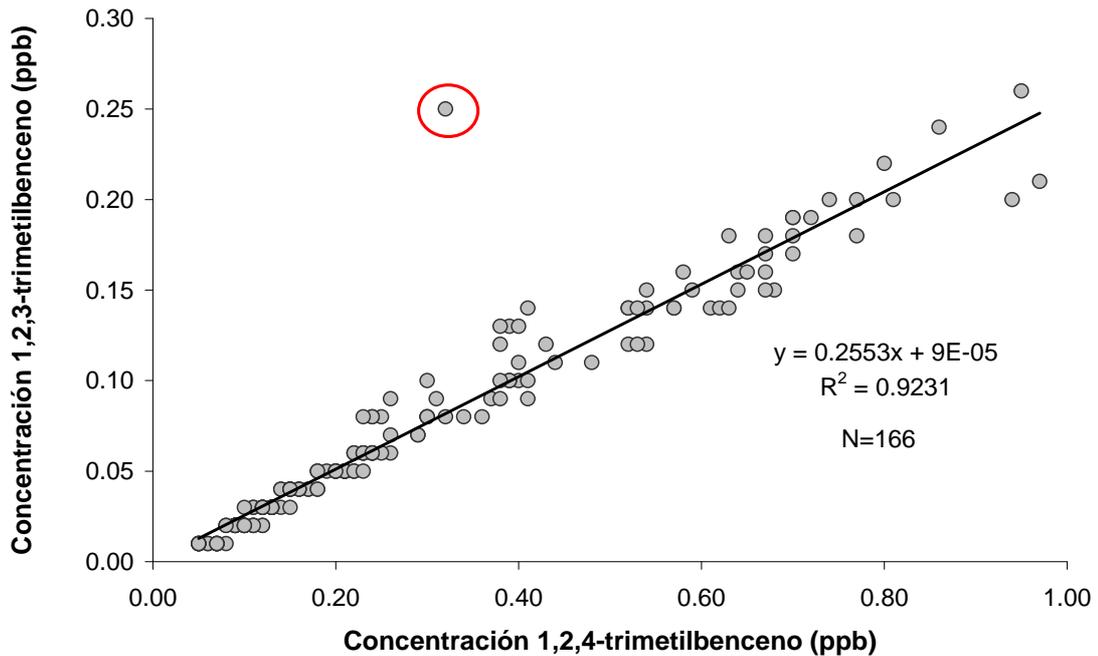


Figura 3.22. Diagrama de dispersión de puntos de 1,2,3-trimetilbenceno frente a 1,2,4-trimetilbenceno. Semana del 12 al 18 de noviembre de 2007

- **Seguimiento de las calibraciones**

Es recomendable realizar dos calibraciones semanales sucesivas y utilizar los resultados de la segunda de ellas para la cuantificación; ya que el gas patrón residual que queda en la línea puede degradarse de una semana a otra.

En la figura 3.23 se presentan los cromatogramas de dos calibraciones sucesivas en las que, además de los 13 compuestos presentes en la mezcla de gas patrón de botella y que eluyen en la columna BP-1, se muestran el pico 1, un movimiento de válvula y el pico 3, una impureza del gas patrón identificada como α -metilestireno. Los picos 2 y 4, identificados como i-propilbenceno y n-decano respectivamente, pueden ser productos de degradación del gas patrón residual que queda en la línea, ya que aparecen únicamente en la primera de las calibraciones.

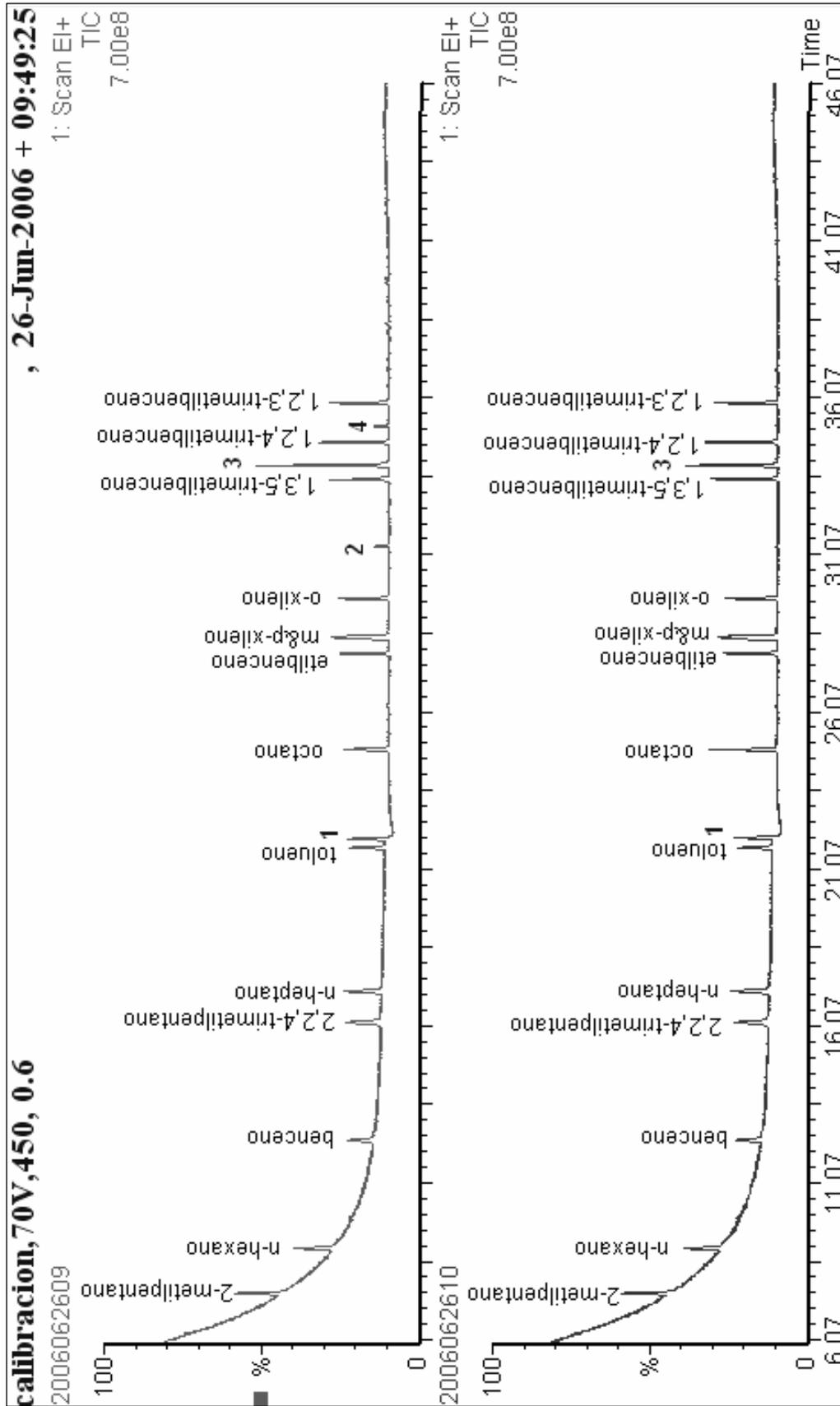


Figura 3.23. Cromatogramas correspondiente al análisis dos muestras patrón sucesivas, el día 26 de junio de 2006 a las 9 y 10 UTC respectivamente.

También ha resultado imprescindible realizar un seguimiento de la respuesta proporcionada por el sistema GC-MS, ya que es muy sensible a pequeñas variaciones en las condiciones de operación (Cuadros-Rodríguez et al., 2007). Esto se ha hecho especialmente necesario cuando el equipo ha estado parado. En la figura 3.24 se muestra la evolución de la respuesta de la segunda de las calibraciones realizadas desde octubre hasta diciembre de 2007, en el método de adquisición full-Scan.

Durante el periodo representado, no ha habido problemas de operación importantes, por lo que las respuestas ($\text{UR}\cdot\text{min}\cdot\text{ppb}^{-1}$) de los COV presentes en el gas patrón de botella siguen la misma evolución. Además, la estabilidad del equipo aumenta a medida que se encuentra en funcionamiento y sin paradas. Por este motivo, se observa un aumento en la sensibilidad del equipo de entre un 16 y un 58% desde la primera calibración en octubre hasta la última realizada en diciembre.

En resumen, los procesos de reprocesado de datos y revisión de cromatogramas son mucho más sencillos cuando se utiliza el método de adquisición SIR. Por tanto, habitualmente la cuantificación se ha llevado a cabo mediante el método SIR. No obstante, para la identificación de nuevos compuestos o para comprobar que un compuesto se ha identificado correctamente, ha sido necesario estudiar los espectros de masas de picos cromatográficos registrados en el método full-Scan.

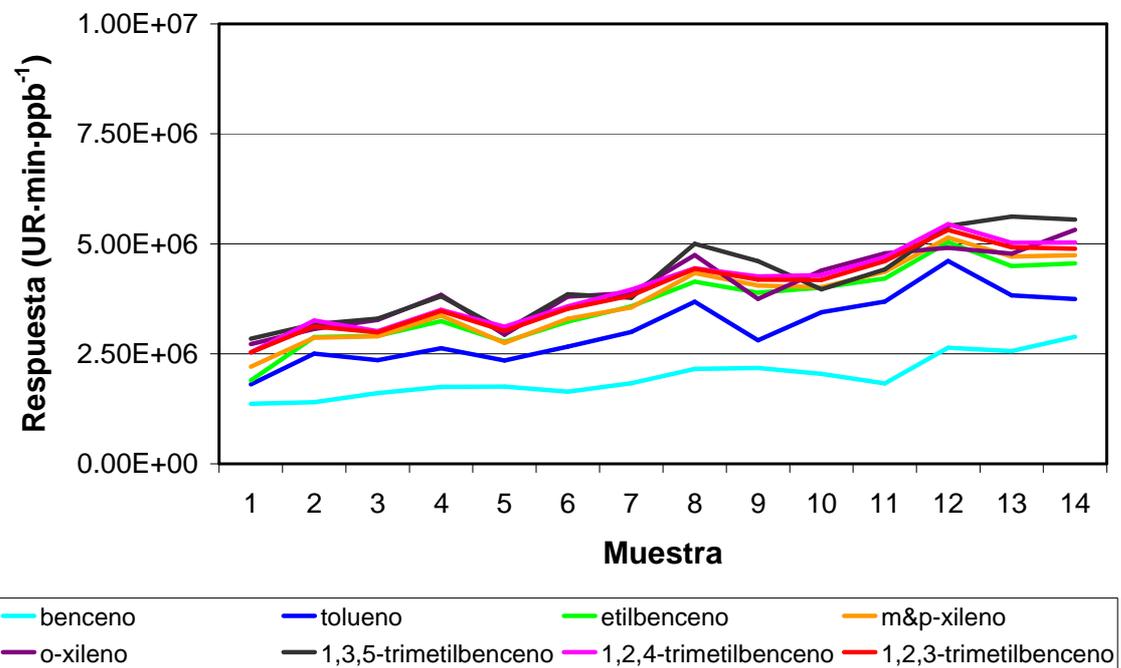
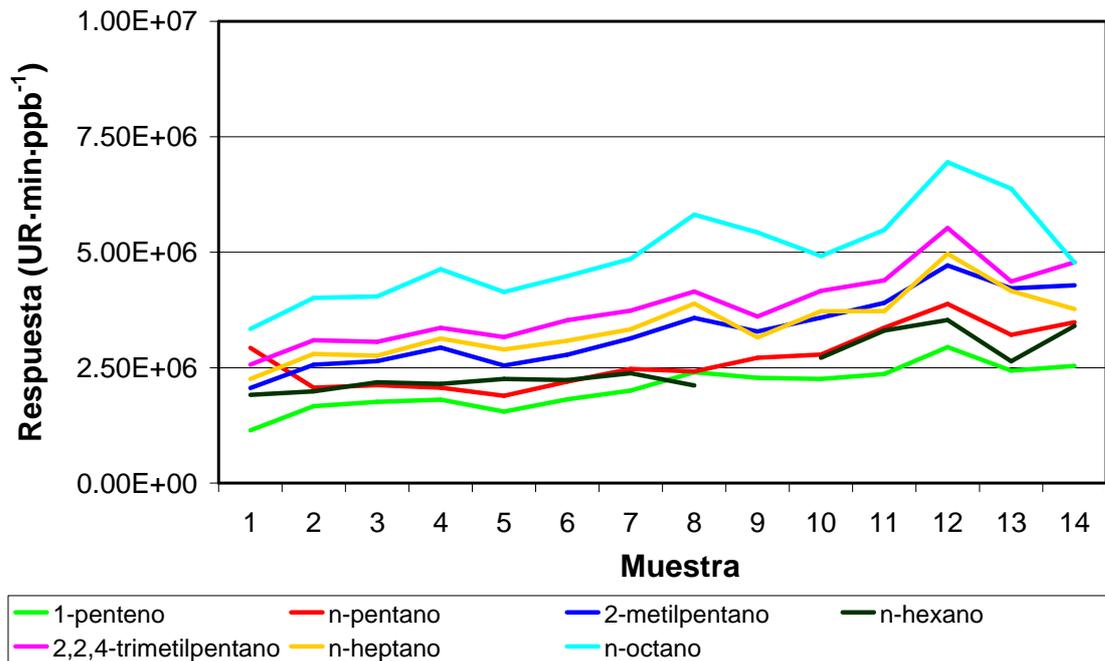


Figura 3.24. Evolución de la respuesta (UR-min/ppb) de las muestras patrón en el método full-Scan. Octubre-diciembre de 2007

CAPÍTULO 4

VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE MEDIDA

Resumen

En este capítulo se validan las técnicas de muestreo y análisis. Para ello, se compara el muestreo directo con el muestreo en tubos rellenos de dos adsorbentes sólidos, Tenax TA y Carbotrap; así como la medida continua y en línea de COV mediante cromatografía de gases, utilizando un espectrómetro de masas y un detector de ionización de llama. De esta forma, se valida la técnica para la medida de COV en aire ambiente: muestreo directo y análisis mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas.

4.1. VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE MUESTREO: COMPARACIÓN DEL MUESTREO DIRECTO Y EN TUBOS RELLENOS DE ADSORBENTES SÓLIDOS

En este apartado se comparan dos tipos de muestreo, descritos en el apartado 3.1.1, muestreo directo y en tubos rellenos de dos tipos de adsorbentes, Tenax TA y Carbotrap.

Las condiciones de operación del muestreo directo han sido optimizadas para la medida continua y en línea de COV mediante GC-MS. Previamente, el muestreo en tubos rellenos de adsorbente ha requerido optimizar las condiciones de acondicionamiento del adsorbente, almacenamiento y desorción de las muestras; así como el muestreo y la cuantificación. Después, se ha diseñado un procedimiento para el muestreo simultáneo y comparar los resultados obtenidos mediante ambos métodos.

4.1.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ACONDICIONAMIENTO, ALMACENAMIENTO Y DESORCIÓN EN TUBOS RELLENOS DE ADSORBENTE

- **Acondicionamiento de los adsorbentes sólidos**

Esta operación debe llevarse a cabo antes de utilizar un tubo relleno de adsorbente para la toma de muestra. Las condiciones de acondicionamiento son diferentes si el adsorbente se utiliza por primera vez o si ya ha sido utilizado en alguna ocasión; ya que el adsorbente nuevo puede contener impurezas que se eliminan con el uso (Rothweiler et al., 1991).

La temperatura de acondicionamiento está limitada, ya que si se supera cierta temperatura el adsorbente puede degradarse y estropearse. Para Tenax TA no es recomendable superar 350 °C y para Carbotrap 400 °C (Ras et al., 2008). Se ha trabajado a una temperatura de acondicionamiento de 300 °C para Tenax TA y de 350 °C para Carbotrap, con un flujo de helio de 100 mL/min. Asimismo, se han llevado a cabo varios ensayos para determinar el tiempo de acondicionamiento de ambos adsorbentes; realizándose análisis por triplicado a los siguientes tiempos: 60, 90, 120 y 1000 minutos.

El análisis se ha realizado mediante la desorción en dos etapas. Aunque se han observado trazas de otros compuestos tras el acondicionamiento, los COV más abundantes han resultado ser los BTEX, habitualmente presentes en aire ambiente en zonas urbanas (Navazo et al., 2003b; Durana et al., 2006a). Por tanto, el estudio del tiempo de acondicionamiento se ha centrado en estos 5 compuestos.

La figura 4.1 recoge los resultados de las concentraciones medias de los tres ensayos realizados para cada compuesto, tiempo de acondicionamiento y adsorbente. El tiempo óptimo de acondicionamiento para tubos rellenos de adsorbente utilizados por primera vez son 120 min; debido a la notable disminución de la concentración de los BTEX al pasar de 90 a 120 min de acondicionamiento para ambos adsorbentes. Por otro lado, si se acondiciona el

adsorbente durante un tiempo mayor, la concentración de BTEX es menor, excepto para el tolueno mediante Tenax TA. No obstante, un periodo tan largo de acondicionamiento no supone gran beneficio.

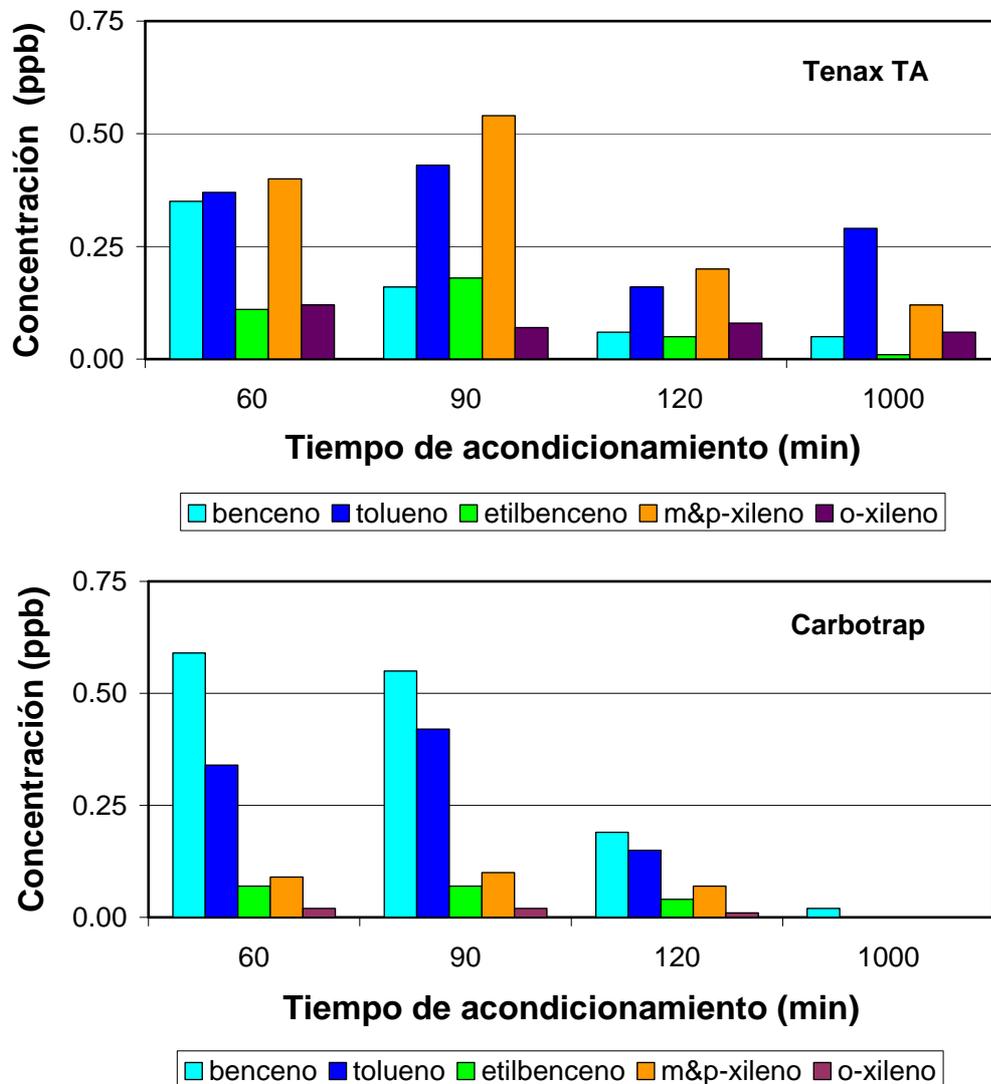


Figura 4.1. Concentraciones promedio de 3 análisis obtenidas tras diferentes tiempos de acondicionamiento de tubos rellenos de adsorbente utilizado por primera vez

Para determinar el tiempo de acondicionamiento de tubos rellenos de adsorbente previamente utilizado, se ha seguido el mismo procedimiento, realizando 3 ensayos para tiempos de acondicionamiento de 30, 60 y 90 min, para ambos adsorbentes. Los valores de concentración promedio de BTEX obtenidos se han representado en la figura 4.2, en la que se han incluido los resultados para tubos nuevos y un tiempo de acondicionamiento de 120 min

para la comparación. Se ha seleccionado un tiempo de acondicionamiento de 60 min para ambos adsorbentes; ya que las concentraciones son similares a las obtenidas para 120 min de acondicionamiento de adsorbente nuevo. Además, la mejora observada al aumentar el tiempo de acondicionamiento de 60 a 90 min no es tan notable como la observada al pasar de 30 a 60 min. Incluso, para Carbotrap se observa un leve aumento en las concentraciones de benceno y tolueno; lo que puede deberse a que las concentraciones detectadas son cercanas al límite de detección.

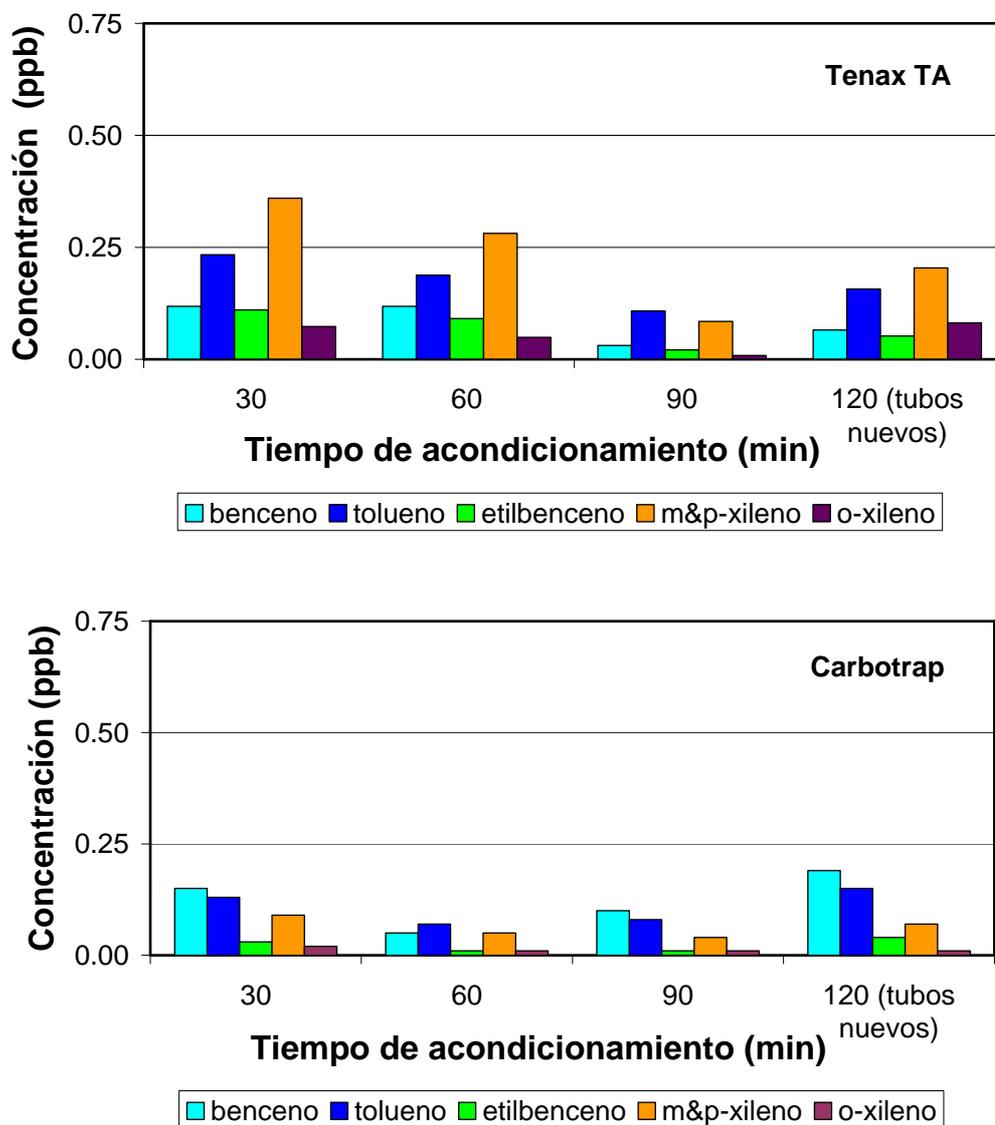


Figura 4.2. Concentraciones promedio de 3 análisis obtenidas tras diferentes tiempos de acondicionamiento de tubos rellenos de adsorbente ya utilizado

La tabla 4.1 resume de las condiciones del acondicionamiento de tubos rellenos de adsorbente utilizado por primera vez y ya utilizado.

Tabla 4.1. Resumen de las condiciones de acondicionamiento para tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap

Condiciones de acondicionamiento		Tenax TA	Carbotrap
Flujo de gas portador (helio)		100 mL/min	
Temperatura		300 °C	350 °C
Tiempo	Adsorbente utilizado por primera vez	120 min	
	Adsorbente ya utilizado	60 min	

- **Almacenamiento de tubos rellenos de adsorbente acondicionado**

Siempre que se toma muestra o se acondiciona un tubo relleno de adsorbente éste debe taparse y almacenarse en un ambiente limpio para prevenir la contaminación y la pérdida de compuestos retenidos. Así, los tubos se tapan por ambos extremos y se introducen en un recipiente de cristal cerrado a 4 °C.

Para estudiar cómo afecta el tiempo de almacenamiento, se han acondicionado 9 tubos rellenos de los adsorbentes y se han analizado tras diferentes periodos de almacenamiento en las condiciones señaladas: 3 inmediatamente después de terminar el acondicionamiento, otros 3 transcurridos 14 días y los 3 restantes pasados 28 días. En la figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos para ambos adsorbentes.

Se observa que al almacenar los tubos durante 14 días, las concentraciones de todos los compuestos aumentan, debido a que se ha podido producir adsorción durante el almacenamiento. Sin embargo, al aumentar el tiempo de almacenamiento de 14 a 28 días no se observa un aumento considerable de la concentración, es más, la concentración de algunos compuestos disminuye, lo que puede deberse a la variabilidad de los ensayos.

En resumen, si los tubos se almacenan en condiciones controladas y perfectamente sellados el adsorbente se contamina ligeramente. No obstante, todas las muestras se han analizado antes de las 48 horas siguientes al muestreo, momento hasta el que se almacenan en condiciones controladas.

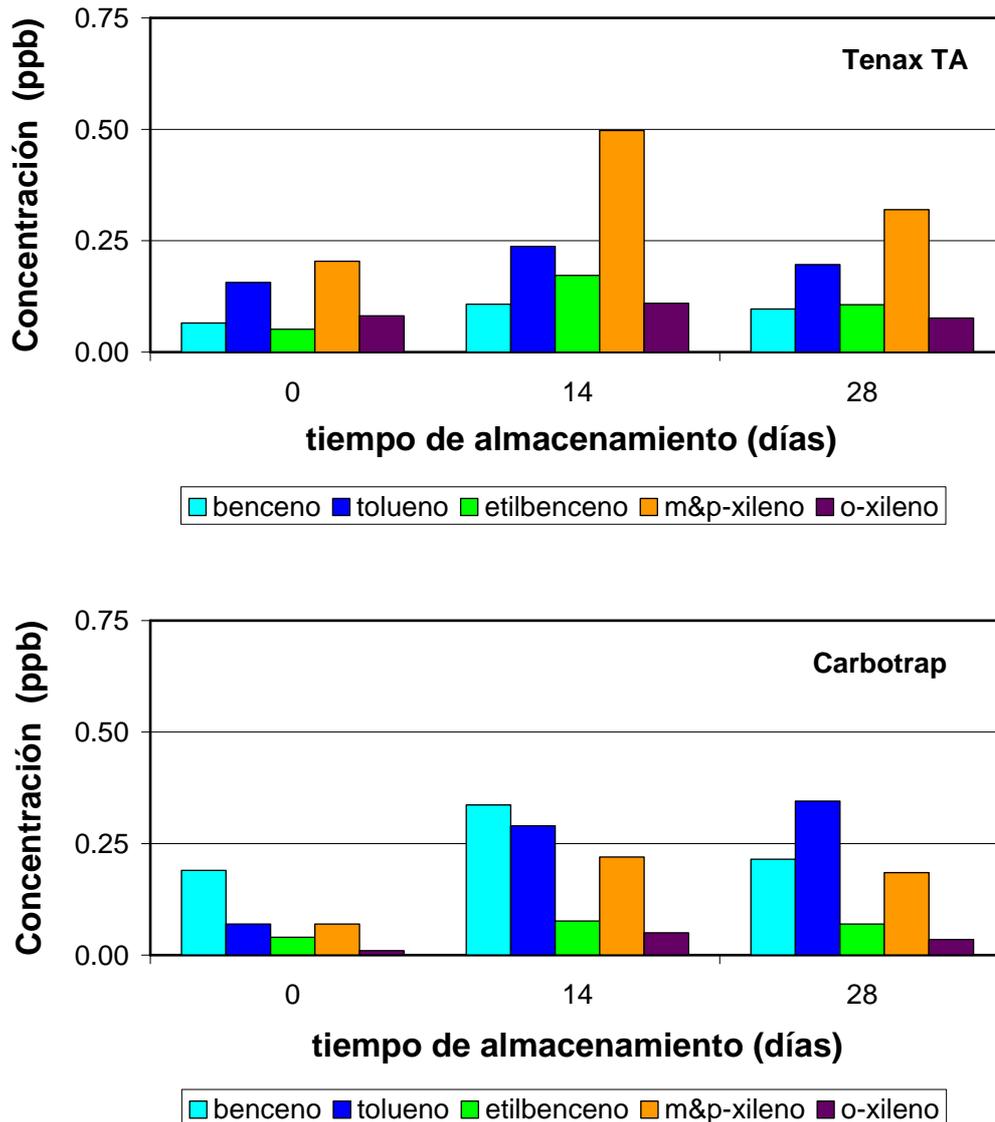


Figura 4.3. Concentraciones promedio de 3 análisis obtenidas tras diferentes tiempos de almacenamiento de tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap

- **Desorción de las muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbente**

Las condiciones de desorción óptimas implican la desorción térmica de los compuestos retenidos en el adsorbente sin degradación. Normalmente, la temperatura de desorción es entre 25 y 50 °C inferior a la de acondicionamiento. Se ha trabajado con una temperatura de desorción de 250 °C para Tenax TA y 325 °C para Carbotrap.

Para comprobar que un tiempo de desorción de 10 min es adecuado para la desorción completa de la muestra, se ha tomado muestra de aire ambiente, se ha analizado y se ha hecho una segunda desorción. En la figura 4.4 se observa que 10 min de desorción son suficientes, ya que las concentraciones de BTEX son del mismo orden que las obtenidas tras analizar un tubo relleno de adsorbente recién acondicionado. En la tabla 4.2, se muestra un resumen de las condiciones de desorción para tubos rellenos de los dos adsorbentes:

Tabla 4.2. Condiciones de desorción para tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap

Condiciones de desorción	Tenax TA	Carbotrap
Flujo de gas portador (helio)	30 mL/min	
Temperatura	250 °C	325 °C
Tiempo	10 min	

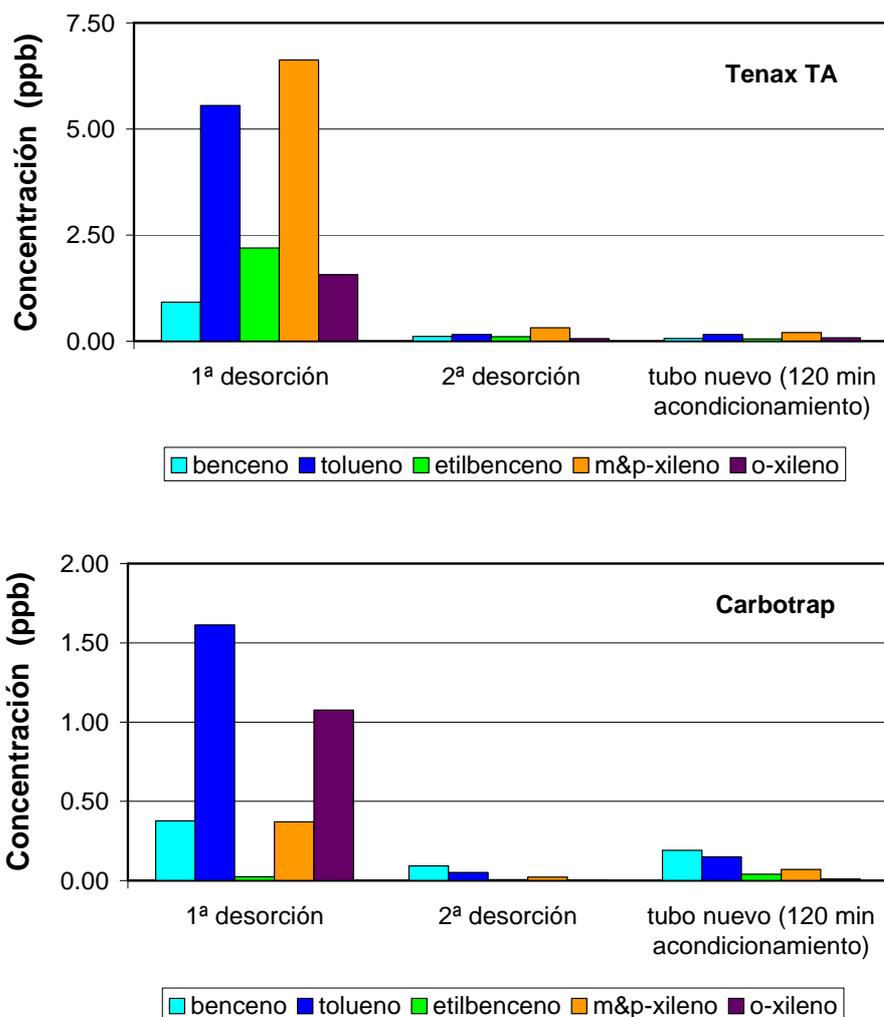


Figura 4.4. Concentración de los BTEX obtenidas tras el análisis de una muestra de aire ambiente, una segunda desorción y un tubo relleno de adsorbente nuevo y acondicionado durante 120 min, TenaxTA y Carbotrap

4.1.2. CONDICIONES DEL MUESTREO EN TUBOS RELLENOS DE ADSORBENTES

- **Caudal de toma de muestra**

El caudal habitual de toma de muestra, 15 mL/min en condiciones normales, se ha controlado mediante un controlador de flujo másico. Para comprobar que el caudal aspirado por la bomba es correcto, se ha medido mediante un caudalímetro de burbuja (1) y un caudalímetro digital (2). El esquema se muestra en el diagrama de bloques de la figura 4.5, con la misma configuración que para el muestreo (ver figura 2.3), pero sin colocar el muestreador secuencial.

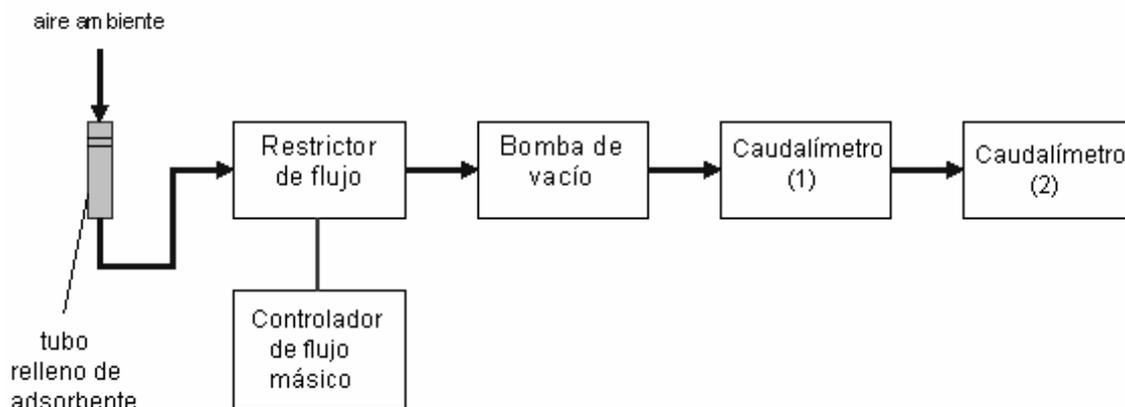


Figura 4.5. Diagrama de bloques donde se muestran las partes del montaje preparado para la comprobación de los caudales de toma de muestra

Se aspira un caudal constante de 15 mL/min que pasa a través del tubo relleno de adsorbente durante el tiempo de muestreo, 40 min. El caudal indicado mediante el controlador de flujo másico oscila inicialmente alrededor del punto de consigna, pero pasados 2 min se estabiliza. Los caudalímetros 1 y 2 colocados tras la bomba de vacío indican un valor de 15 ± 2 mL/min una vez estabilizado el sistema. Por lo tanto, el caudal que pasa a través del tubo relleno de adsorbente se mantiene durante todo el periodo de toma de muestra a excepción de los primeros minutos.

▪ Cuantificación de las muestras

Para la cuantificación de muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbente es necesario el muestreo de gas patrón, bien mediante el muestreo directo o mediante el muestreo en tubos rellenos de adsorbente. Aunque este último método es el más adecuado, ya que reproduce las condiciones de muestreo, el procedimiento es bastante más costoso que el muestreo directo (Martin et al., 2007). Se han comparado ambas técnicas de muestreo de gas patrón, con el fin de seleccionar la más adecuada y sencilla para la cuantificación; utilizando Carbotrap como adsorbente.

Para la adsorción de la muestra en los tubos rellenos de adsorbente, se hace pasar un flujo de gas patrón de 15 mL/min a través de ellos durante 40 min siguiendo el diagrama de bloques de la figura 4.5, para después llevar a cabo su análisis. Se ha repetido el procedimiento 7 veces. También se han realizado 3 calibraciones mediante la toma de muestra directa de gas patrón.

Los resultados obtenidos para el método de adquisición SIR se presentan en la tabla III.1 del anexo III (respuesta, mínimos, máximos y número de puntos). En la tabla 4.3 se presentan la respuesta promedio y desviación estándar de la respuesta para el método de adquisición SIR en UR·min·ppb⁻¹. También se ha calculado el error relativo de la respuesta obtenida para el muestreo en tubos rellenos de adsorbente respecto del muestreo directo para cada muestra tomada mediante la siguiente expresión:

$$\text{Error relativo (\%)} = \frac{X_{\text{muestreo en tubo } i} - X_{\text{promedio muestreo directo}}}{X_{\text{promedio muestreo directo}}} \cdot 100$$

Se presenta el error relativo en términos de concentración para compararlo con la concentración de BTEX en un tubo relleno de Carbotrap recién acondicionado.

En la figura 4.6 se muestran los valores de respuesta promedio, donde las barras de error representan la desviación estándar.

Tabla 4.3. Respuesta promedio (x), desviación estándar (SD) de muestras patrón tomadas por muestreo directo y en tubos rellenos de Carbotrap, UR-min-ppb⁻¹. Error relativo promedio de la respuesta (ER). Concentración de BTEX en un tubo de Carbotrap acondicionado. Modo de adquisición SIR.

Compuesto	Muestreo directo (N=3)		Muestreo en tubos rellenos de Carbotrap (N=7)		ER (%)	ER (ppb)	Conc. BTEX, (ppb)
	x	SD	x	SD			
2-metilpentano	59564	2531	46849	860	21.35	0.40	-
3-metilpentano	57715	760	44845	655	22.30	0.65	-
n-hexano	49201	862	38930	545	20.88	0.69	-
benceno	56354	2519	44442	19758	7.15	0.42	0.19
ciclohexano	54540	1035	40999	512	24.83	1.25	-
n-heptano	56583	1797	45636	1201	19.35	0.49	-
tolueno	112572	1710	105555	6432	6.27	0.28	0.15
etilbenceno	117783	2222	102353	6659	13.10	0.24	0.04
m&p-xileno	109007	3375	107797	12027	7.64	0.17	0.07
o-xileno	107916	2229	91108	6260	15.58	0.23	0.01
1,3,5-trimetilbenceno	124051	4370	105819	12943	14.70	0.19	-
1,2,4-trimetilbenceno	123709	5064	153626	41960	31.91	0.36	-

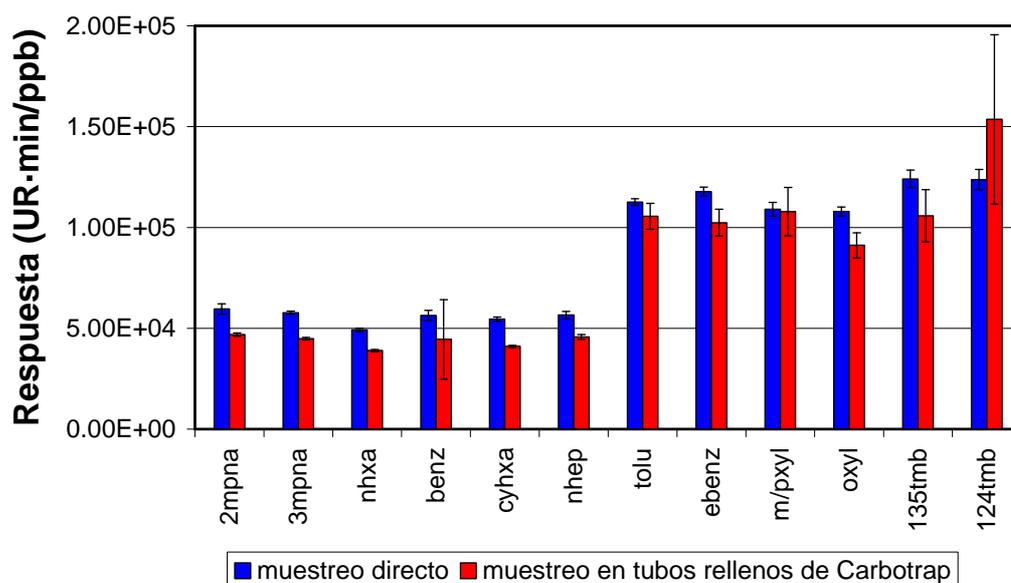


Figura 4.6. Respuesta media obtenida mediante el modo de adquisición SIR para los compuestos presentes en el gas patrón y que eluyen en la columna BP-1 (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

La respuesta obtenida mediante el muestreo directo es mayor que mediante el muestreo en tubos rellenos de adsorbente, lo que indica una retención más efectiva de la muestra mediante el muestreo directo. La excepción es el 1,2,4-trimetilbenceno, probablemente debido a la aparición de algún compuesto pesado producto de la degradación del adsorbente.

La desviación estándar para los alcanos es del mismo orden de magnitud para ambos métodos de muestreo, a pesar de que se ha tomado un mayor número de muestras mediante el muestreo activo. Sin embargo, para todos los compuestos aromáticos el valor de la desviación estándar es mayor cuando el muestreo se hace en tubos rellenos de adsorbente. Esto puede ser debido a que los COV aromáticos pueden contaminar el adsorbente, ya que son más abundantes que los alcanos en aire ambiente urbano.

Los errores relativos en términos de respuesta entre un método y otro son aceptables, presentan valores entre un 6 y un 25%. La excepción es el 1,2,4-trimetilbenceno. La diferencia absoluta entre ambos métodos (en ppb) no es elevada, aunque supera los valores de concentración de BTEX obtenidos tras el acondicionamiento de los tubos.

En resumen, las diferencias existentes entre las respuestas obtenidas mediante ambos métodos de muestreo no son elevadas, por lo que se decide realizar la cuantificación de las muestras tomadas en tubos rellenos mediante las muestras patrón tomadas de manera directa.

4.1.3. MUESTREO SIMULTÁNEO MEDIANTE AMBOS MÉTODOS. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Se han comparado el muestreo directo y en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap, así como las características y propiedades específicas de cada uno de los adsorbentes. Estudios publicados han comparado hasta tres métodos de toma de muestra diferentes; pero únicamente para los compuestos BTEX (Kim et al., 2004).

En el presente trabajo, se han comparado los resultados en términos de concentración para 26 compuestos entre los que se encuentran alcanos, alquenos, compuestos clorados y aromáticos.

- **Diseño del sistema de muestreo**

El ciclo de trabajo del sistema GC-MS en línea para el muestreo directo tiene una duración de una hora y un tiempo de muestreo 40 min, de manera que los 20 minutos restantes del ciclo horario son útiles para que el equipo vuelva a las condiciones iniciales. El muestreador secuencial para el muestreo en tubos rellenos de adsorbente permite trabajar con diferentes periodos de toma de muestra, sin tiempo de espera entre la toma de dos muestras sucesivas. Para trabajar en las mismas condiciones que el sistema GC-MS en línea se ha trabajado con un tiempo de toma de muestra de 40 min. Los intervalos coloreados en la figura 4.7 son periodos de 40 minutos en los que se toma muestra, los de color azul son periodos válidos para la comparación, los de color amarillo no son válidos porque ambos equipos no toman muestra de manera simultánea.

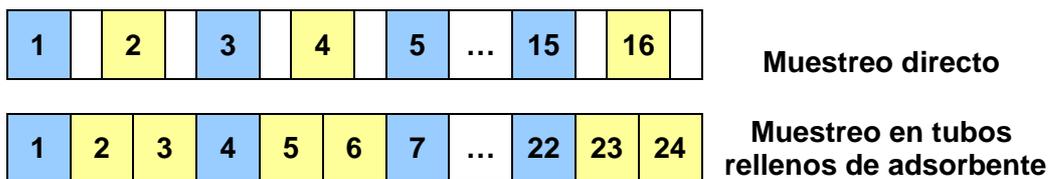


Figura 4.7. Secuencia de trabajo del sistema de muestreo directo y muestreo con tubos rellenos de adsorbente

Tras cada periodo de toma de muestra (16 horas en total), se han tapado los tubos y se han almacenado hasta su análisis en condiciones controladas.

- **Análisis de las muestras**

Las muestras tomadas de manera directa mediante el sistema GC-MS en línea, se han analizado inmediatamente después de haber sido tomadas mediante la desorción de la muestra retenida en la trampa fría. Las condiciones de desorción de las muestras tomadas de manera directa corresponden a la temperatura y tiempo mínimos permitidos por el equipo (100 °C y 1 min), ya que el tubo colocado en el módulo de desorción térmica no contiene adsorbente.

Sin embargo, para el análisis de las muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbente ha sido necesario realizar la desorción en dos etapas. Mediante una primera desorción, haciendo pasar un flujo de helio de 30 mL/min, la muestra pasa a la trampa fría. En una segunda desorción la muestra se desorbe de la trampa para su análisis. En la tabla 4.4 se muestran las condiciones de desorción empleadas para los adsorbentes utilizados.

Tabla 4.4. Condiciones de desorción de las muestras tomadas en tubos

Método		Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Muestreo directo		100	1
Muestreo en tubos rellenos de adsorbentes	Tenax TA	250	10
	Carbotrap	325	10

Tras la desorción, se ha realizado el análisis mediante GC-MS con el programa de temperatura del horno y condiciones descritas en el apartado 3.1.2.

4.1.4. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE AMBOS MÉTODOS DE MUESTREO

Se han tomado 6 lotes de muestras, 3 para cada adsorbente, en diferentes condiciones de muestreo y ambientes, tanto interior como exterior y en días con precipitaciones abundantes y secos (tabla 4.5). En cada lote se han tomado 8 muestras en tubos rellenos de adsorbente y se han colocado dos tubos cerrados durante el periodo de muestreo, para utilizarlos como blancos; ya que indican la posible contaminación del adsorbente por difusión.

Tabla 4.5. Condiciones y fechas de los 6 lotes de muestras tomados en tubos rellenos de adsorbente y de manera directa simultáneamente, mayo de 2007.

Condiciones de muestreo	Tenax TA		Carbotrap	
	Inicio	Fin	Inicio	Fin
Interior	día 18, 13 UTC	día 19, 3 UTC	día 16, 13 UTC	día 17, 3 UTC
Exterior, día seco	día 23, 14 UTC	día 24, 4 UTC	día 29, 14 UTC	día 30, 4 UTC
Exterior, día lluvioso	día 25, 18 UTC	día 18, 8 UTC	día 14, 15 UTC	día 15, 5 UTC

A cada muestra se le ha restado la concentración promedio de los dos blancos correspondientes a su lote de muestras.

En la figura 4.8 se han representado los blancos promedio, donde las barras de error representan la desviación estándar de los blancos.

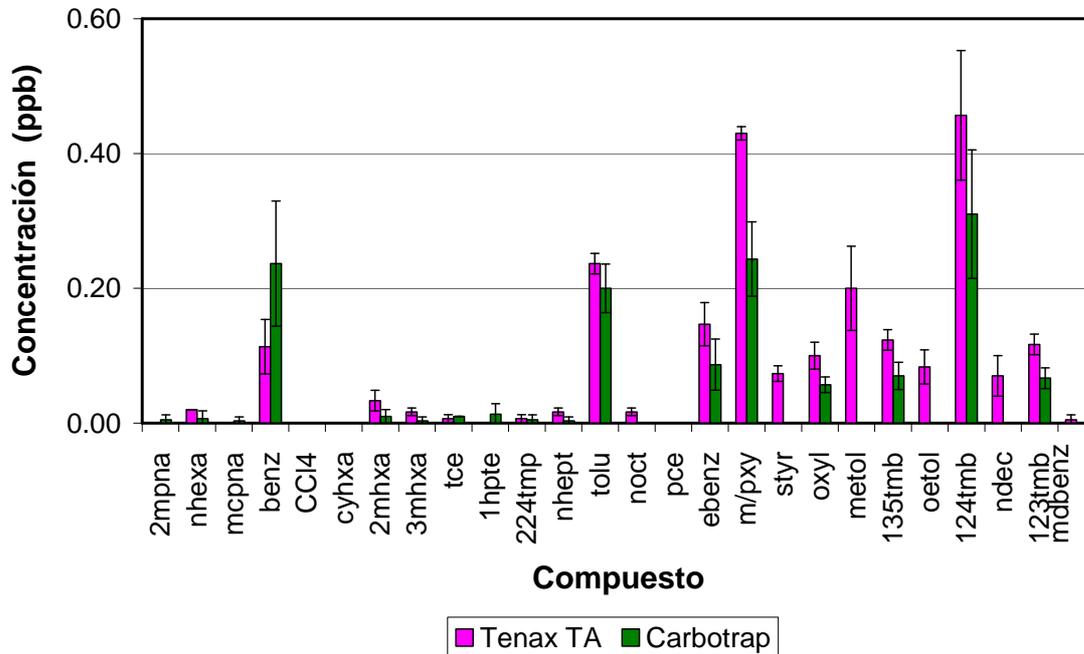


Figura 4.8. Blancos promedio para cada adsorbente: Tenax TA (N=4) y Carbotrap (N=6). (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

Los blancos de Tenax TA muestran concentraciones mayores que las observadas para Carbotrap. Las excepciones son 2-metilpentano, metilciclopentano, tricloroetileno, 1-hepteno y benceno. Para este último compuesto la concentración de los blancos de Carbotrap es mayor y, como se verá, este compuesto puede presentar problemas al ser muestreado mediante este adsorbente.

- **Detección de interferencias en los análisis de muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbente**

Son varias las interferencias que pueden afectar a al análisis de COV mediante GC-MS. Las más importantes son el vapor de agua y los productos de degradación debidos a reacciones químicas que se producen en el adsorbente tras la toma de muestra.

A pesar de que los dos materiales adsorbentes utilizados son altamente hidrófobos, el vapor de agua puede quedar adsorbido y desorberse junto con la muestra; por lo que podría quedar retenido en la trampa fría y formarse hielo y/o pasar a la columna cromatográfica. Por este motivo, se ha optado por llevar a cabo una etapa de purga previa a la desorción de la muestra en la que se hace pasar aire seco durante 1 min a 100°C y 30 mL/min a través del tubo relleno de adsorbente para eliminar el exceso de vapor de agua sin desorber los COV retenidos.

Productos de degradación formados tras la adsorción de la muestra pueden coeluir con los COV objeto de análisis, por lo que es necesario identificar sus picos cromatográficos mediante la comparación de cromatogramas obtenidos para una misma muestra mediante el muestreo directo y el muestreo en tubos rellenos de adsorbentes (figuras 4.9a y 4.9b).

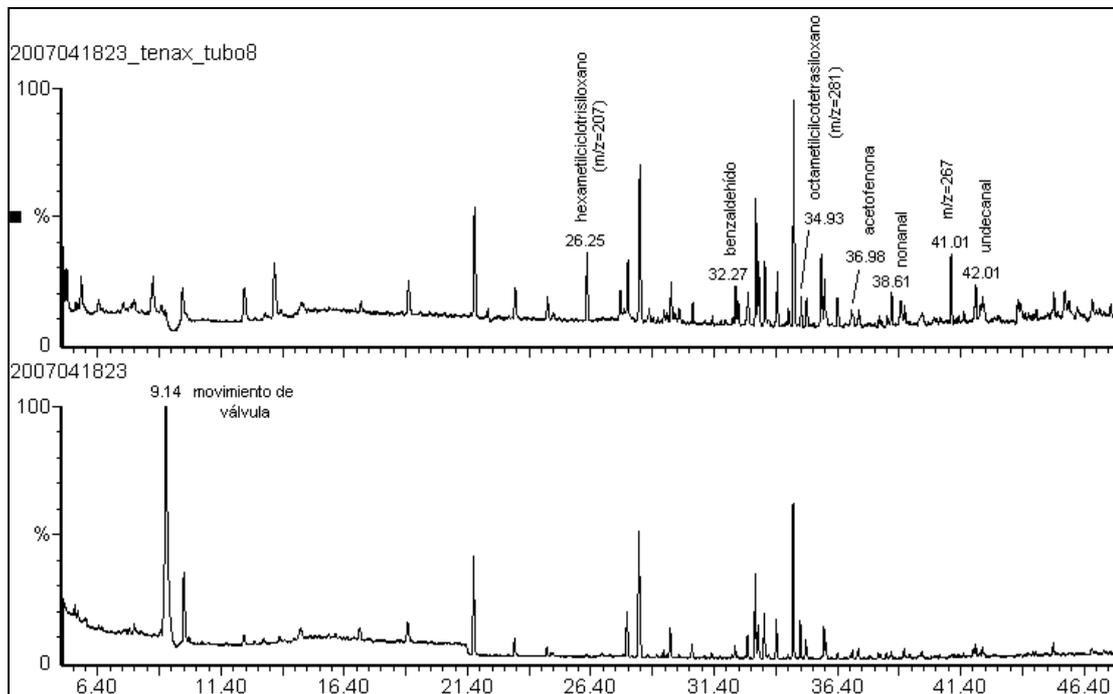


Figura 4.9a. Cromatogramas correspondientes a muestras tomadas simultáneamente en tubos rellenos de Tenax TA (arriba) y de manera directa (abajo)

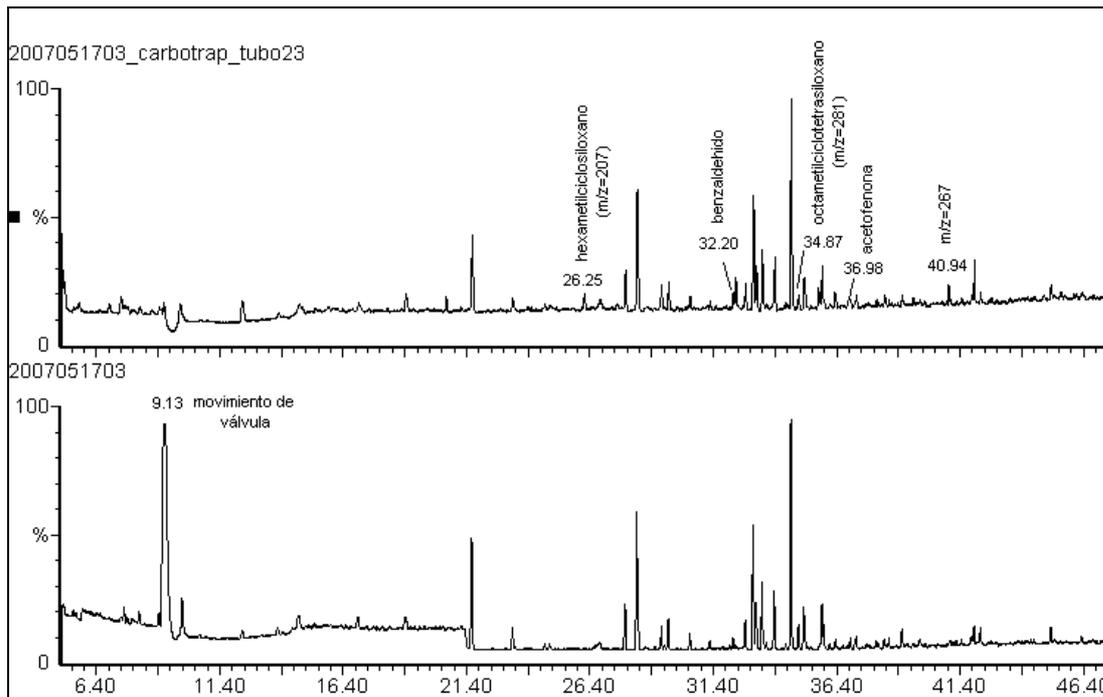


Figura 4.9b. Cromatogramas correspondientes a muestras tomadas simultáneamente en tubos rellenos de Carbotrap (arriba) y de manera directa (abajo)

En los cromatogramas correspondientes a muestras tomadas en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap se han observado trazas de benzaldehído y acetofenona. Éstos pueden estar presentes en aire ambiente por ser productos de degradación de COV aromáticos (Obermeyer et al., 2009) o pueden originarse por la descomposición química del adsorbente, debido a las reacciones con ozono y dióxido de nitrógeno (Dettmer y Engewald, 2002).

La composición y cantidad de los productos de degradación formados depende de la concentración de oxidantes, del método de acondicionamiento y del tipo y edad del adsorbente (Bates et al., 2000). Además, suelen ser compuestos persistentes y difíciles de eliminar, ya que su presencia no suele disminuir a medida que el adsorbente envejece por el uso, es más, pueden persistir durante todo el periodo de vida del adsorbente. Inicialmente, las reacciones de degradación de la matriz polimérica tienen lugar en la superficie del adsorbente donde las concentraciones de ozono son mayores. Debido a las exposiciones repetidas, la degradación puede continuar en el interior del lecho adsorbente ya que el ozono penetra en él incrementando su porosidad y creando nuevos centros de reacción (Lee et al., 2006b).

Otras impurezas de los adsorbentes poliméricos como Tenax TA (figura 4.9a) son los compuestos oxigenados, nonanal y undecanal. Éstas son menos importantes ya que se han obtenido en cantidades residuales y pueden minimizarse acondicionando los tubos inmediatamente antes de su uso.

En las figuras 4.9a y 4.9b también se han señalado algunos siloxanos: hexametildiclotrisiloxano ($m/z=207$), octametildiclotetrasiloxano ($m/z=281$) y otro siloxano no identificado ($m/z=267$). Estos compuestos provienen del sangrado de la columna cromatográfica BP-1 cuyo componente principal es el dimetilpolisiloxano, al someter la misma a las altas temperaturas que requiere el proceso de análisis. Estas impurezas también suelen estar presentes al analizar muestras tomadas de manera directa. No obstante, no aparecen en todos los cromatogramas, ya sean muestras tomadas de manera directa o en tubos rellenos de adsorbentes (Perkin Elmer, 2006a). Para reducir el sangrado, se podría trabajar con tiempos más largos de análisis a menor temperatura; solución no viable en este caso, ya que se desea tomar muestras horarias.

Tras analizar los 6 lotes de muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbente y muestras tomadas de manera directa, se han ajustado por mínimos cuadrados las concentraciones obtenidas mediante ambos métodos de muestreo. Se presenta un resumen de los resultados en la tabla 4.6 y todos los resultados en el anexo III (tablas III.2a, III.2b, III.2c y III.2d).

Existe una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante muestreo directo y con tubos adsorbentes; ya que para muchos compuestos, se han obtenido coeficientes de determinación mayores que 0.800: un 83% para Tenax TA y un 76% para Carbotrap. Sin embargo, algunos compuestos no muestran buena correlación mediante el uso de ninguno de los adsorbentes. Se trata de COV bastante reactivos que han podido degradarse durante el almacenamiento: 2,3-dimetilpentano y 2,2,4-trimetilpentano, compuestos con más de una ramificación en la cadena principal y 1-hepteno y estireno que contienen un enlace doble.

Tabla 4.6. Coeficientes de determinación (R^2), pendiente (a), término independiente (b) y número de datos (N): concentración obtenida mediante el muestreo en tubos rellenos de adsorbente frente a las concentraciones obtenidas mediante el muestreo directo.

Compuesto	Tenax TA				Carbotrap			
	R^2	a	b	N	R^2	a	b	N
2-metilpentano	0.981	0.826	-0.022	23	0.886	0.815	0.019	24
3-metilpentano ^a	0.986	0.794	0.043	23	0.930	0.753	0.054	24
n-hexano	0.864	1.184	-0.066	23	0.846	0.748	-0.010	24
metilciclopentano	0.905	0.939	-0.006	23	0.912	0.889	0.016	17
benceno	0.962	0.730	0.070	23	0.662	1.145	-0.053	24
tetracloruro de carbono	0.976	0.798	-0.011	23	0.589	0.354	0.008	24
ciclohexano	0.970	0.888	0.021	23	0.845	0.789	0.005	24
2,3-dimetilpentano ^b	0.177	-	-	23	0.446	-	-	24
3-metilhexano	0.946	1.013	0.003	23	0.961	0.816	-0.012	24
tricloroetileno	0.969	0.862	0.008	23	0.967	0.797	-0.005	20
1-hepteno ^b	0.374	-	-	23	0.690	0.648	0.019	21
2,2,4-trimetilpentano	0.666	1.124	0.003	22	0.002	-	-	24
n-heptano	0.976	1.110	-0.014	23	0.944	0.781	0.008	24
tolueno	0.942	1.171	-0.502	22	0.916	0.793	0.094	24
octano	0.786	1.243	0.031	23	0.889	0.887	0.008	24
tetracloroetileno	0.951	1.125	-0.008	23	0.954	0.539	0.031	24
etilbenceno	0.944	1.137	-0.095	23	0.921	0.813	0.055	24
m&p-xileno	0.941	1.157	-0.204	23	0.954	0.828	0.141	24
2-metiloctano ^a	0.809	0.492	0.096	23	0.809	1.245	-0.002	21
estireno ^b	0.494	-	-	23	0.645	0.790	0.187	24
o-xileno	0.949	1.079	-0.065	22	0.940	0.820	0.032	24
n-propilbenceno ^a	0.856	1.000	0.971	23	0.951	0.844	0.787	24
m-etiltolueno	0.957	1.106	0.289	22	0.968	0.776	0.198	24
1,3,5-trimetilbenceno	0.963	1.136	0.121	22	0.977	0.817	0.112	24
o-etiltolueno	0.956	1.078	0.120	21	0.975	0.812	0.103	24
1,2,4-trimetilbenceno	0.954	1.082	0.686	22	0.969	0.798	0.412	24
n-decano	0.874	1.164	0.024	22	0.901	0.791	0.045	24
1,2,3-trimetilbenceno	0.953	1.098	0.143	22	0.961	0.778	0.091	24
m-dietilbenceno ^b	0.887	0.972	0.017	21	0.032	-	-	24
naftaleno ^a	0.966	0.515	1.383	22	0.906	0.659	0.365	24

^a Se correlaciona el área (UR-min), no se cuantificaban cuando se llevó a cabo la comparación de los métodos de muestreo

^b Para las series de datos que presentan $R^2 < 0.5$ no se muestran los valores de a y b

Algunos compuestos ligeros, benceno y tetracloruro de carbono, muestran peor correlación al utilizar Carbotrap. En general, para los compuestos más pesados (con mayor tiempo de retención que el tolueno), excepto etilbenceno, o-xileno, m-dietilbenceno (que presenta un problema de coelución, como se indicará más adelante) y naftaleno, se ha observado una mejora mediante el uso de Carbotrap; mientras que para compuestos más ligeros es más adecuado el uso de Tenax TA.

Para el naftaleno, la concentración obtenida mediante el muestreo en tubos rellenos de adsorbentes es menor que en el muestreo directo. Esto puede deberse a que el naftaleno, un compuesto semivolátil, puede quedar fuertemente retenido en el adsorbente y no desorberse totalmente (Clement et al., 2001).

De manera similar, para el 2-metiloctano se ha obtenido un valor de la pendiente bajo, con Tenax TA; pero valores elevados con Carbotrap lo que puede deberse a una débil adsorción en Tenax TA y a la coelución con algún producto de degradación con Carbotrap.

También se han obtenido valores de pendiente bajos para el tetracloruro de carbono y el tetracloroetileno mediante el uso de Carbotrap, lo que indica que este adsorbente puede no ser adecuado para la adsorción de algunos COV clorados.

Por último, para el resto de COV se ha obtenido valores de la pendiente entre 0.730 y 1.243 con Tenax TA y entre 0.648 y 1.145 con Carbotrap; lo que indica que mediante el muestreo directo y en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap se han obtenido concentraciones del mismo orden de magnitud.

El término independiente muestra valores tanto positivos como negativos; pero inferiores a 0.200 en la mayor parte de los casos. Algunas excepciones son n-propilbenceno y naftaleno, que no se cuantifican y tolueno, m&p-xileno, m-etiltolueno y 1,2,4-trimetilbenceno, compuestos abundantes en aire ambiente urbano.

En la figura 4.10 se han representado los diagramas de dispersión de puntos de las concentraciones obtenidas para benceno mediante ambos métodos de muestreo y ambos adsorbentes; donde se observa que el Tenax TA es más adecuado para el muestreo de benceno. El caso contrario se observa en la figura 4.11 para n-decano, donde se aprecia una correlación algo mejor mediante la toma de muestra en tubos rellenos de Carbotrap.

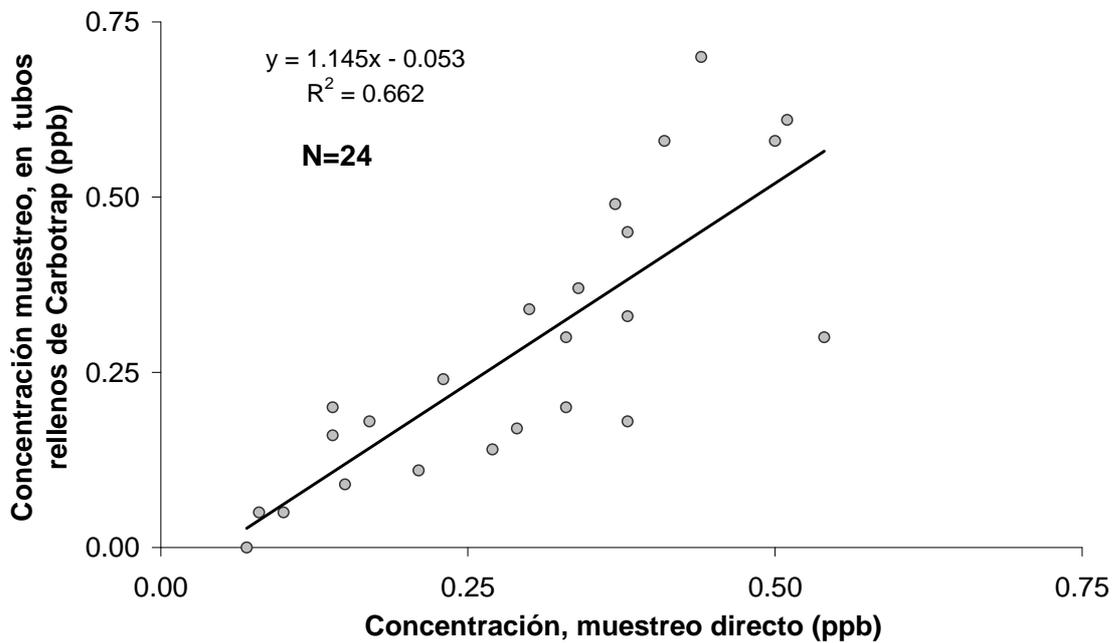
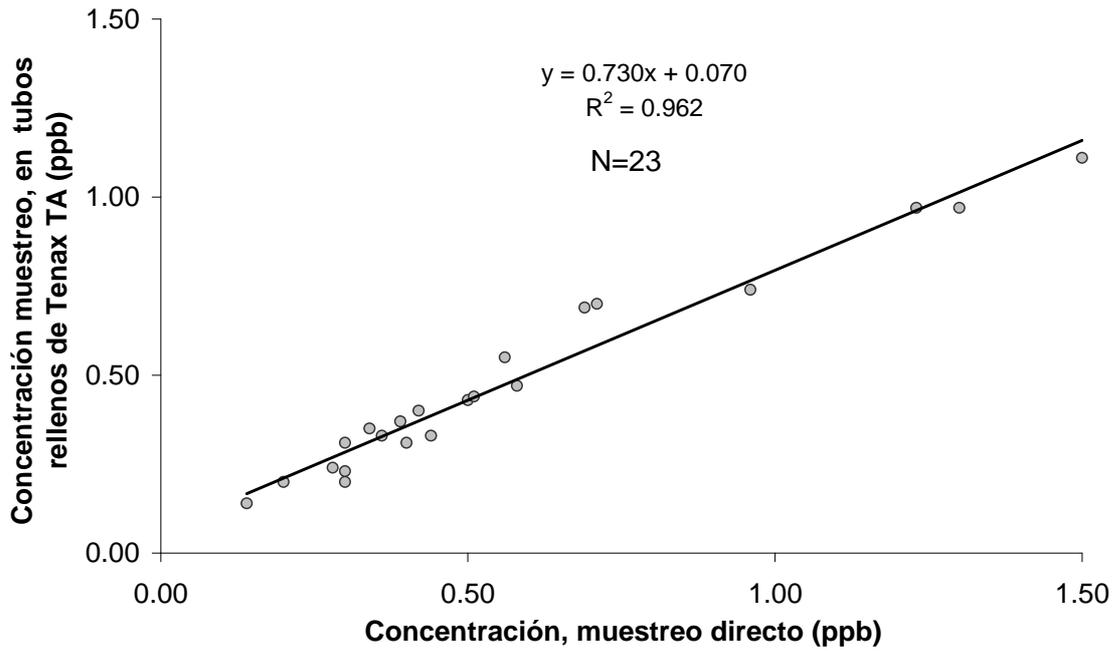


Figura 4.10. Correlación entre concentraciones de benceno: muestreo en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap frente a muestreo directo

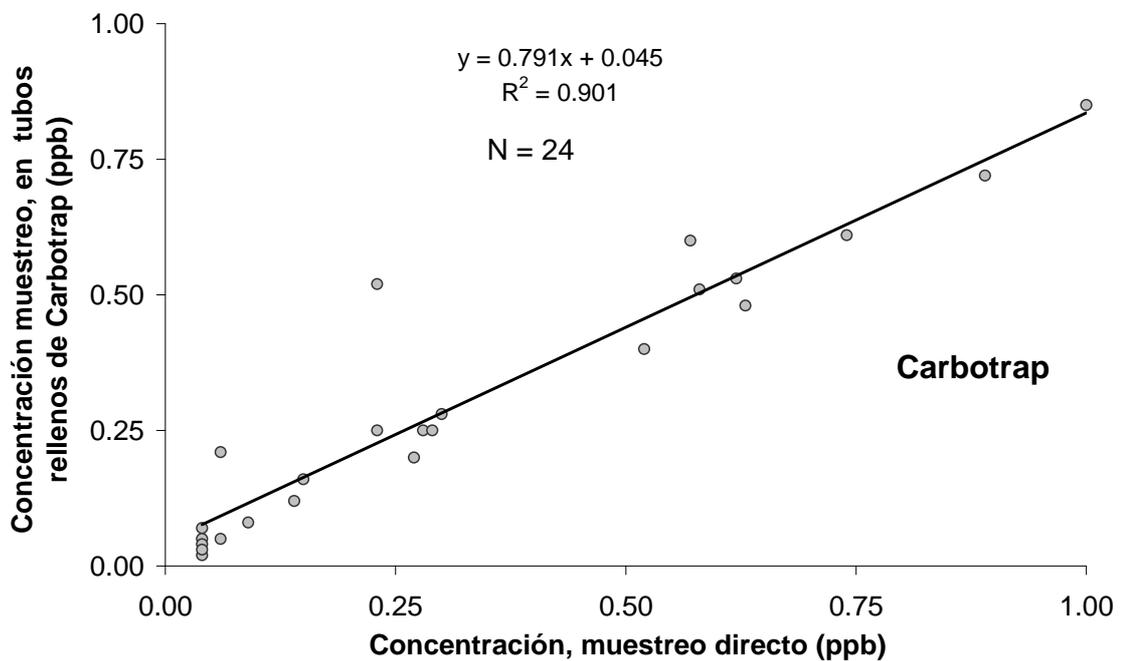
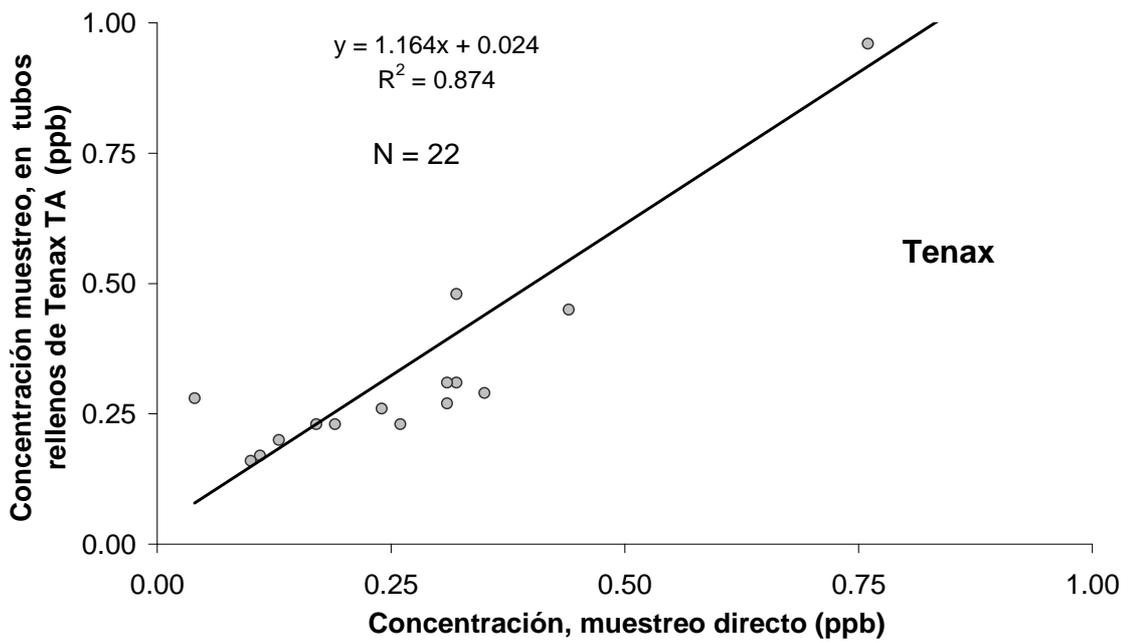


Figura 4.11. Correlación entre concentraciones de n-decano: muestreo en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap frente a muestreo directo

Aunque para los compuestos más pesados como el n-decano sea más adecuado el uso de Carbotrap, hay que encontrar un compromiso entre la mejora observada y la reducción del rango de volatilidad que supone su uso frente al de Tenax TA.

El m-dietilbenceno, muestra un coeficiente de determinación muy bajo mediante el uso de Carbotrap (tabla 4.6), debido a la coelución de su pico cromatográfico con el de la acetofenona en cuyo espectro de masas, como se observa en la figura 4.12, también es 105 su m/z más abundante y coincide con una de las m/z mediante las que se registra el m-dietilbenceno mediante el modo SIR (tabla 2.13)

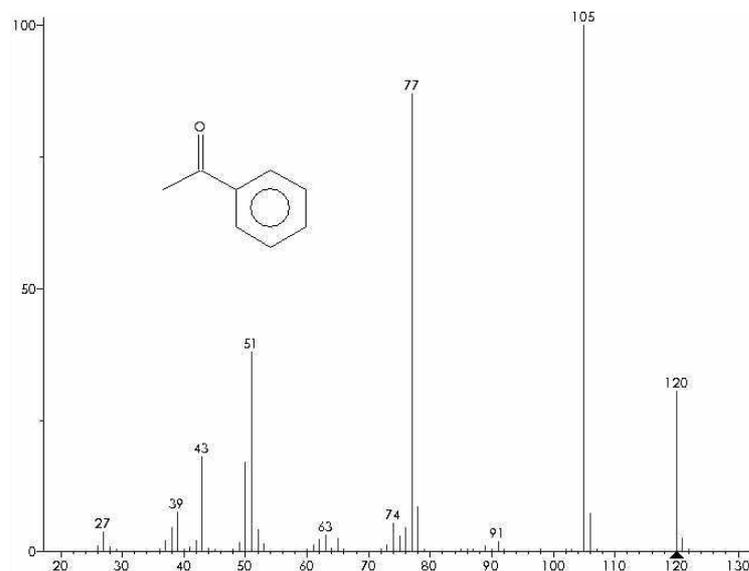


Figura 4.12: Espectro de masas de la acetofenona

Finalmente, se puede decir que la correlación entre las dos técnicas de muestreo es muy buena, salvo algunas excepciones: 2,3-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 1-hepteno, estireno, 2-metiloctano y naftaleno. Por tanto, se validan los métodos de muestreo directo y en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap, para el posterior análisis de las muestras mediante GC-MS.

4.2. VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE MEDIDAS EN PARALELO CON GC-MS Y GC-FID

En este apartado se comparan las concentraciones de COV obtenidas mediante dos técnicas de medida continua: GC-MS y GC-FID. En ambos casos el muestreo ha sido directo y se han separado los COV mediante la cromatografía de gases, para llevar a cabo la detección mediante un espectrómetro de masas o un detector de ionización de llama. Los objetivos de esta comparación son la validación de la técnica de análisis mediante GC-MS y la detección posibles errores en la identificación y/o cuantificación de COV mediante el GC-FID.

El periodo de tiempo en el que ambos equipos han estado midiendo en paralelo y de manera simultánea abarca 6 semanas: 51 y 52 del año 2007 y 1,2,3 y 4 de 2008. Los compuestos coincidentes en ambos equipos de medida y utilizables para la comparación son 40, entre los que se encuentran compuestos de diversas familias. En la tabla 4.7 se muestran los resultados del ajuste mediante mínimos cuadrados de las concentraciones obtenidas mediante ambos equipos de medida. Para cada COV:

$$(\text{Concentración GC-MS}) = a (\text{Concentración GC-FID}) + b$$

Se muestran los coeficientes de determinación (R^2), la pendiente de la recta (a), el término independiente (b), el número de parejas de datos por compuesto (N) y el porcentaje de datos para los que la concentración medida mediante GC-FID, GC-MS o ambas técnicas son inferiores al límite de detección.

La correlación entre las concentraciones medidas mediante ambos métodos de medida es buena: para un 90% de los compuestos se han obtenido coeficientes de determinación mayores que 0.70.

Para el 2,4-dimetilpentano se ha obtenido un coeficiente de determinación de 0.110; lo que puede deberse a que está presente en muy bajas

concentraciones. El 98.4% de las concentraciones registradas mediante el GC-FID están por debajo de su límite de detección, 0.08 ppb; mientras que para el GC-MS esto ha sucedido en un 49.0% de los casos, con un límite de detección de, 0.01 ppb. Así, solo el 1.6% de los datos sería comparable, siendo un número tan reducido de datos inviable para la comparación.

Tabla 4.7. Parámetros del ajuste mediante mínimos cuadrados de las concentraciones medidas mediante GC-MS y GC-FID.

Compuesto	R ²	a	b	N	% datos <LD
1-penteno ^a	0.833	0.609	0.001	557	50.6
n-pentano ^a	0.954	1.090	0.030	559	0.2
2,3-dimetilbutano ^b	0.854	6.731	0.069	559	68.0
2-metilpentano ^a	0.941	1.459	0.007	559	25.0
3-metilpentano ^b	0.887	4.085	0.017	559	73.0
n-hexano ^a	0.892	1.121	0.051	559	76.7
metilciclopentano	0.870	0.992	0.007	558	82.3
2,4-dimetilpentano ^b	0.110	0.187	0.007	510	98.4
benceno ^a	0.955	1.079	0.060	558	5.7
ciclohexano	0.973	0.881	-0.002	558	74.4
2-metilhexano	0.973	0.881	-0.002	558	52.7
2,3-dimetilpentano	0.805	0.974	0.012	534	88.8
3-metilhexano	0.932	1.174	0.014	558	40.5
tricloroetileno ^b	0.919	1.458	0.054	491	99.0
2,2,4-trimetilpentano ^a +1-hepteno	0.886	0.876	0.014	558	75.0
n-heptano ^a	0.819	0.675	0.019	558	92.3
metilciclohexano	0.735	0.774	0.018	557	93.0
2,3,4-trimetilpentano	0.929	0.691	0.001	558	80.8
tolueno ^a	0.958	0.939	0.085	558	4.7
2-metilheptano	0.793	0.864	0.002	556	87.4
3-metilheptano+3-etilhexano	0.929	0.736	-0.003	547	95.2
n-octano ^a	0.817	1.034	0.007	558	95.7
tetracloroetileno	0.927	1.317	0.031	558	91.2
etilbenceno ^a	0.908	0.771	0.025	558	21.3
m&p-xileno ^a	0.963	0.812	-0.003	558	2.5
estireno	0.833	2.161	0.032	558	91.0
o-xileno ^a	0.950	0.812	0.010	558	23.7
n-nonano	0.942	1.217	0.006	558	72.6
i-propilbenceno ^b	0.307	0.507	0.006	558	99.6
n-propilbenceno	0.820	0.961	0.006	558	87.6
m-etiltolueno	0.903	0.959	0.021	558	34.1
p-etiltolueno	0.873	0.686	0.014	558	59.7
1,3,5-trimetilbenceno ^a	0.731	0.549	0.010	558	24.0
o-etiltolueno	0.923	1.015	0.010	558	66.8
1,2,4-trimetilbenceno ^a	0.875	0.513	0.052	558	0.2
n-decano	0.918	1.082	0.003	558	29.6
1,2,3-trimetilbenceno ^{a,b}	0.718	0.122	0.013	558	44.6
m-dietilbenceno ^b	0.597	0.452	0.002	558	99.3
p-dietilbenceno ^b	0.720	0.322	0.001	558	86.0

^a Compuestos presentes en el gas patrón preparado por el NPL y que se cuantifican de manera directa en ambas técnicas de análisis. El resto se cuantifican mediante factores de respuesta.

^b COV coincidentes pero no utilizables para la comparación de las concentraciones obtenidas mediante ambas técnicas

La concentración de i-propilbenceno ha presentado un coeficiente de determinación bajo, debido a la incorrecta identificación de su pico cromatográfico mediante el GC-FID, como se indicó en el apartado 3.2.2. Además, este compuesto suele presentarse en bajas concentraciones, únicamente el 0.4% de los 558 datos registrados se ha encontrado por encima de los límites de detección. Por lo tanto, el i-propilbenceno tampoco es adecuado para la comparación.

El resto de COV han presentado coeficientes de determinación mayores que 0.597. Para comprobar si la respuesta es similar mediante ambos equipos hay que comprobar si la pendiente de la recta de regresión es próxima a la unidad. En los casos en los que la pendiente es menor que la unidad, el GC-MS registra concentraciones menores que el GC-FID, lo que puede deberse a problemas de coelución en el GC-FID. Este es el caso del 3-metilheptano, que coeluye con el 3-etilhexano. En las figuras 4.13 y 4.14 se muestra la mejora en el ajuste al sumar las concentraciones de 3-metilheptano y 3-etilhexano obtenidas mediante el GC-MS: no solo la pendiente se acerca a la unidad, sino que también mejora el coeficiente de determinación. Se ha detectado el mismo problema de coelución para 2,2,4-trimetilpentano y 1-hepteno (figuras 4.15 y 4.16). Por tanto, se ha decidido comparar las respuestas de 3-metilheptano + 3-etilhexano y 2,2,4-trimetilpentano + 1-hepteno. Otros compuestos que muestran coelución en el GC-FID no válidos para la comparación son 1,2,3-trimetilbenceno, m-dietilbenceno y p-dietilbenceno. Este mismo tipo de problemas de coelución se han documentado en comparaciones de medida de COV realizadas por otros investigadores (Rappenglück et al., 2006).

Por otro lado, pese a que para el tricloroetileno se ha obtenido un ajuste aceptable, no es posible tener en cuenta este COV en la comparación de los datos registrados mediante ambos equipos (figura 4.17). El 99% de las concentraciones de tricloroetileno se encuentran por debajo del límite de detección del GC-FID (0.26 ppb), mientras que el GC-MS, con un límite de detección de 0.01 ppb, puede registrar concentraciones bastante inferiores. Si se toman las concentraciones mayores que el límite de detección del GC-FID el coeficiente de determinación mejora, pero no es viable para la comparación porque el número de datos es muy bajo (N=5).

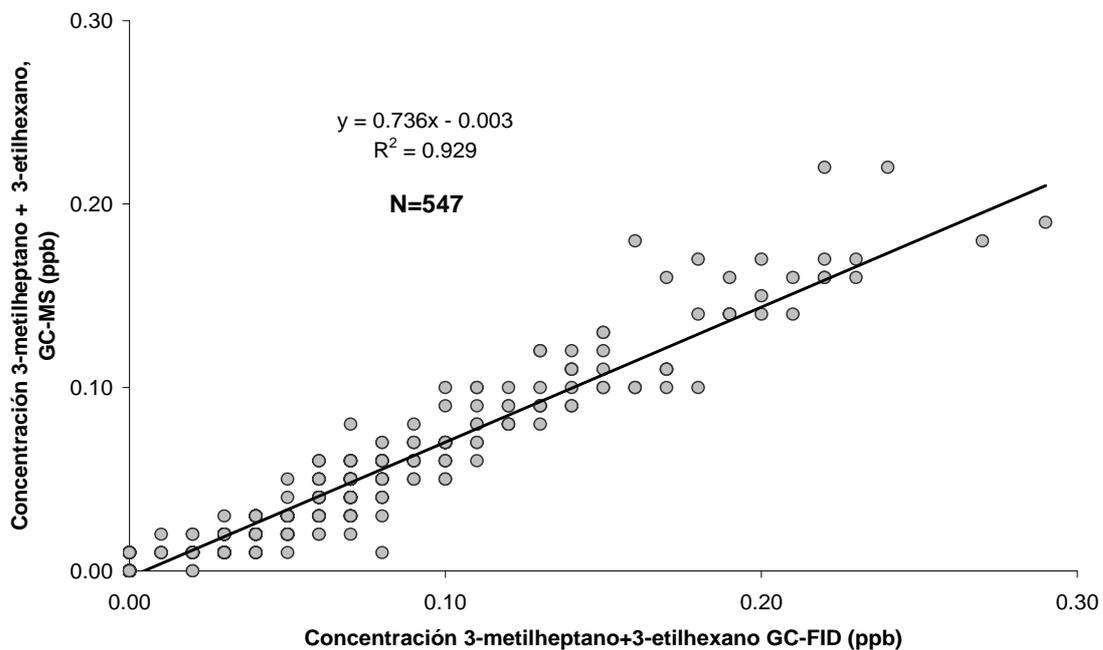
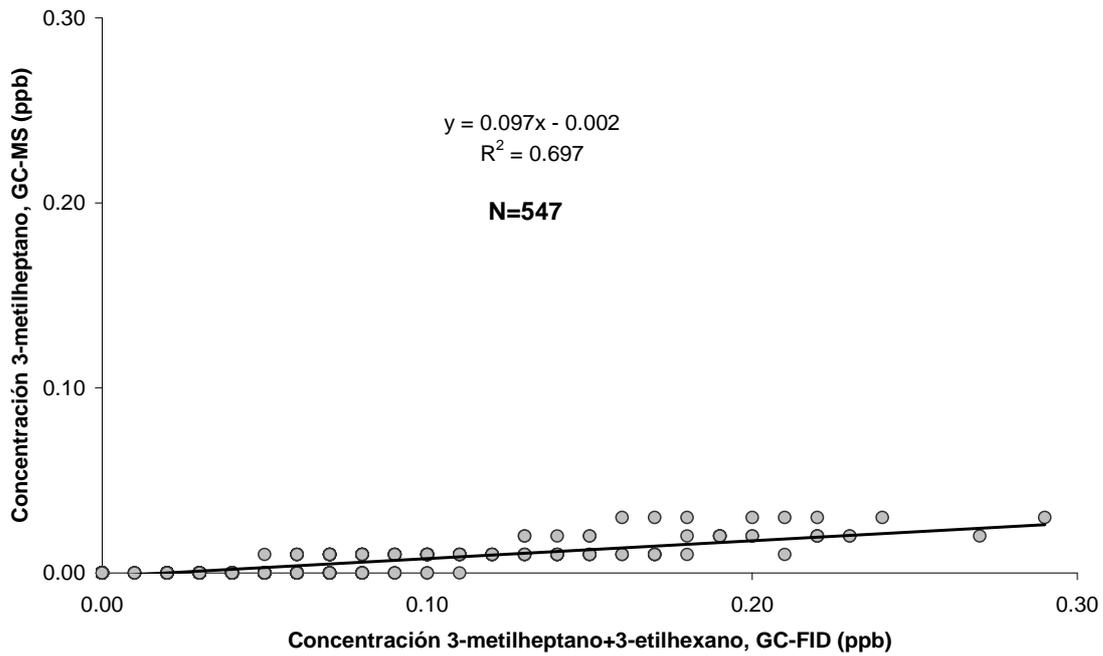


Figura 4.13. Diagrama de dispersión de puntos de la concentración de 3-metilheptano y 3-metilheptano: GC-MS frente a GC-FID. En el GC-FID coeluyen, aunque se asigna la concentración obtenida al 3-metilheptano. El GC-MS permite su separación: 3-metilheptano (arriba) y suma de 3-metilheptano y 3-metilheptano (abajo).

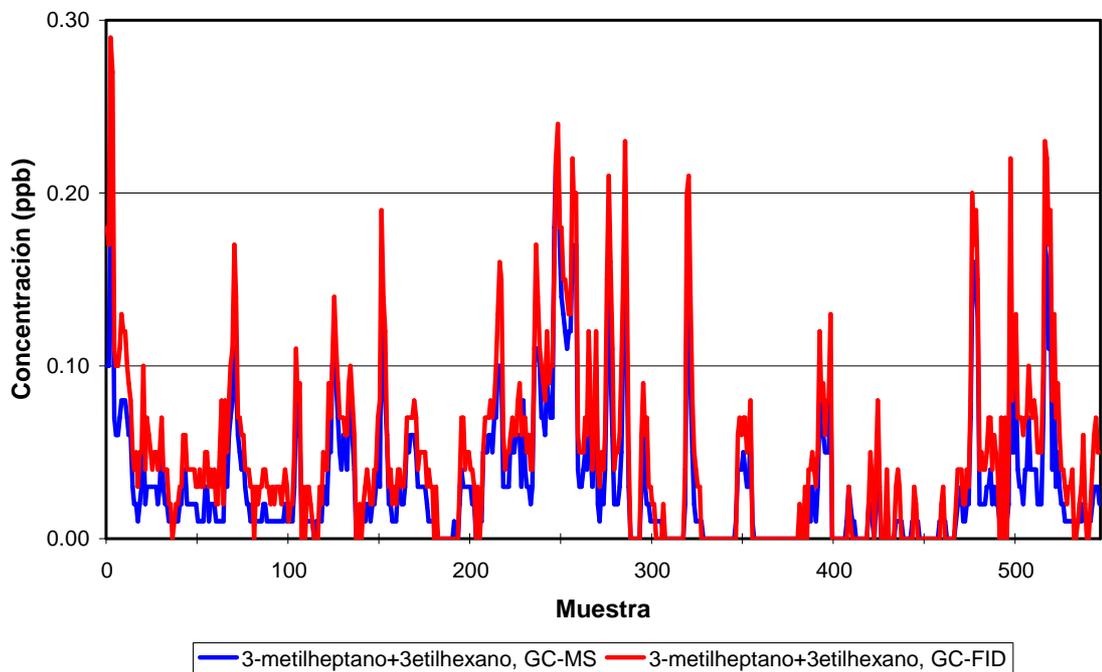
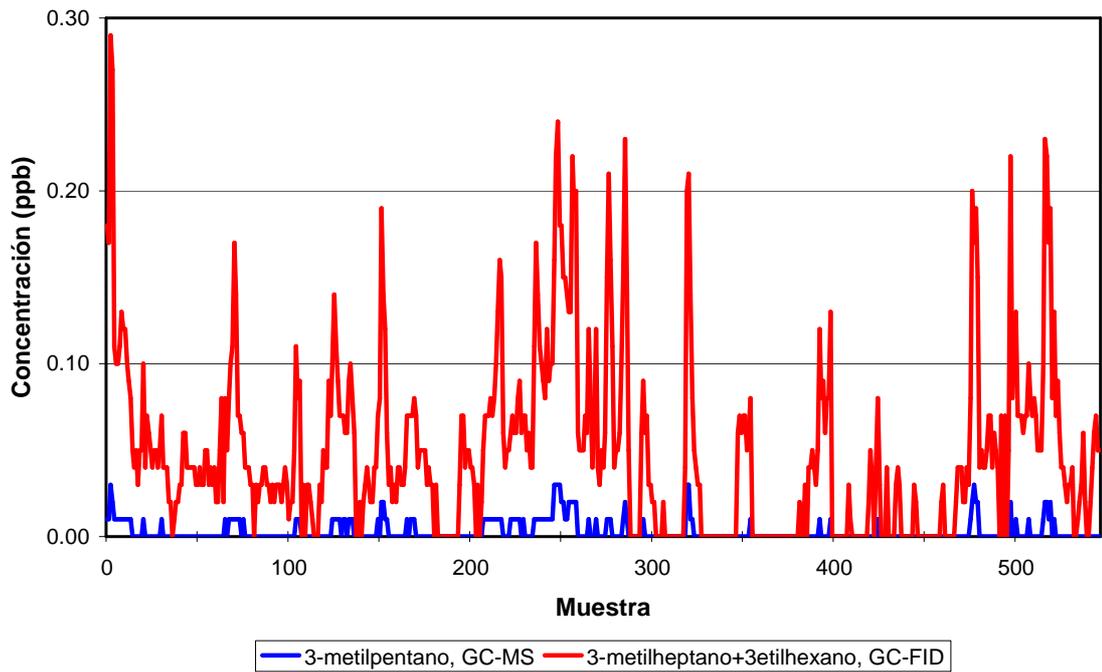


Figura 4.14. Evolución de la concentración 3-metilheptano y 3-metilheptano: GC-MS frente a GC-FID. En el GC-FID coeluyen, aunque se asigna la concentración obtenida al 3-metilheptano. El GC-MS permite su separación: 3-metilheptano (arriba) y suma de 3-metilheptano y 3-metilheptano (abajo).

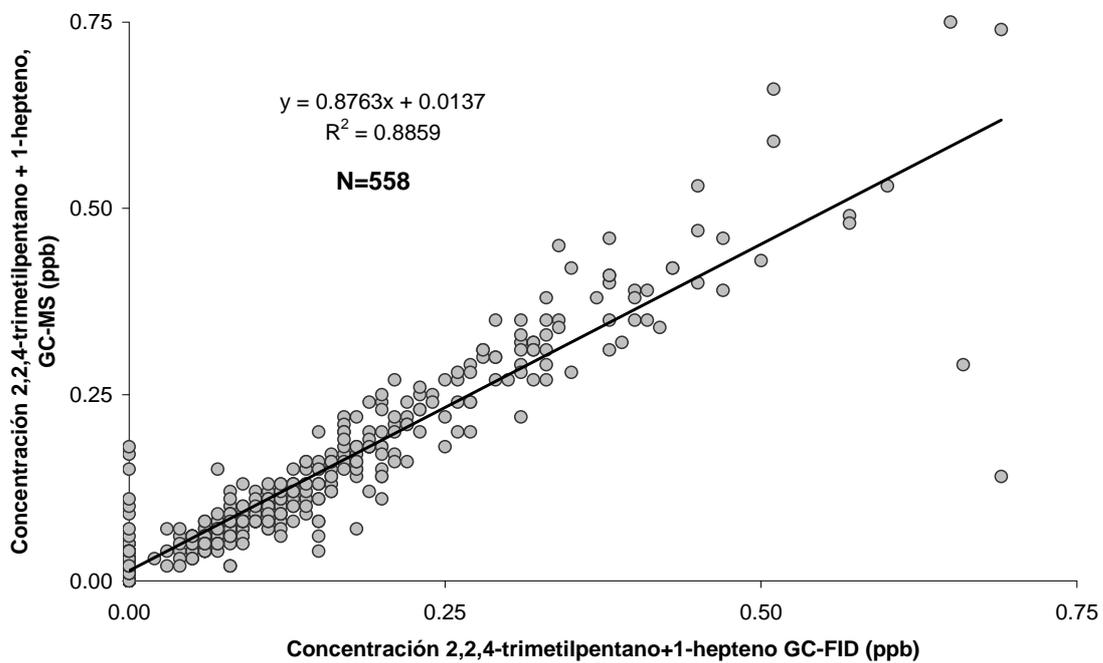
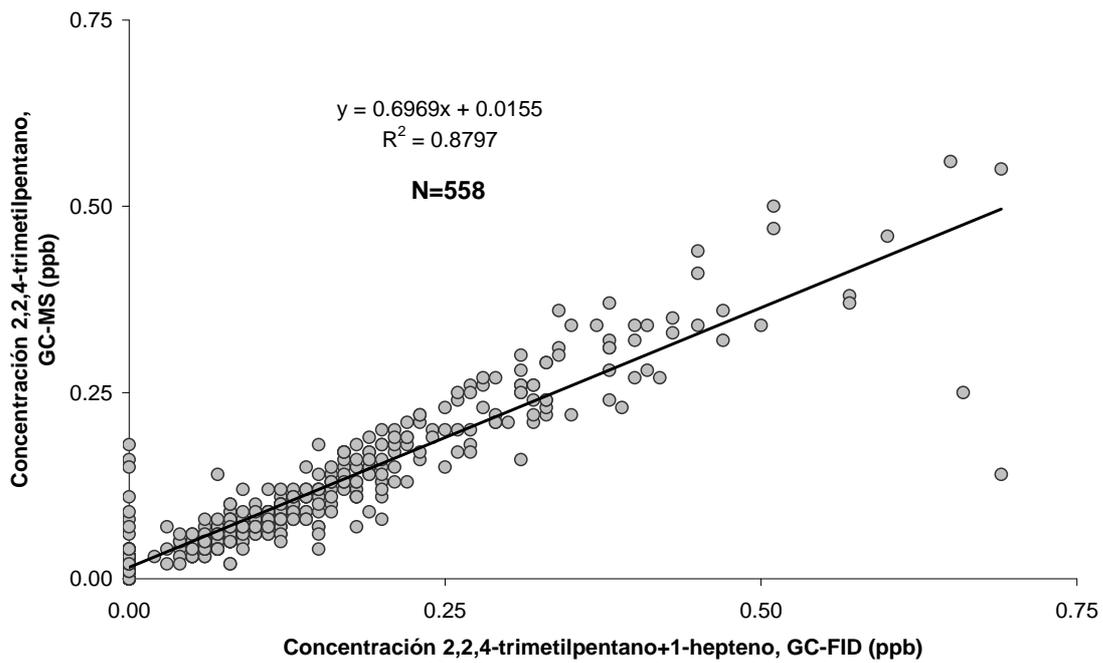


Figura 4.15. Diagrama de dispersión de puntos de la concentración de 2,2,4-trimetilpentano y 1-hepteno: GC-MS frente a GC-FID. En el GC-FID coeluyen, aunque se asigna la concentración obtenida al 2,2,4-trimetilpentano. El GC-MS permite su separación: 2,2,4-trimetilpentano (arriba) y suma de 2,2,4-trimetilpentano y 1-hepteno (abajo).

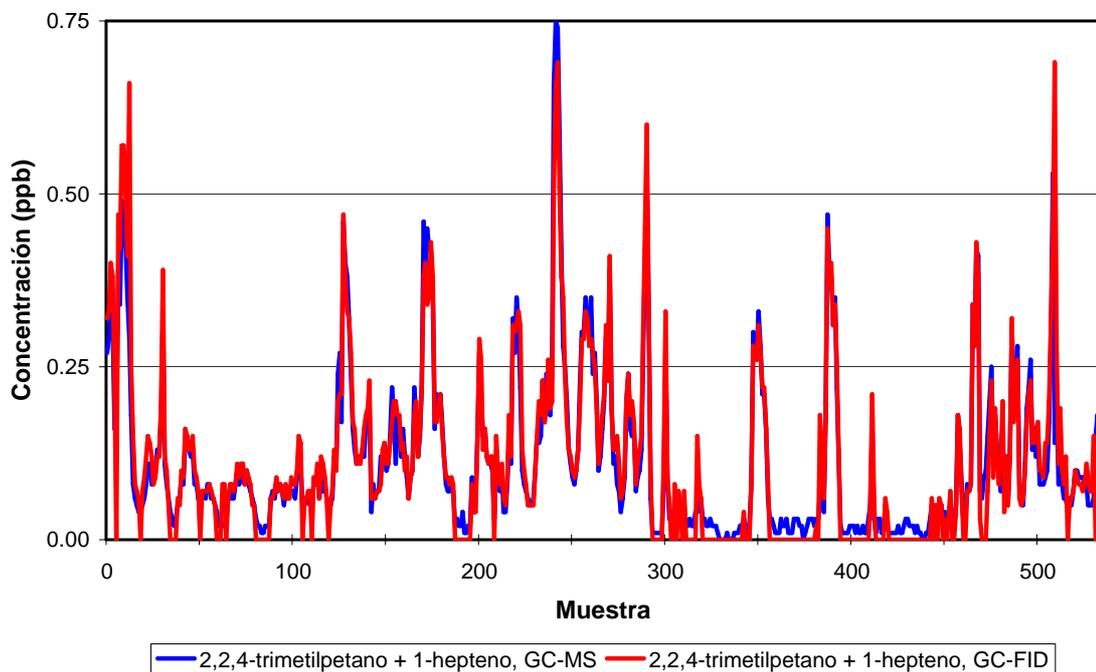
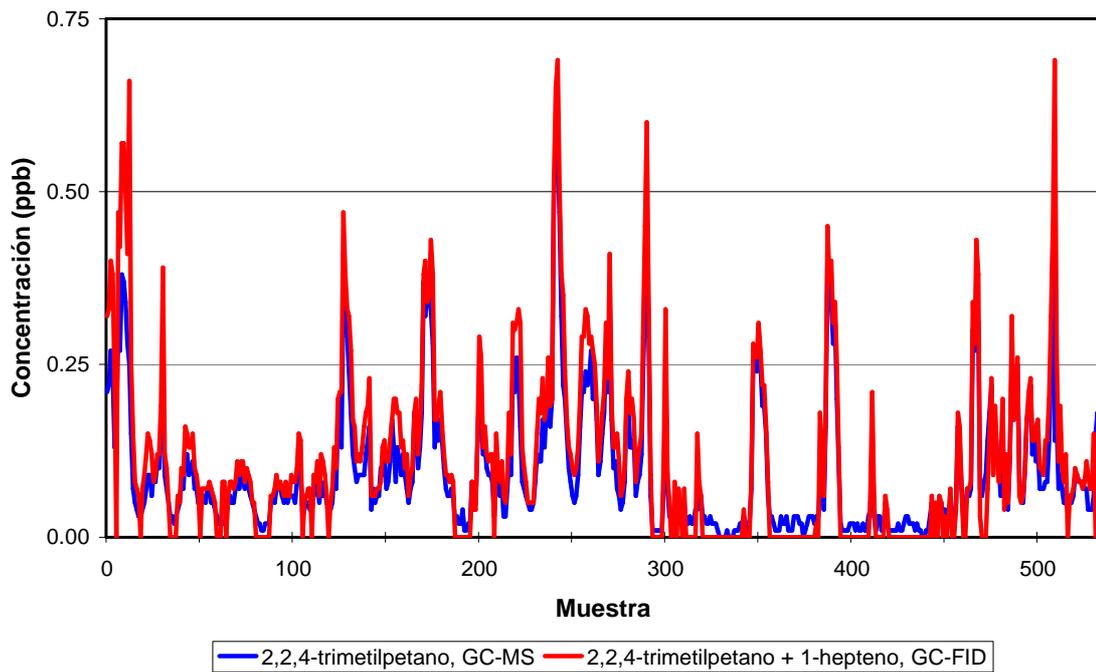


Figura 4.16. Evolución de la concentración 2,2,4-trimetilpentano y 1-hepteno: GC-MS frente a GC-FID. En el GC-FID coeluyen, aunque se asigna la concentración obtenida al 2,2,4-trimetilpentano. El GC-MS permite su separación: 2,2,4-trimetilpentano (arriba) y suma de 2,2,4-trimetilpentano y 1-hepteno (abajo).

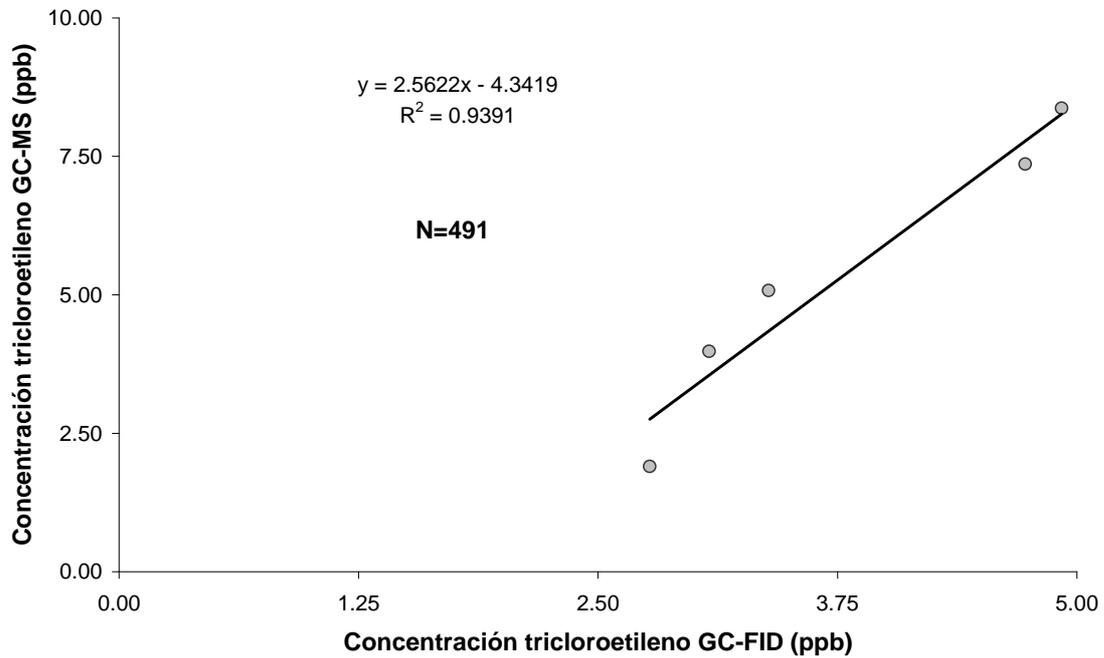
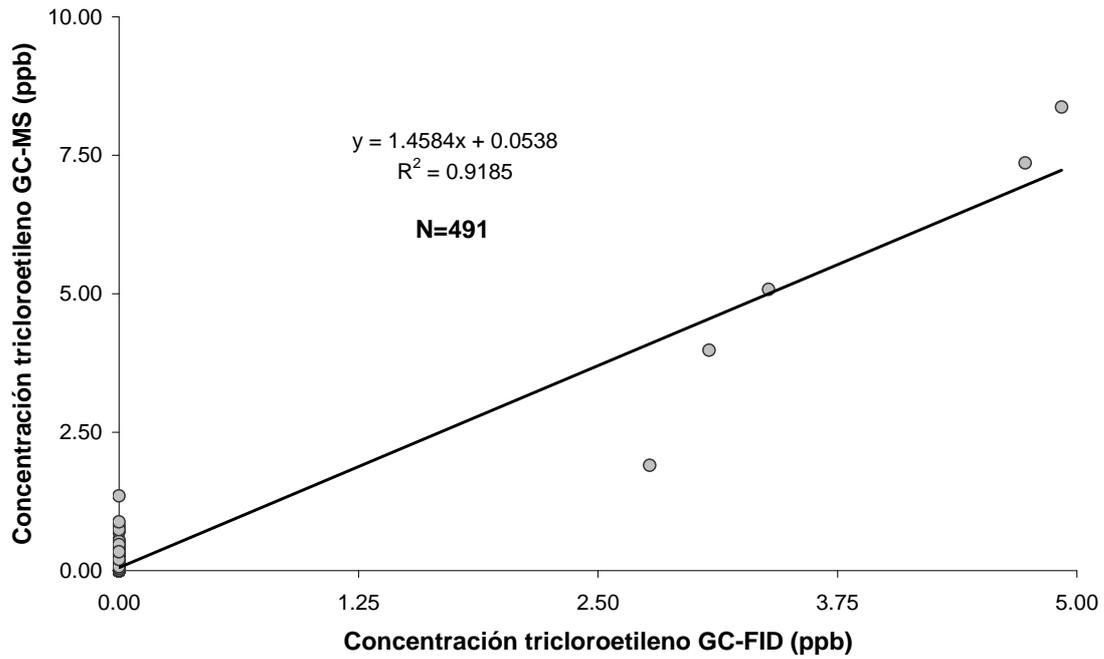


Figura 4.17. Diagrama de dispersión de puntos del tricloroetileno, para todas las concentraciones (arriba) y para las concentraciones mayores que el límite de detección del GC-FID (abajo)

Cuando la pendiente de la recta de ajuste es mayor que la unidad, el GC-MS tiende a registrar concentraciones mayores que el GC-FID; lo que no es probable que se haya debido a problemas de coelución en el GC-MS, ya que al utilizar el método de adquisición SIR se reducen dichos problemas. Los compuestos que muestran un valor de la pendiente mayor que 2.0 son 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano y estireno (figuras 4.18-4.20). Todos ellos se cuantifican mediante factores de respuesta. Por tanto, la magnitud del error puede deberse a la suma de los errores cometidos en la cuantificación mediante factores de respuesta para ambos equipos. Para corregir dicho error, se podrían llevar a cabo análisis de muestras patrón mediante una tercera técnica de análisis.

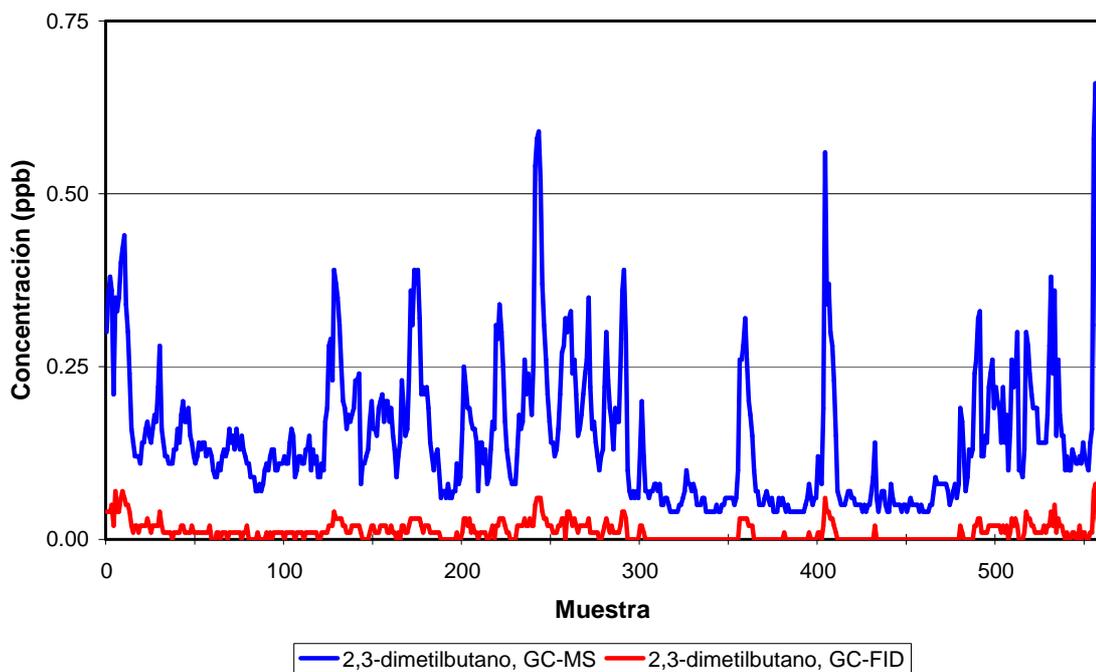


Figura 4.18. Evolución de las concentraciones de 2,3-dimetilbutano medidas mediante GC-MS y GC-FID.

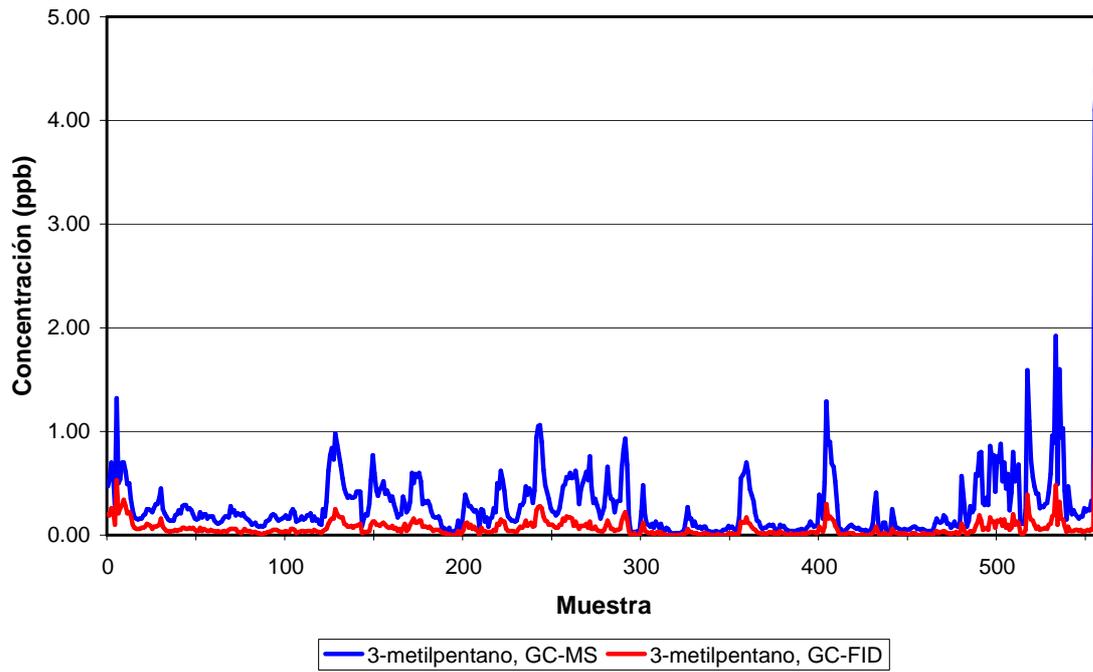


Figura 4.19. Evolución de las concentraciones de 3-metilpentano medidas mediante GC-MS y GC-FID.

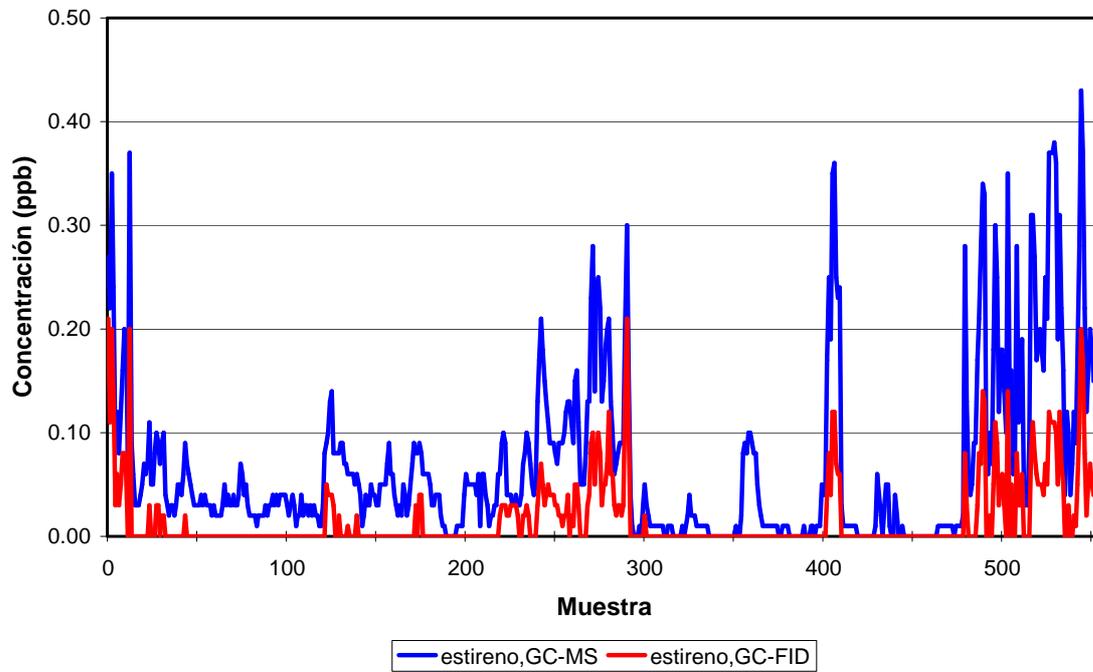


Figura 4.20. Evolución de las concentraciones de estireno medidas mediante GC-MS y GC-FID.

En las figuras 4.18 y 4.19 y 4.20 se aprecia que las concentraciones de 2,3-dimetilbutano, 3-metilpentano y estireno medidas por el GC-MS son mayores que las registradas por el GC-FID, aunque las series de datos para cada COV siguen la misma tendencia. Por un lado, 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano eluyen al inicio del cromatograma registrado por el GC-MS (columna BP-1) y al final del cromatograma registrado por el GC-FID (columna PLOT), lo que puede dificultar su identificación; por lo que estos dos compuestos no son utilizables para la comparación de las concentraciones detectadas mediante ambos equipos. Por otro lado, el estireno aparece en una zona clara en ambos cromatogramas, por lo que se ha incluido en la comparación. Las diferencias entre las concentraciones medidas por ambos equipos han podido deberse a la incertidumbre del cálculo del factor de respuesta teórico para el GC-FID, ya que no es directo sino aproximado, por presentar el estireno un enlace doble (Ackman, 1968).

Otros compuestos como 1,3,5-trimetilbenceno y 1,2,4-trimetilbenceno muestran valores de pendiente inferiores a la unidad, 0.54 y 0.51 respectivamente, lo que indica que el GC-FID muestra concentraciones mayores que el GC-MS, lo que ha podido deberse al problema de coelución detectado en el GC-FID e indicado en el apartado 3.2.2.

En resumen, los 33 COV utilizables para la comparación (incluidos 2,2,4-trimetilpentano + 1-hepteno y 3-metilheptano + 3-etilhexano) presentan coeficientes de determinación mayores que 0.731, valores de la pendiente de la recta de ajuste en el intervalo 0.609-2.161 y valores bajos del término independiente.

Por último se ha hallado el error absoluto de la concentración obtenida mediante GC-FID y GC-MS para cada compuesto, para verificar si muestra una distribución sesgada. Es decir, comprobar si para las mediciones repetidas realizadas exactamente de la misma manera el error absoluto tiene el mismo signo y magnitud. Se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$\text{Error absoluto (ppb)} = \text{Concentración GC-FID (ppb)} - \text{Concentración GC-MS (ppb)}$$

En la tabla 4.8 se presenta el valor del error absoluto, para los COV utilizables para la comparación, además de 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano:

Tabla 4.8. Distribución del error absoluto: porcentaje de datos en cada intervalo de concentración y número de datos en total.

COV	Datos en cada intervalo (%)										N
	<- 1.00	≥- 1.00 -	≥- 0.75 -	≥- 0.50 -	≥- 0.25 -	≥0.00 -	≥0.25 -	≥0.50 -	≥0.75 -	≥1.00	
1-penteno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	99.6	0.0	0.0	0.0	0.0	275
n-pentano	0.0	0.0	0.0	0.5	90.7	8.6	0.2	0.0	0.0	0.0	559
2,3-dimetilbutano	0.0	0.0	2.2	29.1	68.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	179
2-metilpentano	0.0	0.0	0.2	0.2	95.2	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	419
3-metilpentano	4.0	5.3	21.9	58.3	10.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	151
n-hexano	0.0	0.0	0.0	0.0	94.6	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0	130
metilciclohexano	0.0	0.0	0.0	0.0	60.6	39.4	0.0	0.0	0.0	0.0	99
benceno	0.0	0.0	0.0	3.4	92.2	4.4	0.0	0.0	0.0	0.0	526
ciclohexano	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	97.9	0.0	0.0	0.0	0.0	143
2-metilhexano	0.0	0.0	0.0	0.4	96.6	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	264
2,3-dimetilpentano	0.0	0.0	0.0	0.0	58.3	41.7	0.0	0.0	0.0	0.0	60
3-metilhexano	0.0	0.0	0.0	0.3	79.5	20.2	0.0	0.0	0.0	0.0	332
2,2,4-trimetilpentano + 1-hepteno	0.0	0.0	0.0	0.7	46.0	53.2	0.0	0.0	0.0	0.0	139
n-heptano	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	83.7	9.3	0.0	0.0	0.0	43
metilciclohexano	0.0	0.0	0.0	0.0	23.1	76.9	0.0	0.0	0.0	0.0	39
2,3,4-trimetilpentano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	107
tolueno	0.0	0.9	1.7	4.7	58.3	26.1	4.7	2.1	0.8	0.8	532
2-metilheptano	0.0	0.0	0.0	0.0	32.9	67.1	0.0	0.0	0.0	0.0	70
3-metilheptano +3-etilhexano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	26
n-octano	0.0	0.0	0.0	0.0	58.3	41.7	0.0	0.0	0.0	16.7	24
tetracloroetileno	0.0	10.2	16.3	26.5	20.4	24.5	2.0	0.0	0.0	0.0	49
etilbenceno	0.0	0.0	0.0	0.0	13.7	83.8	2.3	0.0	0.0	0.2	439
m&p-xileno	0.0	0.0	0.0	0.2	11.8	66.9	15.4	2.9	1.8	0.9	544
estireno	0.0	0.0	0.0	12.0	88.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50
o-xileno	0.0	0.0	0.0	0.0	9.2	89.9	0.9	0.0	0.0	0.5	426
n-nonano	0.0	0.0	0.0	0.0	93.5	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0	153
n-propilbenceno	0.0	0.0	0.0	0.0	56.5	43.5	0.0	0.0	0.0	0.0	69
m-etiltolueno	0.0	0.0	0.0	0.0	61.7	38.3	0.0	0.0	0.0	0.0	368
p-etiltolueno	0.0	0.0	0.0	0.0	14.2	85.8	0.0	0.0	0.0	0.0	225
1,3,5-trimetilbenceno	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	94.1	0.7	0.0	0.0	0.0	424
o-etiltolueno	0.0	0.0	0.0	0.0	69.7	30.3	0.0	0.0	0.0	0.0	185
1,2,4-trimetilbenceno	0.0	0.0	0.0	0.0	29.3	56.7	10.1	3.1	0.9	0.0	557
n-decano	0.0	0.0	0.0	0.0	52.7	47.3	0.0	0.0	0.0	0.0	393

En la figura 4.21 se muestran los compuestos para los que el GC-FID tiende a registrar valores mayores que el GC-MS, es decir, el error absoluto muestra valores positivos. Los histogramas de frecuencias están centrados en el intervalo 0.00-0.25 ppb para todos los casos; por lo que las diferencias observadas son aceptables. En general estas diferencias suelen deberse a que mediante el método SIR del GC-MS, se reducen las interferencias.

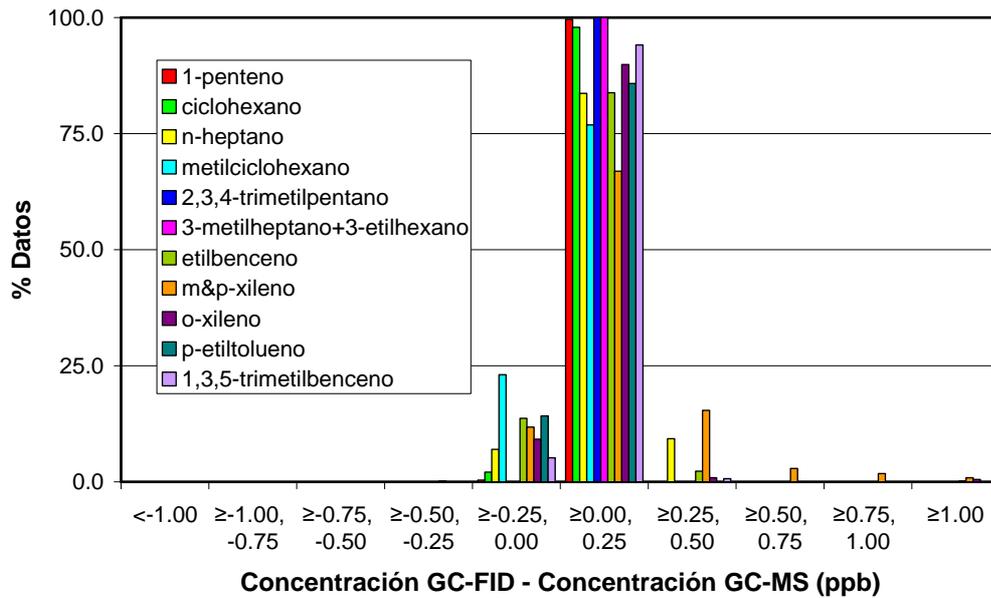


Figura 4.21. Histograma de frecuencias del error absoluto para los compuestos que presentan más de un 75% de los valores de error relativo positivos

Los compuestos para los que el GC-MS tiende a mostrar valores mayores que el GC-FID, es decir, valores positivos del error absoluto se presentan en la figura 4.22. Para la mayor parte de ellos el máximo de frecuencia es el intervalo -0.25, 0.00 ppb, una diferencia aceptable.

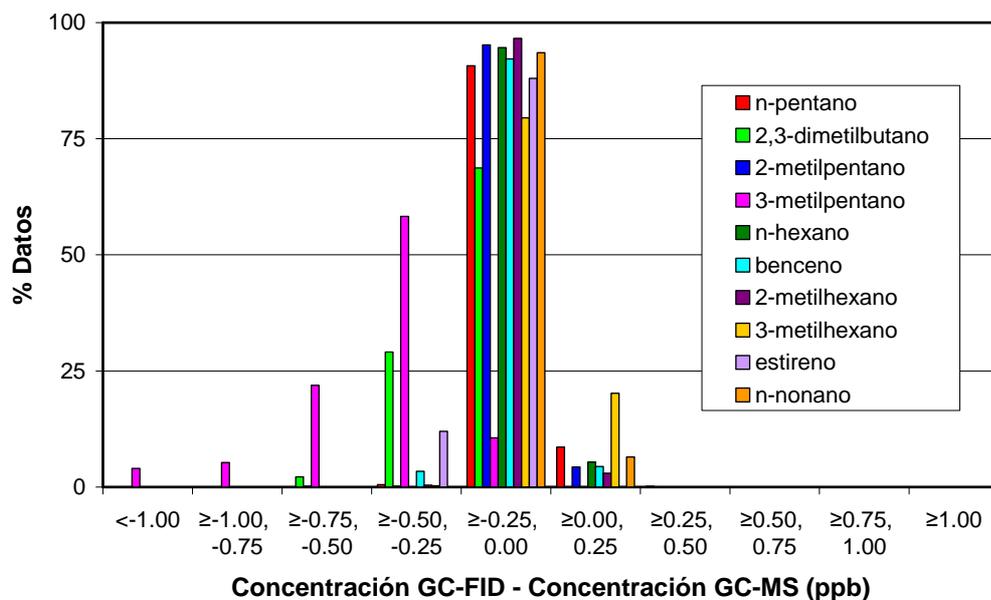


Figura 4.22. Histograma de frecuencias del error absoluto para los compuestos que presentan más de un 75% de los valores de error relativo negativos

Los compuestos para los que la distribución del error absoluto es más sesgada que para el resto de los compuestos son 2,3-dimetilbutano y 3-metilheptano; las concentraciones medidas mediante el GC-MS son mayores que las medidas mediante el GC-FID y no se tendrán en cuenta en la comparación.

Los COV incluidos en la figura 4.23 presentan distribuciones del error relativo prácticamente centradas en el cero, es decir, los errores absolutos son aleatorios y presentan valores tanto positivos como negativos. Se observa que los máximos de frecuencia se encuentran en el intervalo $[-0.25, 0.00)$ o en el intervalo $[0.00, 0.25)$, presentando máximos de frecuencia entre 50 y 75%. La excepción es el tetracloroetileno, cuya tendencia es presentar mayores concentraciones mediante el GC-MS.

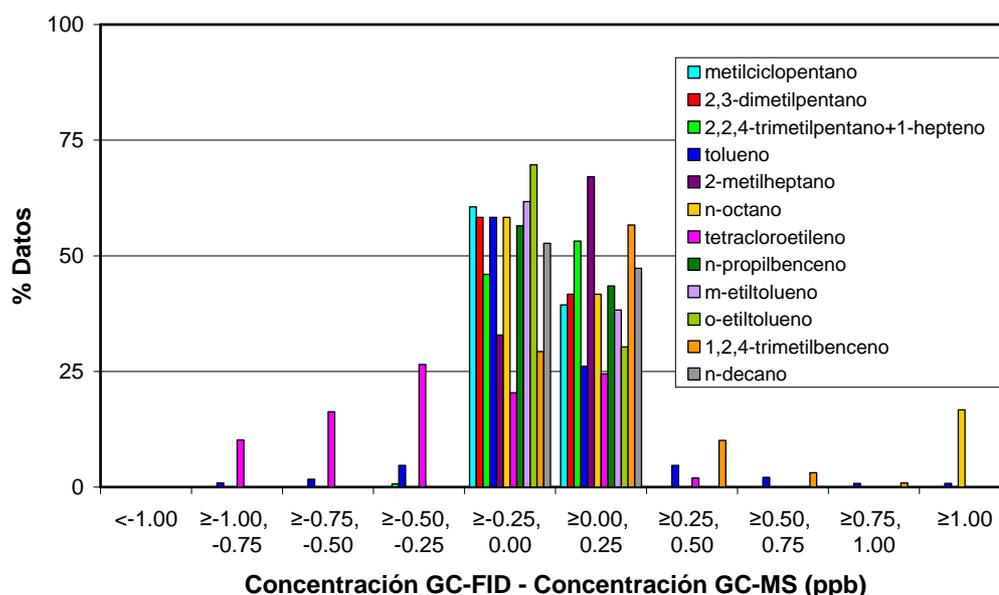


Figura 4.23. Histograma de frecuencias del error absoluto para los compuestos restantes, cuya distribución del error absoluto está prácticamente centrada en cero

En resumen, a pesar de que todos los COV incluidos en las figuras 4.21 y 4.22 presentan distribuciones del error absoluto sesgadas, hay que destacar 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano, no utilizables para la comparación de los datos proporcionados por ambos equipos. La tendencia del tetracloroetileno, aunque se incluya en la comparación (figura 4.23), es que el GC-FID presente concentraciones mayores que el GC-MS, por lo que habrá que tener precaución al llevar a cabo la comparación.

Por último se muestran los diagramas de dispersión de puntos (figuras 4.24 y 4.25) y la evolución de las concentraciones de benceno y tolueno (figuras 4.26 y 4.27) a modo de ejemplo; para los que se ha observado que la correlación entre ambas técnicas de medida es buena.

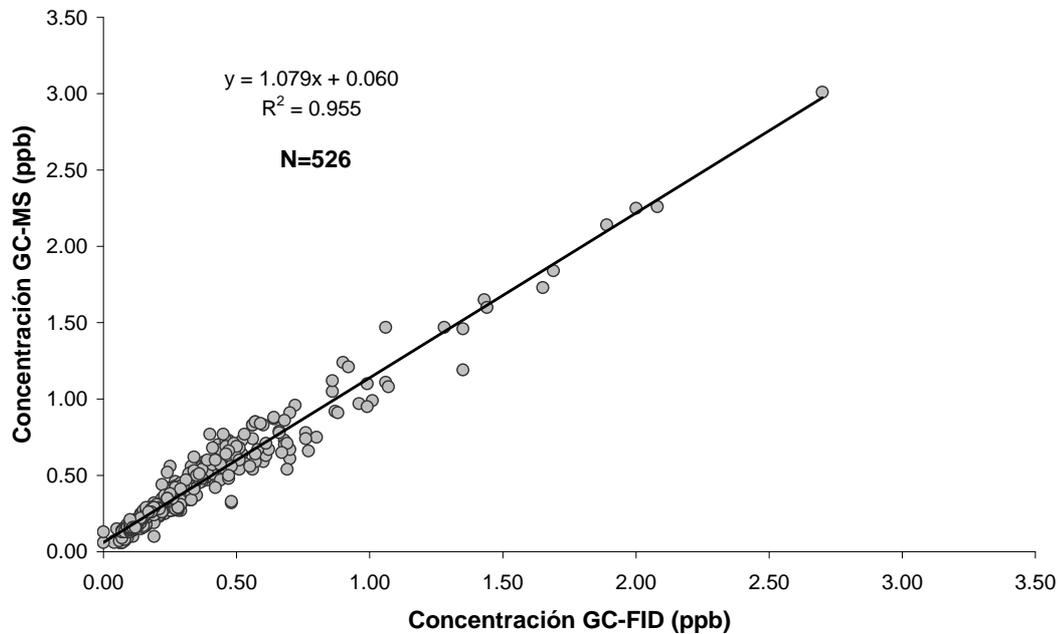


Figura 4.24. Diagrama de dispersión de puntos del benceno. Concentración medida por el GC-MS frente a la concentración del GC-FID

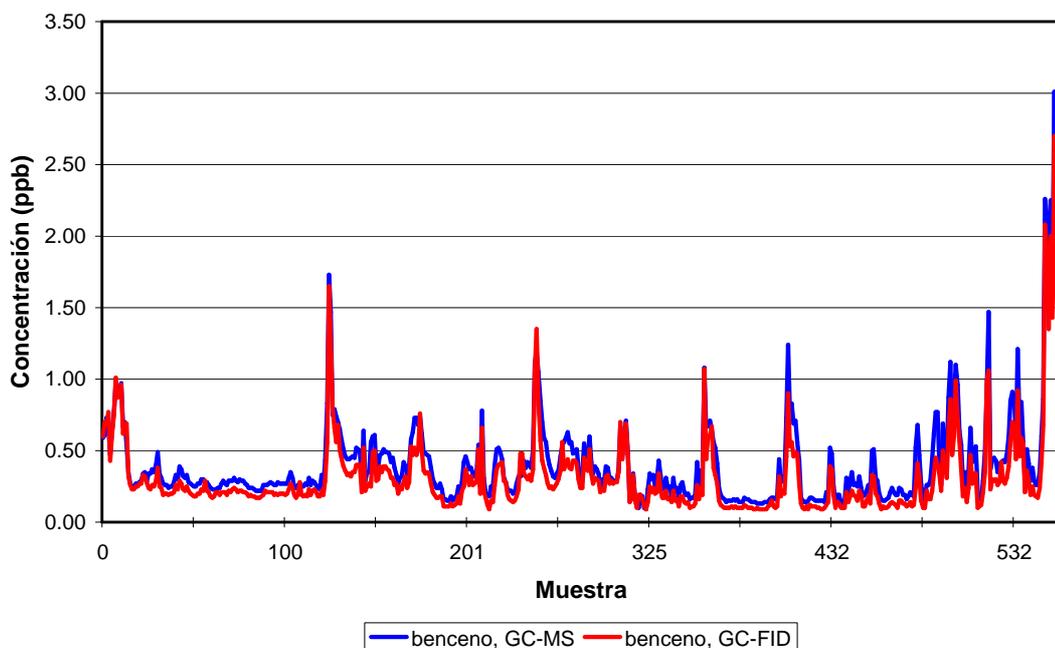


Figura 4.25. Evolución de las concentraciones de benceno medidas con GC-MS y GC-FID.

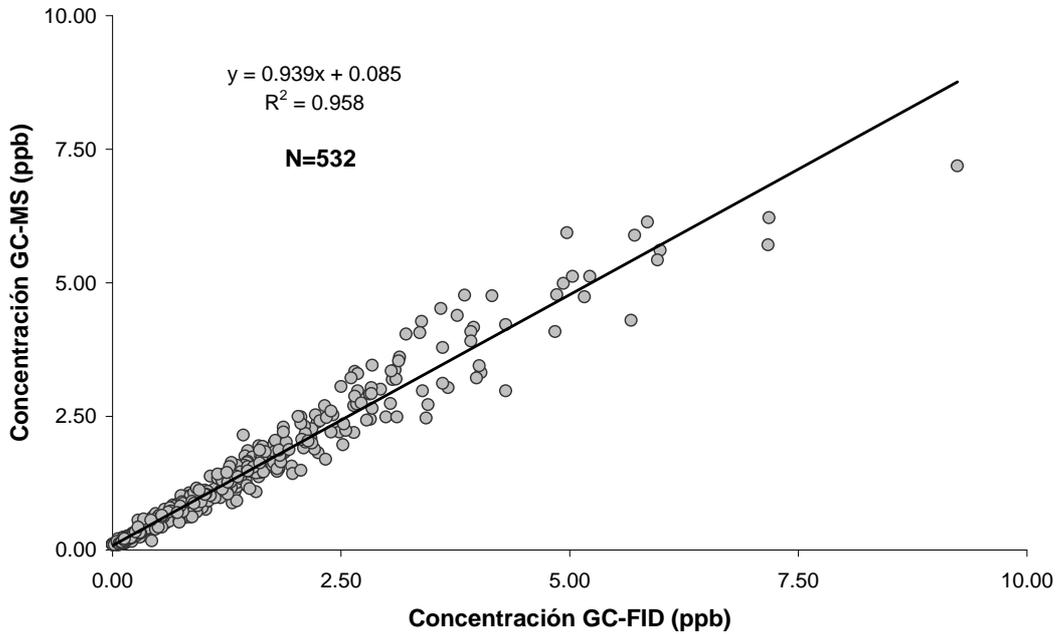


Figura 4.26. Diagrama de dispersión de puntos del tolueno. Concentración medida por el GC-MS frente a la concentración del GC-FID

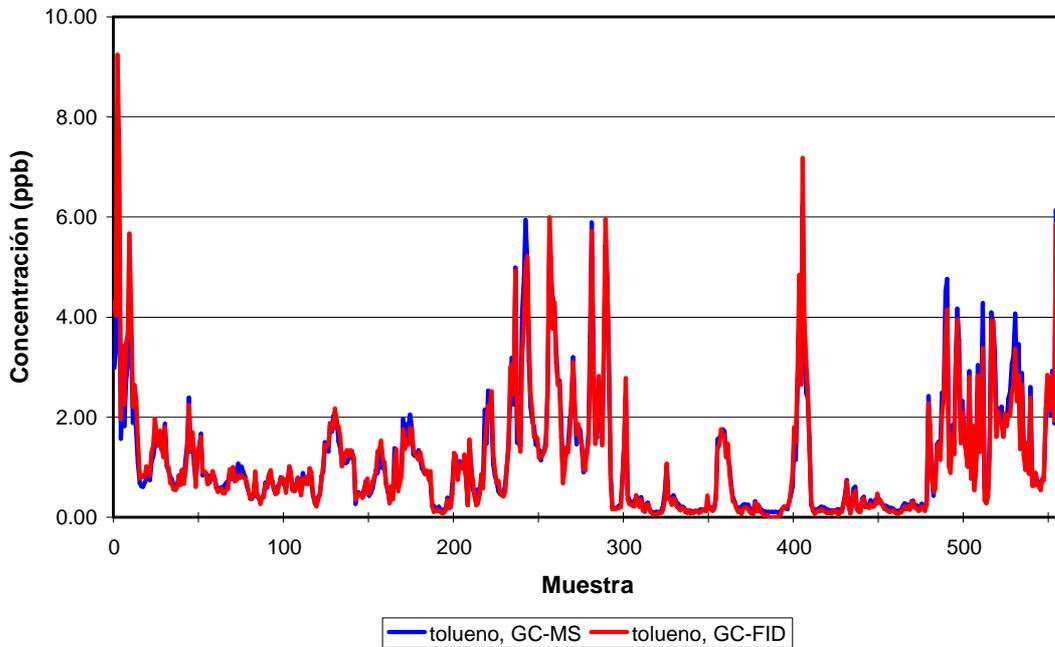


Figura 4.27. Evolución de las concentraciones de tolueno medidas con GC-MS y GC-FID.

CAPÍTULO 5

APLICACIONES Y RESULTADOS

Resumen

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes al periodo de medida continua mediante GC-MS desde enero de 2006 hasta febrero de 2008; señalando los estadísticos descriptivos más importantes, la evolución de las concentraciones y la distribución de los datos. Para establecer posibles fuentes de COV se han agrupado compuestos cuyas concentraciones están altamente correlacionadas mediante el análisis de componentes principales.

Se muestran algunas aplicaciones directas de la técnica de medida, como la relación entre concentraciones de COV medidas en aire interior y casos seleccionados. También se ha hecho un estudio de exposición a los COV por inhalación, para evaluar el incremento del riesgo carcinogénico para los compuestos cancerígenos y los efectos adversos en la salud para los compuestos tóxicos. Por último se presentan situaciones que han mostrado concentraciones mayores a las registradas habitualmente o alguna particularidad en las concentraciones de uno o varios COV, tanto en interior como en exterior.

5.1. OBTENCIÓN DE LA BASE DE DATOS DE COV

Todas las muestras se han tomado en el laboratorio de cromatografía, en el exterior o en su interior, ubicado en la última planta del edificio de la ETSI de Bilbao, situada en el centro de la villa donde existe una gran densidad de tráfico y la influencia de la industria y/o comercios cercanos es importante.

Tras el análisis de las muestras, se han validado los datos, se han recopilado y transferido a la base de datos. Normalmente, se han ordenado por semanas en hojas de cálculo, representando gráficamente los resultados por grupos de compuestos para su visualización e interpretación. En la tabla 5.1 se muestra un resumen del número de datos registrados, el porcentaje sobre los 168

posibles cada semana y el número de compuestos determinados y cuantificados en el periodo de medidas.

Los periodos más extensos en los que el equipo ha estado inactivo han sido debidos a problemas técnicos externos. Por ejemplo, el día 21 de noviembre de 2006, las condiciones en el laboratorio de cromatografía no eran idóneas y fue preciso parar el equipo hasta abril de 2007, exceptuando una semana de marzo en la que se realizaron algunas pruebas. Durante los meses de agosto y septiembre de 2007 no fue posible realizar medidas debido a la instalación de un nuevo sistema de aislamiento en el laboratorio.

Por otro lado, los problemas por fallo en el suministro eléctrico han sido numerosos, sobre todo en el periodo desde enero a junio de 2006 y de enero a julio de 2007, lo que ha ocasionado que el número de datos registrados durante este periodo de tiempo se vea reducido de manera considerable. Otros problemas puntuales han sido ocasionados por fallos en el software *TurboMass* de adquisición de datos.

Por tanto, salvo las excepciones descritas y siempre que los problemas técnicos, habitualmente ajenos al equipo, lo han permitido se ha conseguido que el equipo opere de manera continua. Durante las 113 semanas de operación del equipo se han analizado un total de 7500 muestras válidas.

Además de las medidas de COV mediante GC-MS en el aire ambiente exterior, se han llevado a cabo otras medidas:

- Medida en diferentes ambientes: muestreo en tubos rellenos de adsorbentes y análisis mediante GC-MS durante las semanas 20, 21 y 22 de 2007 (descrito en el apartado 4.1)
- Medida en aire exterior: muestreo directo y análisis mediante GC-FID durante las semanas 51, 52 de 2007 y 1, 2, 3 y 4 de 2008 (descrito en el apartado 4.2)
- Medidas simultáneas de aire ambiente exterior e interior: muestreo directo y análisis mediante GC-FID y GC-MS durante las semanas 5, 6, 7, 8 y 9 de 2008 (se describirán en el apartado 5.4).

Tabla 5.1. Número de datos registrados, número de compuestos cuantificados y determinados mediante el método SIR durante los años 2006, 2007 y 2008.

Mes	Semana	Nº de datos	% datos sobre el posible	Nº de COV cuantificados/ Nº de COV determinados	
Enero 2006	1	-	-	12/12	
	2	19	11%		
	3	119	71%		
	4	137	82%		
Febrero 2006	5	45	27%		
	6	74	44%		
	7	44	26%		
	8	111	66%		
Marzo 2006	9	134	80%		
	10	157	93%		
	11	78	46%		
	12	157	93%		
	13	164	98%		
Abril 2006	14	93	55%		
	15	48	29%		
	16	-	-		
	17	158	94%		
Mayo 2006	18	114	68%		13/13
	19	147	88%		
	20	70	42%		
	21	150	89%		
Junio 2006	22	164	98%		22/27
	23	151	90%		
	24	150	89%		
	25	109	65%		
	26	134	80%		
Julio 2006	27	135	80%		35/43
	28	157	93%		
	29	164	98%		
	30	38	23%		
Agosto 2006	31	-	-		
	32	-	-		
	33	-	-		
	34	-	-		
	35	-	-		
Septiembre 2006	36	35	21%		
	37	160	95%		
	38	77	46%		
	39	-	-		
Octubre 2006	40	152	90%		
	41	146	87%		
	42	-	-		
	43	-	-		
Noviembre 2006	44	-	-		
	45	-	-		
	46	131	78%		
	47	47	28%		
	48	-	-		
Diciembre 2006	49	-	-		
	50	-	-		
	51	-	-		
	52	-	-		
Enero 2007	1	-	-	24/30	
	2	-	-		
	3	-	-		
	4	-	-		

Mes	Semana	Nº de datos	% datos sobre el posible	Nº de COV cuantificados/ Nº de COV determinados	
Febrero 2007	5	-	-	24/30	
	6	-	-		
	7	-	-		
	8	-	-		
Marzo 2007	9	-	-		
	10	-	-		
	11	-	-		
	12	58	35%		
	13	-	-		
Abril 2007	14	-	-		
	15	-	-		
	16	76	45%		
Mayo 2007	17	33	20%		26/30
	18	16	10%		
	19	41	24%		
	20	76	45%		
	21	81	48%		
Junio 2007	22	80	48%		
	23	146	87%		
	24	119	71%		
	25	69	41%		
Julio 2007	26	63	38%	66/68	
	27	129	77%		
	28	102	61%		
	29	98	58%		
	30	6	4%		
Agosto 2007	31	-	-		
	32	-	-		
	33	-	-		
	34	-	-		
	35	-	-		
Septiembre 2007	36	-	-		
	37	-	-		
	38	-	-		
	39	-	-		
Octubre 2007	40	63	38%		
	41	97	58%		
	42	60	36%		
	43	59	35%		
Noviembre 2007	44	104	62%		
	45	147	88%		
	46	166	99%		
	47	164	98%		
	48	162	96%		
Diciembre 2007	49	91	54%		
	50	156	93%		
	51	166	99%		
Enero 2008	52	107	64%		
	1	-	-		
	2	128	76%		
	3	107	64%		
	4	154	92%		
Febrero 2008	5	103	61%		
	6	-	-		
	7	103	61%		
	8	168	100%		
	9	33	20%		

5.2. RESULTADOS DEL PERIODO 2006-2008

5.2.1. ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA

En la tabla 5.2 se muestran los siguientes estadísticos, además del número de datos válidos por compuesto cuantificado: promedio (media), desviación estándar (SD), mediana, mínimo (min.), máximo (max.), fecha y hora a la que se registra el máximo de concentración (fecha max. y hora max.).

Es habitual asignar un valor de un medio del límite de detección a las concentraciones por debajo del mismo (USEPA, 1998). Varios compuestos presentan límites de detección por debajo de 0.01 ppb y especificar 3 cifras decimales no sería factible. Por tanto se ha decidido redondear los resultados de concentración en ppb a 2 cifras decimales, al igual que la concentración certificada por el NPL.

Tabla 5.2. Estadística descriptiva del periodo de medidas en continuo mediante GC-MS: enero de 2006-febrero de 2008

Nº pico	Compuesto	N	Media (ppb)	SD (ppb)	Mediana (ppb)	Min. (ppb)	Max. (ppb)	Fecha max dd/mm/aa	Hora max. (UTC)
1	1-penteno	3351	0.06	0.18	0.02	<0.01	3.00	08/06/07	20
2	n-pentano	2628	0.43	0.31	0.34	<0.01	2.30	16/02/07	19
3	2,3-dimetilbutano	2634	0.21	0.13	0.17	<LD	1.90	06/07/07	21
4	2-metilpentano	6600	0.16	0.18	0.12	<LD	5.01	21/02/08	17
5	3-metilpentano	4014	0.29	0.41	0.19	0.01	10.86	21/02/08	17
6	n-hexano	7288	0.17	0.26	0.13	0.01	12.63	08/06/07	20
7	2,2-dimetilpentano	2509	0.01	0.01	0.01	<LD	0.21	22/02/08	22
8	metilciclopentano	4715	0.08	0.11	0.05	<LD	3.24	08/06/07	20
9	2,4-dimetilpentano	3820	0.01	0.03	0.01	<LD	0.57	03/07/07	19
10	2,2,3-trimetilbutano	2572	<LD	0.01	<LD	<LD	0.03	03/07/07	18
11	benceno	7296	0.49	0.70	0.32	0.02	21.66	22/01/06	07
12	3,3-dimetilpentano	2633	0.01	0.01	0.01	<LD	0.25	22/02/08	22
13	tetracloruro de carbono	4637	0.16	0.14	0.12	<LD	2.39	31/05/06	08
14	ciclohexano	4715	0.10	0.27	0.05	<LD	6.21	03/07/07	19
15	2-metilhexano	4692	0.23	0.22	0.19	<LD	4.31	14/11/06	18
16	2,3-dimetilpentano	2596	0.06	0.06	0.05	<LD	0.90	22/02/08	22
17	3-metilhexano	3392	0.25	0.25	0.20	<LD	3.09	22/02/08	22
18	3-etilpentano	2634	0.02	0.02	0.01	<LD	0.25	22/02/08	22
19	tricloroetileno	4601	0.13	0.42	0.03	<LD	8.37	25/01/08	06
20	1-hepteno	4557	0.03	0.05	<LD	<LD	2.06	15/11/06	16
21	2,2,4-trimetilpentano	5661	0.05	0.07	0.03	<LD	0.83	30/11/07	19
22	n-heptano	7337	0.21	0.19	0.16	<LD	2.67	20/11/06	11
23	metilciclohexano	3955	0.06	0.05	0.05	<LD	1.59	15/11/06	16
24	2,2-dimetilhexano	2633	0.04	0.03	0.03	<LD	0.18	05/10/07	09

Nº pico	Compuesto	N	Media (ppb)	SD (ppb)	Mediana (ppb)	Min. (ppb)	Max. (ppb)	Fecha max dd/mm/aa	Hora max. (UTC)
25	2,5-dimetilhexano	3955	0.01	0.02	0.01	<LD	0.18	14/02/08	07
26	2,3,4-trimetilpentano	2632	0.02	0.03	0.01	<LD	0.23	30/11/07	18
27	tolueno	7352	2.89	2.58	2.27	0.10	38.86	12/07/06	13
28	2,3-dimetilhexano	2627	0.01	0.02	0.01	<LD	0.14	14/02/08	07
29	2-metilheptano	2633	0.04	0.04	0.03	<LD	0.35	14/02/08	07
30	4-metilheptano	2633	0.02	0.02	0.01	<LD	0.18	14/02/08	07
31	3-etilhexano	3953	0.12	0.29	0.05	<LD	4.37	20/09/06	06
32	3-metilheptano	2527	<LD	0.01	<LD	<LD	0.06	14/02/08	07
34	n-octano	5869	0.04	0.04	0.04	<LD	0.32	22/02/08	09
35	tetracloroetileno	4709	0.24	0.54	0.06	<LD	9.77	01/12/07	22
37	1,2dimetilciclohexano (cis)	2187	<LD	<LD	<LD	<LD	0.04	04/07/07	08
38	etilciclohexano	3372	0.02	0.02	<LD	<LD	0.18	09/07/07	07
39	3,5-dimetilheptano	2620	0.01	0.01	0.01	<LD	0.06	30/11/07	18
40	etilbenceno	7350	0.73	0.89	0.54	0.02	22.46	18/09/06	13
41	2,3-dimetilheptano	2631	<LD	0.01	<LD	<LD	0.05	04/07/07	08
42	m&p-xileno	7323	2.30	2.62	1.60	0.05	48.97	18/09/06	13
43	3,4-dimetilheptano	2542	<LD	0.01	<LD	<LD	0.06	07/07/07	10
44	2-metiloctano	2621	0.02	0.02	0.01	<LD	0.11	06/11/07	08
45	3-metiloctano	2632	0.02	0.01	0.01	<LD	0.12	06/11/07	08
46	estireno	4129	0.16	0.18	0.09	<LD	1.05	13/06/07	09
47	3,3-dietilpentano	2630	<LD	<LD	<LD	<LD	0.01	25/06/07	00
48	o-xileno	7351	0.48	0.49	0.36	<LD	8.00	18/09/06	13
49	n-nonano	3304	0.10	0.09	0.08	<LD	1.21	06/11/07	08
50	i-propilbenceno	3371	0.02	0.03	0.01	<LD	0.19	12/07/07	03
51	2,2-dimetiloctano	2630	<LD	0.01	<LD	<LD	0.20	16/11/07	18
52	3,3-dimetiloctano	2631	0.01	0.01	0.01	<LD	0.11	05/10/07	20
53	n-propilbenceno	2628	0.08	0.12	0.03	<LD	0.71	30/06/07	05
54	m-etiltolueno	4128	0.46	0.81	0.19	0.01	8.91	22/04/07	06
55	2,3-dimetiloctano	2631	0.01	0.01	0.01	<LD	0.19	16/11/07	18
56	p-etiltolueno	3334	0.15	0.18	0.08	<LD	1.19	12/07/07	03
57	1,3,5-trimetilbenceno	7349	0.52	0.62	0.29	<LD	5.03	22/04/07	06
58	2-metilnonano	3370	0.01	0.01	0.01	<LD	0.11	06/11/07	08
59	3-etiloctano	2628	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	06/11/07	08
60	3-metilnonano	2630	0.02	0.02	0.02	<LD	0.16	06/11/07	08
61	o-etiltolueno	4127	0.22	0.39	0.08	<LD	4.23	22/04/07	06
62	1,2,4-trimetilbenceno	7288	1.61	1.91	0.89	0.04	15.48	22/04/07	06
63	n-decano	4128	0.25	0.23	0.17	<LD	1.66	06/12/07	02
64	1,2,3-trimetilbenceno	5895	0.21	0.27	0.12	<LD	3.21	22/04/07	08
65	m-dietilbenceno	3292	0.02	0.03	<LD	<LD	0.29	21/04/07	07
66	p-dietilbenceno	3370	0.03	0.03	0.01	<LD	0.33	20/06/06	14
67	n-undecano	3370	0.07	0.05	0.05	<LD	0.28	25/06/07	02
33+36	1,4dimetilciclohexano (cis&trans)	2530	0.01	0.01	0.01	<LD	0.12	27/11/07	08

Los 10 compuestos que han mostrado mayores concentraciones promedio son, en orden decreciente: tolueno, m&p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, etilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, benceno, o-xileno, m-etiltolueno, n-pentano y 3-metilpentano. Por tanto, en el rango de volatilidad en el que mide el GC-MS, entre 5 y 11 átomos de carbono, los compuestos mayoritarios son aromáticos; como es habitual en zonas urbanas de países desarrollados (Chan et al., 2002; Durana et al., 2006a).

En general, la desviación estándar ha mostrado un valor del orden del promedio de la serie de datos (entre 0.5 y 2 veces la concentración promedio para cada compuesto). Las excepciones, son algunos compuestos cuyas concentraciones presentan gran variabilidad y para los que la desviación estándar es considerablemente mayor que el promedio: 1-penteno y 1-hepteno (alquenos); tricloroetileno y tetracloroetileno (compuestos clorados); 2,4-dimetilpentano, ciclohexano y 3-etilhexano.

El valor de la mediana, menor que el promedio, indica una distribución sesgada, lo que es habitual tras varios meses de medida continua (Alonso et al., 1999a). Sin embargo, algunos compuestos que presentan concentraciones especialmente bajas muestran valores de la mediana igual al valor promedio, lo que indica que una distribución centrada en la media. Algunos ejemplos de ello son todos los alcanos con dos ramificaciones (excepto 2,3-dimetilbutano, 2,3-dimetilpentano y 2,2-dimetilhexano), n-octano, 1,2-dimetilciclohexano (cis) y los alcanos ramificados 2-metilnonano, 3-etiloctano y 3-metilnonano.

Los valores mínimos han resultado menores que su límite de detección (<LD) para 58 de los 66 compuestos cuantificados, lo que indica que sólo unos pocos compuestos se encuentran siempre por encima del límite de detección: 3-metilpentano, n-hexano, benceno, tolueno, etilbenceno, m&p-xileno, m-etiltolueno y 1,2,4-trimetilbenceno. Todos ellos, excepto n-hexano, se encuentran entre los 10 COV que han presentado mayor concentración promedio.

Los mayores valores de concentración máxima corresponden a los COV con mayor concentración promedio. Sin embargo, hay que destacar que los compuestos clorados (tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetileno), 1-penteno y 2-metilpentano, pese a no encontrarse entre los 10 COV que han presentado concentración promedio más elevada, muestran picos de concentración máxima elevados. Los máximos de concentración se presentan en ocasiones a la misma fecha y hora para compuestos que tienen fuentes comunes y cuyas concentraciones correlacionan como se verá en el apartado 5.3. Por ejemplo, el máximo para 1-penteno, n-hexano y

metilciclopentano se ha registrado el día 8 de junio de 2007 a las 20 horas. Algunos alcanos ramificados de 8 átomos de carbono 2,5-dimetilhexano, 2,3-dimetilhexano, 2-metilheptano y 4-metilheptano presentan el máximo el día 14 de febrero de 2008 a las 7 horas. Para los compuestos aromáticos etilbenceno y los xilenos el máximo se registra el día 18 de septiembre de 2006 a las 13 UTC.

La mayor parte de los máximos se han registrado a primeras horas de la mañana y a última de la tarde, cuando se registra una mayor densidad de tráfico: el 45% de los máximos se registra entre las 6 y las 11 UTC y el 30% entre las 18 y las 23 UTC. Mientras, entre las 12 y las 17 horas las condiciones dispersivas mejoran, tal y como corroboran algunos autores (Brocco et al., 1997; Fernández-Villarrenaga et al., 2004; Touma et al., 2006; Qin et al., 2007). Además, la densidad de tráfico suele ser menor, por lo que sólo se han registrado el 15% de los máximos. Por último, pese a que habitualmente las condiciones dispersivas no son buenas entre las 0 y las 5 UTC, la densidad de tráfico suele ser casi nula por lo que sólo se han registrado el 9% de los máximos.

Esta distribución de máximos de concentración coincide con observaciones realizadas en otras zonas urbanas para compuestos cuya principal fuente es el tráfico (Lai et al., 2004b).

5.2.2. EVOLUCIÓN DE LOS DATOS HORARIOS: “DIA PROMEDIO”

Para conocer la evolución de las concentraciones de COV a lo largo del día, se han representado las concentraciones promedio horarias, seleccionando diferentes escalas para facilitar su visualización (figuras 5.1-5.15). Los compuestos cuya principal fuente es el tráfico rodado muestran una distribución con dos máximos que coinciden con las horas en las que la densidad de tráfico es mayor: un pico de alta concentración a primera hora de la mañana y otro a última hora de la tarde; este último algo atenuado en muchos casos. En horas intermedias, la concentración de COV disminuye. Para COV presentes en

concentraciones muy bajas puede resultar complicado observar esta tendencia, por ejemplo, 2,2,3-trimetilbutano (figura 5.4). Estas distribuciones promedio horarias son similares a las obtenidas mediante el GC-FID, si bien los compuestos aromáticos presentaban un perfil más marcado que en la actualidad y el benceno presentaba una concentración mayor.

Sin embargo, algunos compuestos muestran distribuciones diferentes: n-heptano muestra un pico de concentración elevado a primera hora de la mañana (figura 5.1), mientras que n-hexano (figura 5.1) y 2,2-dimetilhexano (figura 5.6) muestran un pico a última hora de la tarde. Los compuestos aromáticos presentes en bajas concentraciones, i-propilbenceno (figura 5.11), m-dietilbenceno (figura 5.12) y p-dietilbenceno (figura 5.12) muestran concentraciones prácticamente constantes a lo largo del día. Otros COV cuyo principal origen no parece ser el tráfico rodado, como 1-penteno y naftaleno (figura 5.15) muestran perfiles diferentes al descrito.

Los compuestos clorados (figura 5.14) no provienen del tráfico rodado y aparentemente no tienen el mismo origen. La concentración de tetracloruro de carbono se mantiene casi constante, encontrándose en la atmósfera de Bilbao en valores de fondo en torno a 0.16 ppb. El tetracloroetileno presenta altas concentraciones a primera hora de la mañana y última hora de la tarde, cuando suelen darse los episodios de este compuesto de origen industrial. Los episodios de elevadas concentraciones de tricloroetileno, también de origen industrial, pueden darse a cualquier hora del día y su "día promedio" no muestra un perfil definido.

En la figura 5.16, se ha representado el "día promedio" de otros contaminantes habituales, CO, NO, NO₂ y O₃, para el año 2007; donde se observa que la tendencia de los contaminantes cuyo principal fuente es el tráfico, CO, NO y NO₂, muestra los dos picos relacionados con este origen. El ozono, suele presentar un pico de concentraciones más elevadas en las horas centrales del día, cuando la radiación es mayor y se produce una mayor cantidad de ozono fotoquímicamente (Kourtidis et al, 1999).

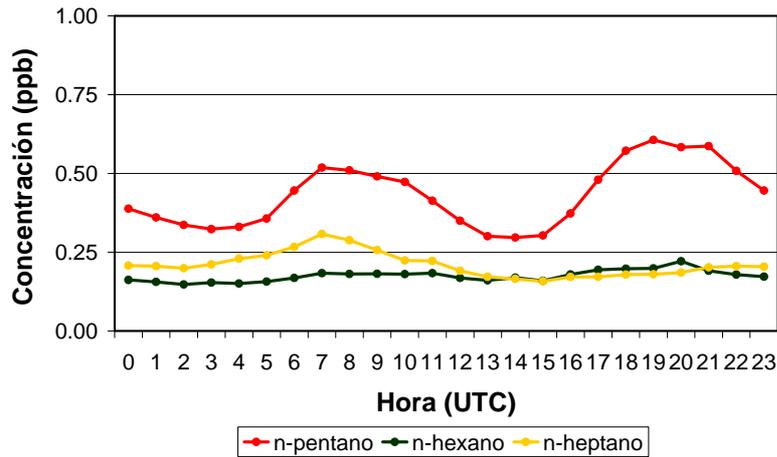


Figura 5.1. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos lineales (I), enero de 2006 – febrero de 2008

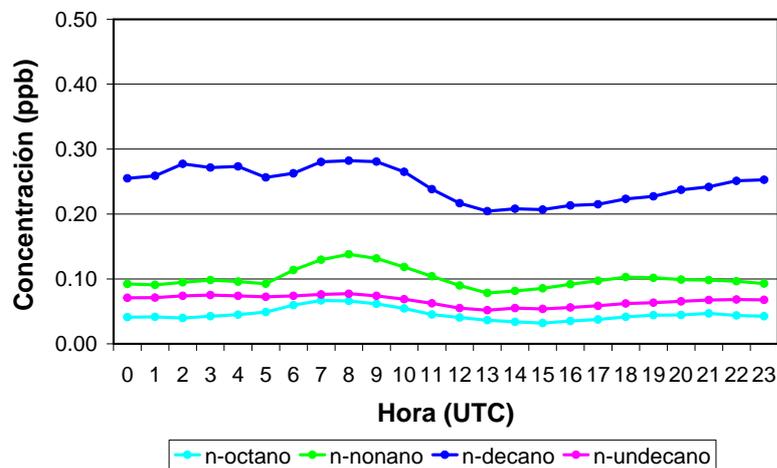


Figura 5.2. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos lineales (II), enero de 2006 – febrero de 2008

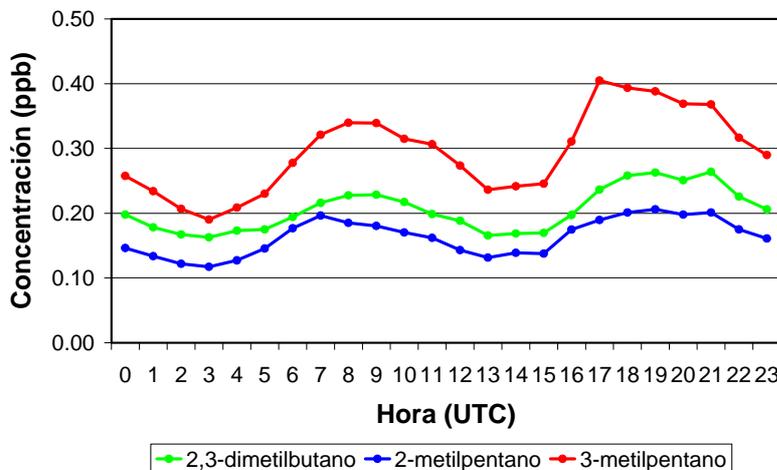


Figura 5.3. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 6 átomos de carbono, enero de 2006 – febrero de 2008

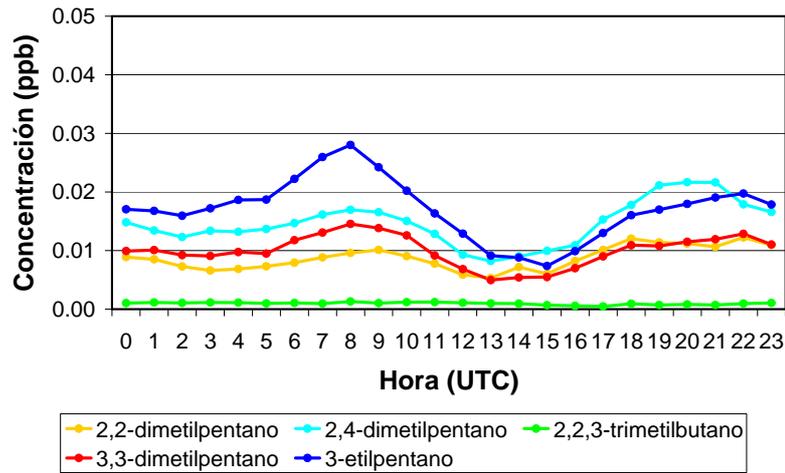


Figura 5.4. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 7 átomos de carbono (I), enero de 2006 – febrero de 2008

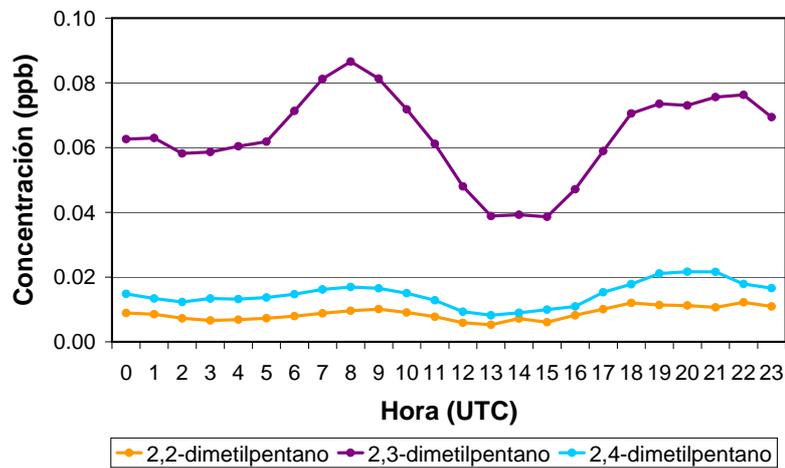


Figura 5.5. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 7 átomos de carbono (II), enero de 2006 – febrero de 2008

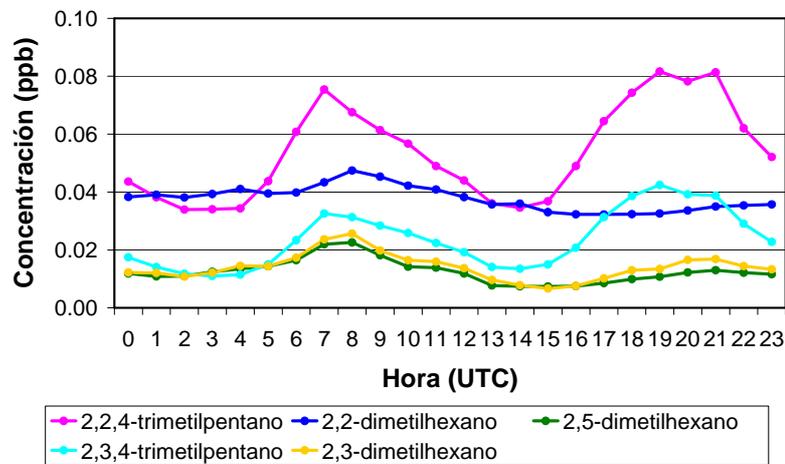


Figura 5.6. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 8 átomos de carbono (I), enero de 2006 – febrero de 2008

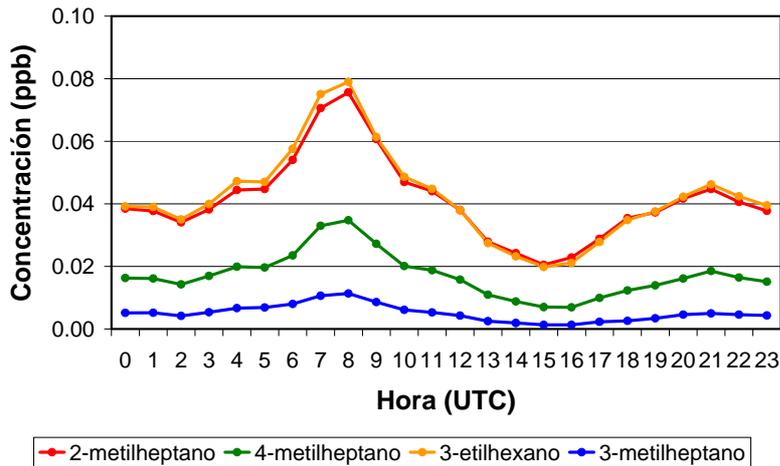


Figura 5.7. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 8 átomos de carbono (II), enero de 2006 – febrero de 2008

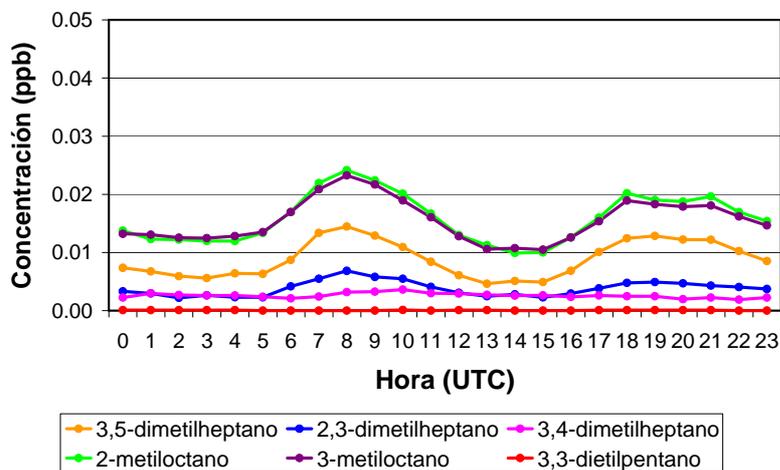


Figura 5.8. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 9 átomos de carbono, enero de 2006 – febrero de 2008

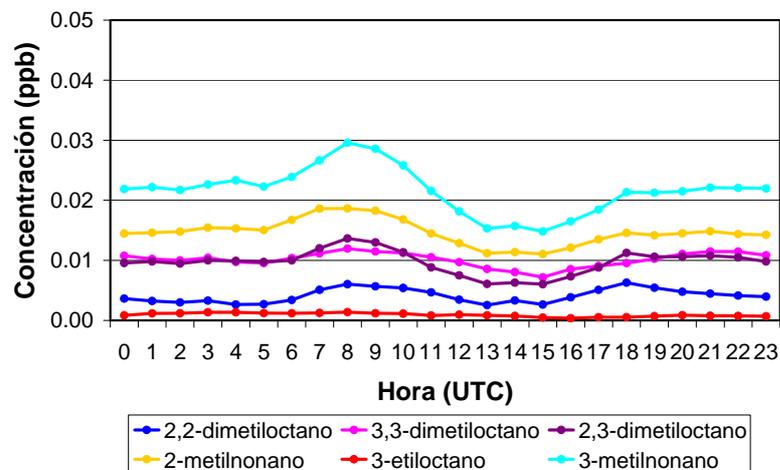


Figura 5.9. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alcanos ramificados de 10 átomos de carbono, enero de 2006 – febrero de 2008

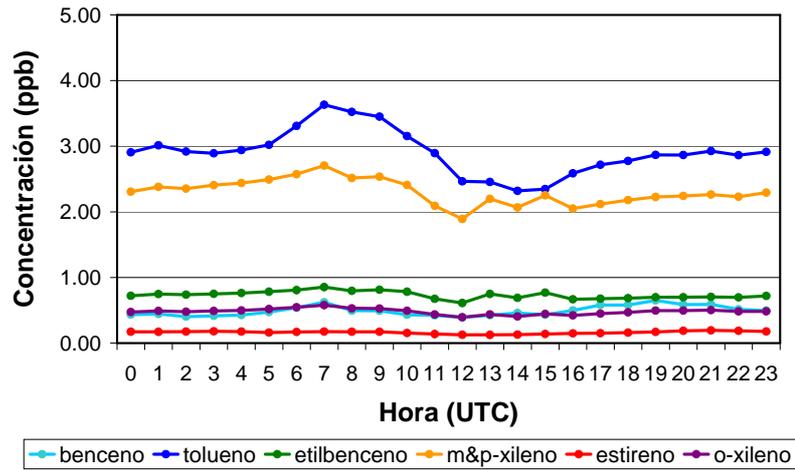


Figura 5.10. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los compuestos aromáticos de 6, 7 y 8 átomos de carbono, enero de 2006 – febrero de 2008

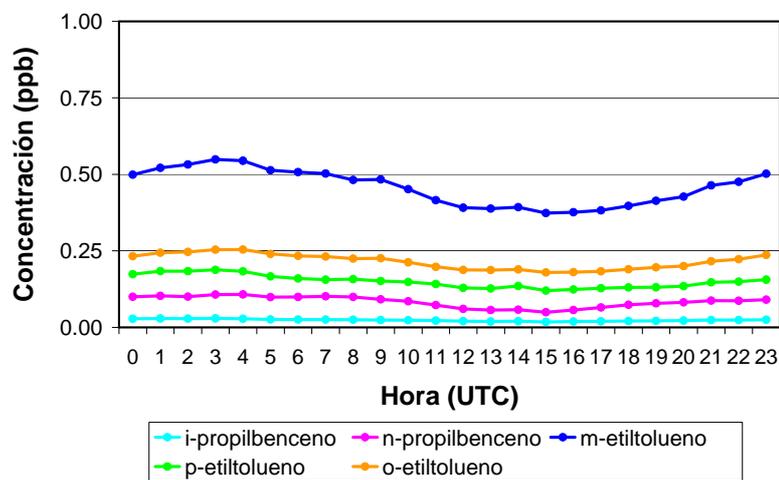


Figura 5.11. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los compuestos aromáticos de 9 átomos de carbono (I), enero de 2006 – febrero de 2008

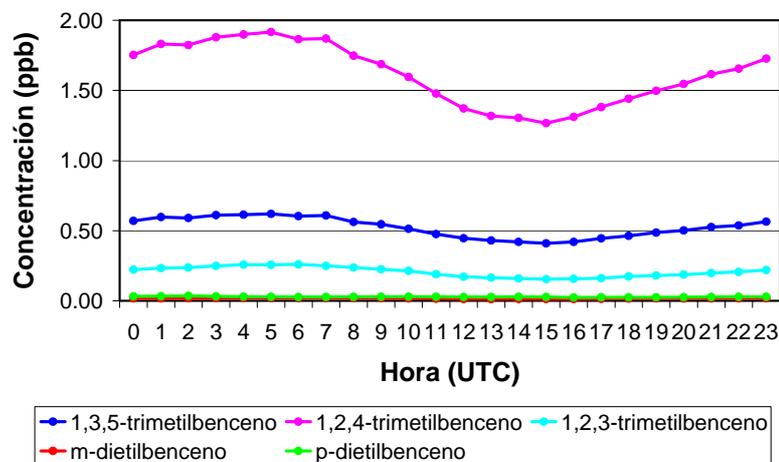


Figura 5.12. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los compuestos aromáticos de 9 y 10 átomos de carbono (II), enero de 2006 – febrero de 2008

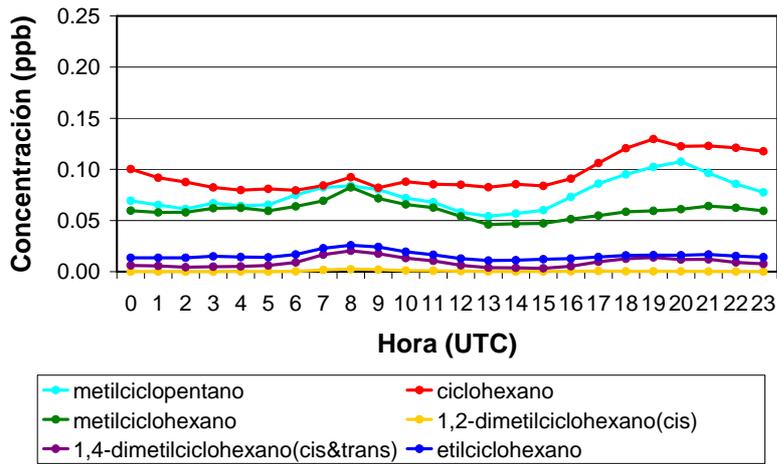


Figura 5.13. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los cicloalcanos, enero de 2006 – febrero de 2008

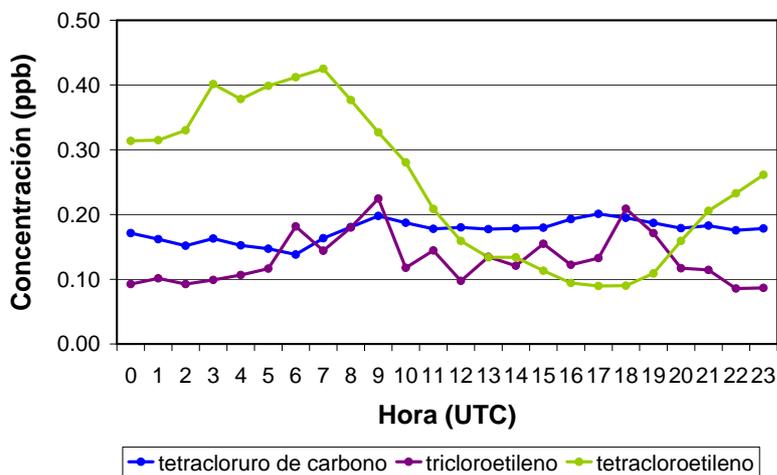


Figura 5.14. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los compuestos clorados, enero de 2006 – febrero de 2008

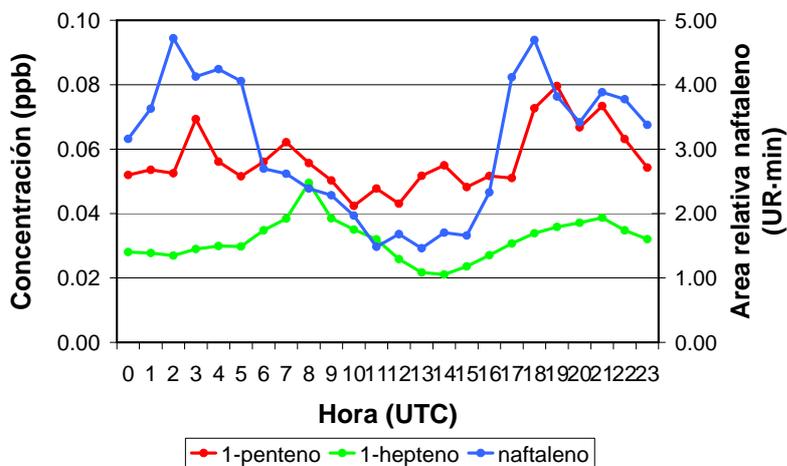


Figura 5.15. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los alquenos y naftaleno, enero de 2006 – febrero de 2008

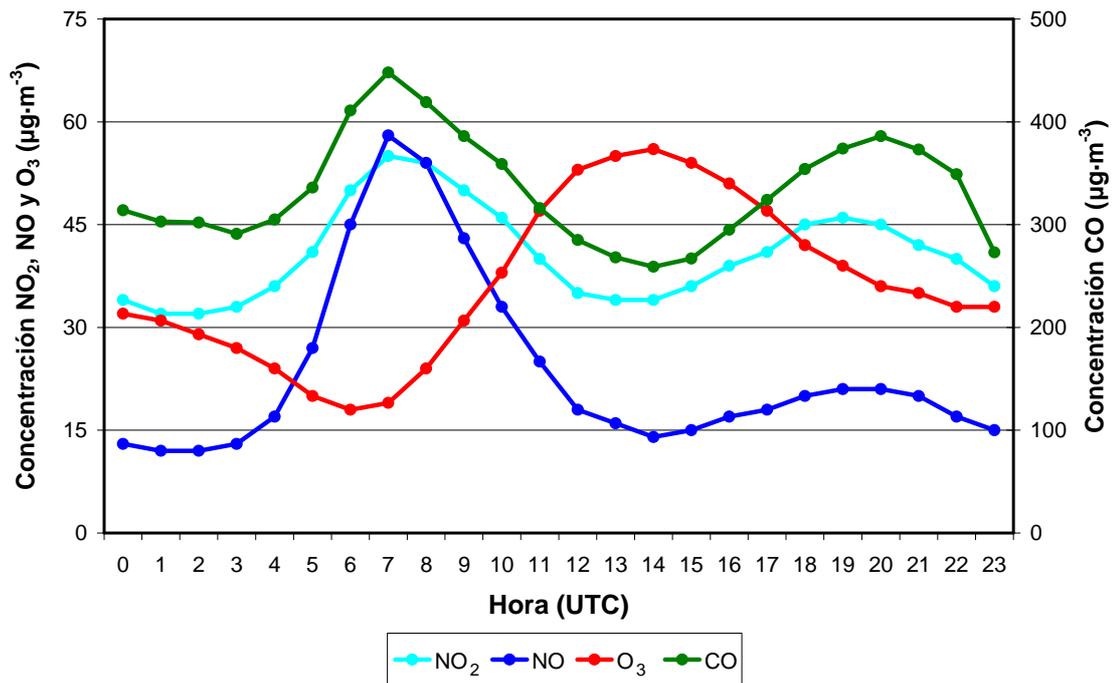


Figura 5.16. Evolución de las concentraciones promedio por horas de los contaminantes habituales, enero de 2007 – diciembre de 2007

5.2.3. PROMEDIOS MENSUALES

Se han calculado los valores promedio mensuales durante el periodo en el que se han realizado medidas en continuo, enero de 2006 - febrero de 2008, para observar la variación estacional de los compuestos medidos.

Normalmente, en las zonas urbanas, la concentración de COV es menor en los meses de verano, principalmente debido a que en invierno la altura de la capa de mezcla disminuye y los COV reaccionan más fácilmente con los radicales hidroxilo; ya que la concentración de estos últimos es mayor que en invierno (Brocco et al., 1997; Kuntasal et al., 2003).

Para algunos compuestos como 2-metilbutano, benceno, tolueno y xilenos, esta disminución no es tan notable lo que sugiere, como corroboran algunos autores (Borbon et al., 2002), que la evaporación de disolventes y combustibles puede ser una fuente importante de estos compuestos en los meses de verano. En las figuras 5.17, 5.18 y 5.19 se muestran los resultados obtenidos para algunos COV.

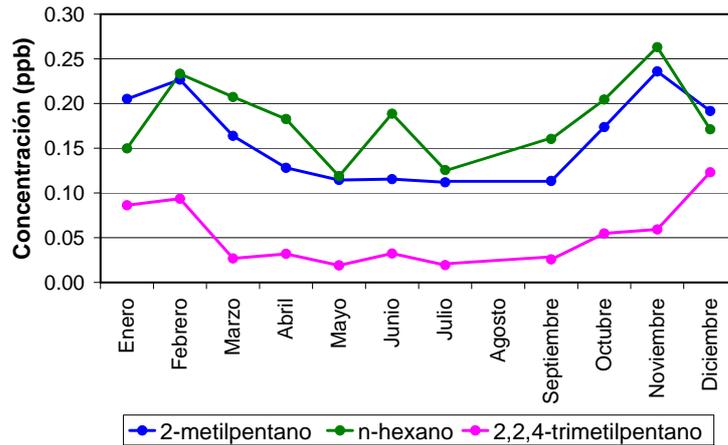


Figura 5.17. Concentración promedio mensual de 2-metilpentano, n-hexano y 2,2,4-trimetilpentano (enero de 2006-febrero de 2008)

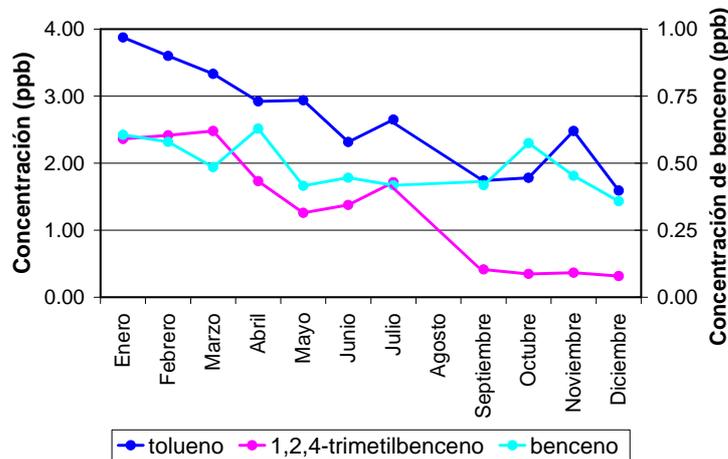


Figura 5.18. Concentración promedio mensual de benceno, tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno(enero de 2006-febrero de 2008).

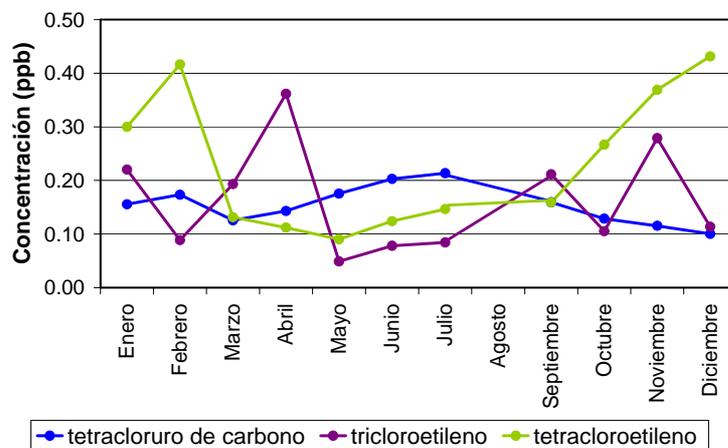


Figura 5.19. Concentración promedio mensual de tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetileno (enero de 2006-febrero de 2008).

Los alcanos mostrados en la figura 5.17, han presentado concentraciones más elevadas los meses de invierno (octubre-marzo) mientras que las concentraciones más bajas se registran en los meses de verano (abril-septiembre), aunque esta tendencia no es tan marcada para n-hexano, ya que en junio de 2007 se registraron concentraciones mayores a las habituales. La tendencia descrita es aceptada por otros autores (Oğuz et al., 2003) y también se ha observado para otros alcanos ligeros como 3-metilpentano y n-heptano.

En la figura 5.18 se aprecia que el benceno muestra una tendencia similar pero menos marcada que la descrita para los alcanos. Para tolueno, se aprecia una ligera disminución de la concentración en verano, excepto el mes de julio, ya que en el año 2007 durante dicho mes se registraron concentraciones de tolueno mayores a las habituales. Para 1,2,4-trimetilbenceno las concentraciones más bajas se presentan los meses de septiembre-diciembre. También se observa una ligera disminución de la concentración los meses abril-junio. Se ha observado esta última tendencia para otros compuestos aromáticos como etilbenceno, m&p-xileno, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno y 1,2,3-trimetilbenceno.

En la figura 5.19 se muestran las concentraciones promedio mensuales de los COV clorados medidos. Las concentraciones de tetracloruro de carbono se mantienen prácticamente constantes a lo largo de todo el año, presentando un ligero aumento los meses de verano; mientras que tricloroetileno no ha mostrado tendencia definida y el tetracloroetileno parece mostrar concentraciones menores los meses de verano.

5.2.4. DISTRIBUCIÓN DE LOS DATOS

- **Histogramas de frecuencias**

Para obtener histogramas de frecuencias se han tomado 10 intervalos en los que se encuentran el logaritmo de la concentración registrada para los 66 compuestos cuantificados, desde julio de 2007 hasta febrero de 2008. En la tabla 5.3 se muestra el número de datos total para cada compuesto (N) y el porcentaje de datos en cada intervalo, cerrado en el inicio.

Tabla 5.3. Número de datos por COV (N) y porcentaje por intervalo de concentración. Abreviaturas de los COV: tabla 3.2.

nº	COV	N	Porcentaje de datos en cada intervalo (%)								
			Intervalo logarítmico: log (Concentración)								
			<log (LD)	≥log(LD)	≥-1.5	≥-1.0	≥-0.5	≥0.0	≥0.5	≥1.0	≥1.5
			-	-1.5	-1.0	-0.5	0.0	0.5	1.0	1.5	-
Intervalo en unidades de concentración											
<LD	≥log(LD)	≥0.03	≥0.10	≥0.32	≥1.00	≥3.16	≥10.00	≥31.62	≥31.62		
-	0.03	0.10	0.32	1.00	3.16	10.00	31.62	-	-		
1	1pnte	3351	18	55	15	9	2	1	0	0	0
2	npnta	2628	0	0	3	42	49	6	0	0	0
3	23dmb	2634	9	0	7	69	15	0	0	0	0
4	2mpna	6600	0	7	31	52	10	0	0	0	0
5	3mpna	4014	0	6	20	45	26	3	0	0	0
6	nhexa	7288	0	6	31	53	9	1	0	0	0
7	22dmp	2509	46	51	2	1	0	0	0	0	0
8	mcpna	4715	2	31	44	21	2	0	0	0	0
9	24dmp	3820	33	59	7	1	0	0	0	0	0
10	223tmb	2572	91	9	0	0	0	0	0	0	0
11	benz	7296	0	0	7	42	42	8	1	0	0
12	33dmp	2633	77	18	4	0	0	0	0	0	0
13	ccl4	4713	0	1	19	72	7	1	0	0	0
14	cyhxa	4715	4	37	36	18	4	1	0	0	0
15	2mhxa	4692	1	4	19	54	21	1	0	0	0
16	23dmp	2596	31	9	37	22	1	0	0	0	0
17	3mhxa	3392	3	7	19	43	27	2	0	0	0
18	3epna	2634	32	53	14	1	0	0	0	0	0
19	tce	4601	18	37	19	16	7	2	0	0	0
20	1hpte	4557	52	13	30	4	0	0	0	0	0
21	224tmp	5661	5	52	27	14	1	0	0	0	0
22	nhep	7337	0	8	19	55	18	1	0	0	0
23	mcyhx	3955	4	31	47	18	0	0	0	0	0
24	22dmhxa	2633	2	62	25	10	0	0	0	0	0
25	25dmhxa	3955	44	46	9	0	0	0	0	0	0
26	234tmp	2632	27	51	19	3	0	0	0	0	0
27	tolu	7352	0	0	0	4	17	45	32	2	0
28	23dmhxa	2627	37	52	10	0	0	0	0	0	0
29	2mhhep	2633	11	48	31	9	0	0	0	0	0
30	4mhhep	2633	34	51	14	1	0	0	0	0	0
31	3ehxa	3953	23	18	33	19	5	2	0	0	0
32	3mhhep	2527	90	9	1	0	0	0	0	0	0
34	noct	5869	5	41	46	8	0	0	0	0	0
35	pce	4709	9	29	23	21	12	5	1	0	0
37	12dmcyhxa(c)	2187	96	4	0	0	0	0	0	0	0
38	ecyhxa	3372	60	28	11	0	0	0	0	0	0
39	35dmhep	2620	41	57	2	0	0	0	0	0	0
40	ebenz	7350	0	1	7	23	45	22	1	0	0
41	23dmhep	2631	66	34	0	0	0	0	0	0	0
42	m/pxy	7323	0	0	1	9	23	44	21	1	0
43	34dmhep	2542	87	12	2	0	0	0	0	0	0
44	2moct	2621	27	61	12	0	0	0	0	0	0
45	3moct	2632	20	73	7	0	0	0	0	0	0
46	styr	4129	10	13	29	29	19	0	0	0	0
47	33depna	2630	100	0	0	0	0	0	0	0	0
48	oxyl	7351	0	2	11	31	45	10	0	0	0
49	nnon	3304	0	20	38	40	2	0	0	0	0
50	ispbz	3371	26	54	15	5	0	0	0	0	0
51	22dmoct	2630	68	32	0	0	0	0	0	0	0
52	33dmoct	2631	35	61	4	0	0	0	0	0	0
53	npbz	2628	6	45	26	14	9	0	0	0	0

nº	COV	N	Porcentaje de datos en cada intervalo (%)								
			Intervalo logarítmico: log (Concentración)								
			<log (LD)	≥log(LD)	≥-1.5	≥-1.0	≥-0.5	≥0.0	≥0.5	≥1.0	≥1.5
				-	-	-	-	-	-	-	-
Intervalo en unidades de concentración											
<LD	≥log(LD)	≥0.03	≥0.10	≥0.32	≥1.00	≥3.16	≥10.00	≥31.62			
	-	-	-	-	-	-	-	-	≥31.62		
	0.03	0.10	0.32	1.00	3.16	10.00	31.62				
54	metol	4128	0	3	23	39	23	11	1	0	0
55	23dmoct	2631	42	56	2	0	0	0	0	0	0
56	petol	3334	5	19	34	28	14	0	0	0	0
57	135tmb	7349	3	3	22	23	31	17	1	0	0
58	2mnon	3370	24	67	9	0	0	0	0	0	0
59	3eoct	2628	100	0	0	0	0	0	0	0	0
60	3mnon	2630	50	30	20	0	0	0	0	0	0
61	oetol	4127	0	17	36	28	17	2	0	0	0
62	124tmb	7288	0	0	4	26	21	31	17	1	0
63	ndec	4128	0	3	24	48	24	2	0	0	0
64	123tmb	5895	16	0	28	34	21	1	0	0	0
65	mdeben	3292	50	33	15	2	0	0	0	0	0
66	pdeben	3370	50	22	22	5	0	0	0	0	0
67	nundc	3370	8	25	44	23	0	0	0	0	0
33 + 36	14dmcyhxa (c&t)	2530	51	45	4	0	0	0	0	0	0

Varios compuestos han mostrado su frecuencia máxima en el intervalo de concentración menor que el límite de detección. En general se trata de algunos alcanos ramificados, cicloalcanos de 8 átomos de carbono, m-dietilbenceno, p-dietilbenceno y 1-hepteno. En la figura 5.20 se muestra el histograma de frecuencias para los compuestos que presentan más del 75% de las concentraciones menores que el límite de detección.

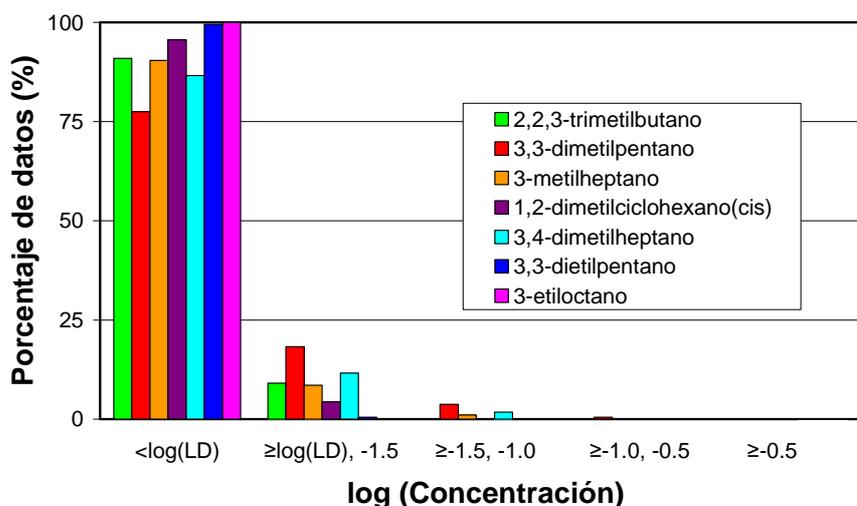


Figura 5.20. Histograma de frecuencias para los compuestos que presentan más de un 75% de los datos por debajo de su límite de detección

Otro grupo contiene compuestos que han presentado su máximo de frecuencia en el intervalo logarítmico $[\log(\text{LD}), -1.5]$ o $[\text{LD}, 0.03]$ ppb, entre los que se encuentran los compuestos representados en la figura 5.21, además de un gran número de alcanos ramificados, 1-penteno y ciclohexano.

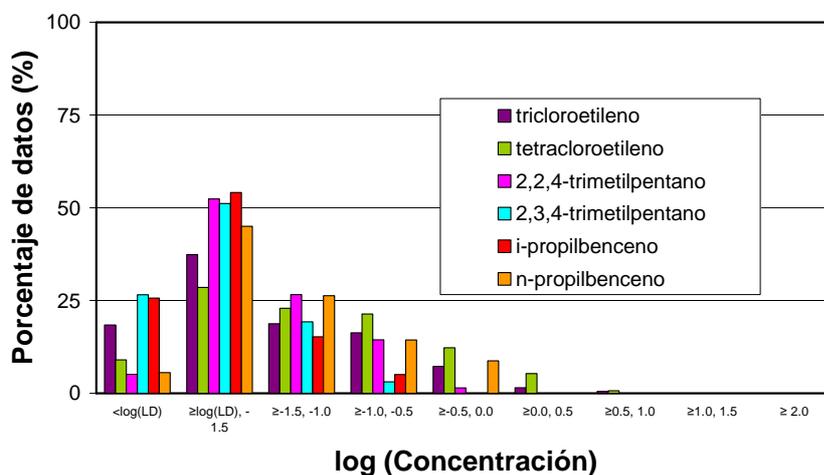


Figura 5.21. Histograma de frecuencias para algunos compuestos que presentan el máximo de frecuencia en el intervalo $\log(C) \geq -2, -1.5$

En las figuras 5.22 y 5.23 se muestran los histogramas de frecuencias de algunos compuestos que presentan sus máximos de frecuencias en los intervalos logarítmicos $[-1.5, -1.0]$ y $[-1.0, -0.5]$ o $[0.03, 0.10]$ ppb y $[0.10, 0.32]$ ppb. En la figura 5.22 se han representado algunos cicloalcanos, n-octano y n-undecano (los hidrocarburos lineales menos abundantes) y estireno.

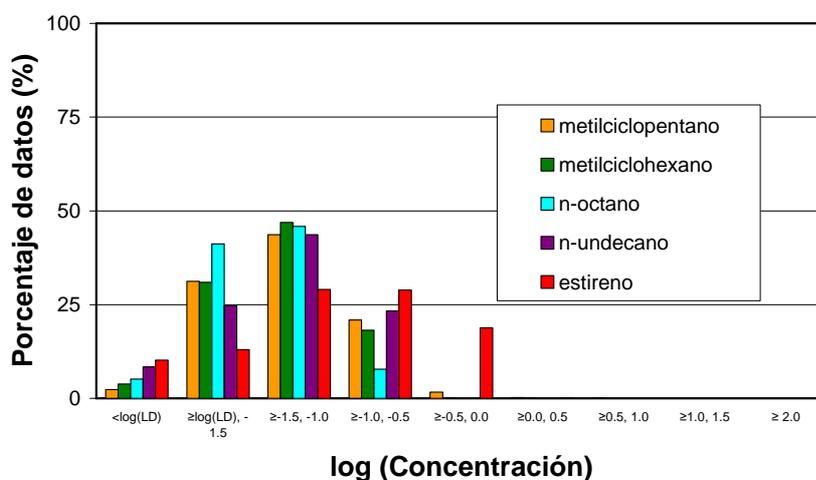


Figura 5.22. Histograma de frecuencias para algunos de los compuestos que presentan el máximo de frecuencia en el intervalo $\log(C) \geq -1.5, -1.0$

En la figura 5.23 se han representado tetracloruro de carbono, n-hexano, n-heptano, n-nonano y n-decano (los alcanos lineales más abundantes) y 1,2,3-trimetilbenceno.

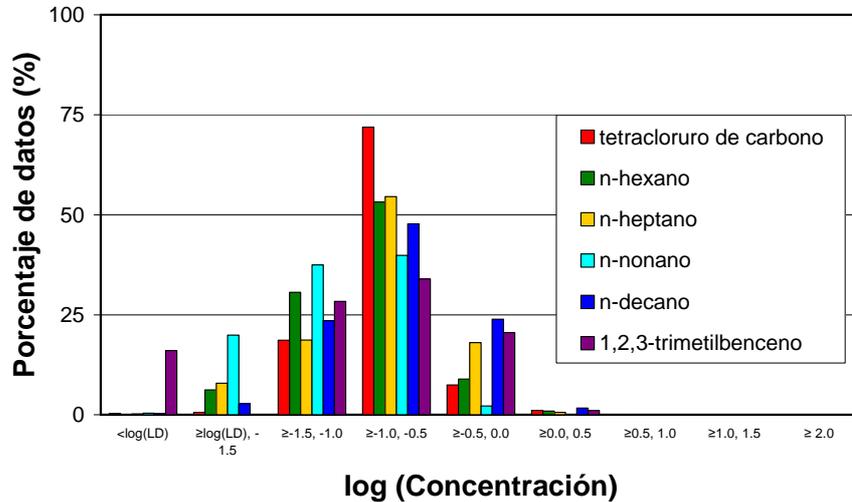


Figura 5.23. Histograma de frecuencias para algunos de los compuestos que presentan el máximo de frecuencia en el intervalo $\log(C) \geq -1.0, -0.5$

Por último, en las figuras 5.24 y 5.25 se han presentado los histogramas de frecuencias para los compuestos restantes. A excepción de n-pentano, el hidrocarburo lineal más abundante en el rango de volatilidades medido, todos los compuestos son aromáticos y suelen estar presentes en concentraciones elevadas en aire ambiente urbano.

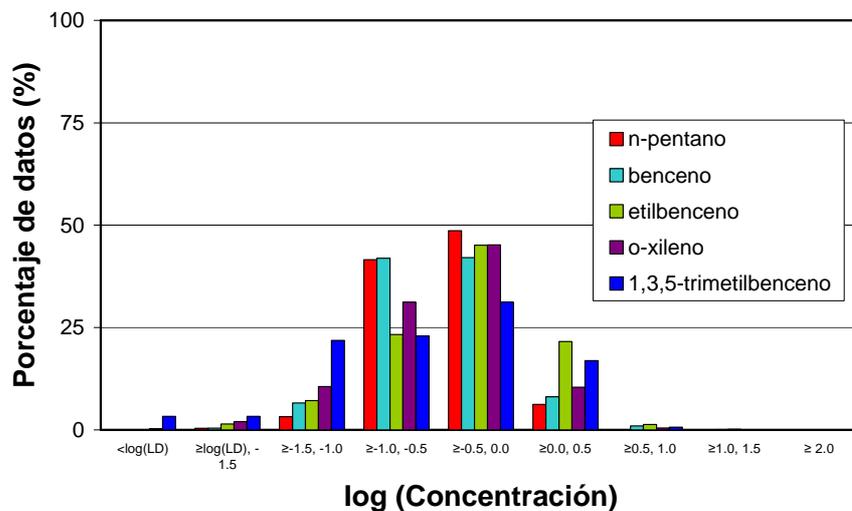


Figura 5.24. Histograma de frecuencias para algunos de los compuestos que presentan el máximo de frecuencia en el intervalo $\log(C) \geq -0.5, 0.0$

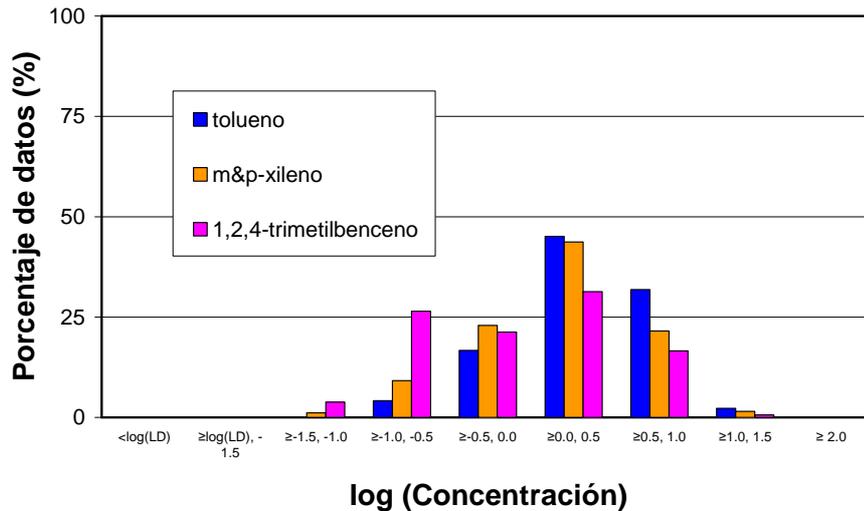


Figura 5.25. Histograma de frecuencias para algunos de los compuestos que presentan el máximo de frecuencia en el intervalo $\log(C) \geq 0.0, 0.5$

▪ Diagramas de caja

En la figura 5.26 se presenta un diagrama de caja obtenido con el paquete estadístico SPSS 16.0. Se han hallado cinco estadísticos descriptivos: mínimo, percentil 25, mediana, percentil 75 y valores extremos u *outliers*. Estos últimos son aquellos valores mayores al percentil 75 más 1.5 veces la longitud de la caja o diferencia entre el percentil 75 y el percentil 25.

Ninguno de los valores extremos es inferior al percentil 25 menos 1.5 veces la longitud de la caja; ya que se trataría de valores negativos imposibles para datos de concentración. Este tipo de diagramas resulta útil para observar el tipo de distribución de la serie de datos.

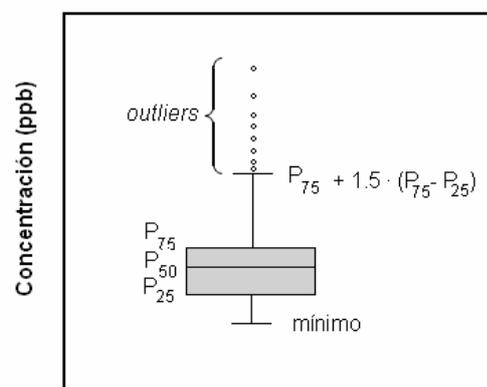


Figura 5.26. Diagrama de caja genérico

En la figura 5.27 se muestran los diagramas de caja de n-pentano y 3-metilpentano, dos de los alcanos más abundantes con una concentración promedio de 0.43 y 0.29 ppb respectivamente para el periodo de medidas. Se han ajustado las escalas a los resultados. A pesar de que la concentración promedio de n-pentano es mayor que la de 3-metilpentano; durante los episodios registrados son bastante mayores las concentraciones de este último compuesto.

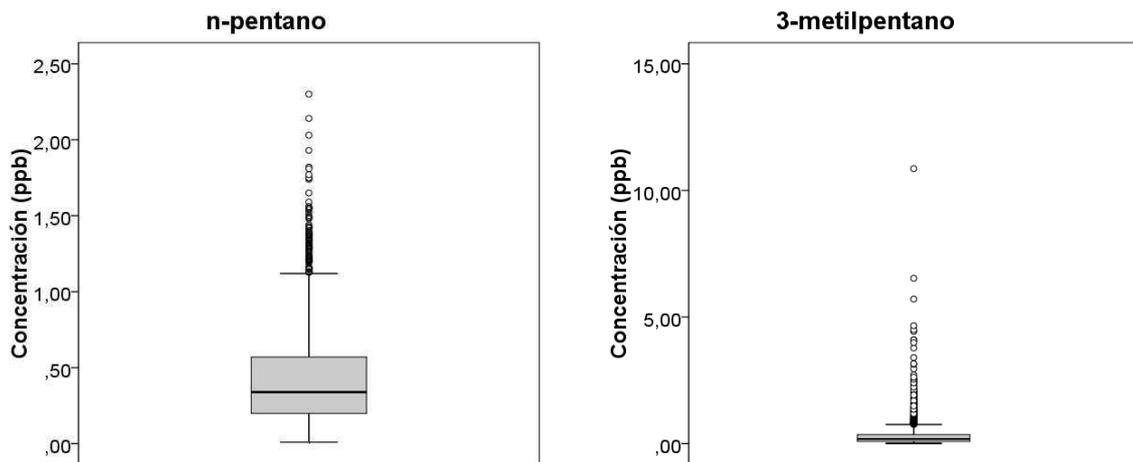


Figura 5.27. Diagramas de caja para n-pentano y 3-metilpentano

Los compuestos clorados muestran una distribución similar (figuras 5.28 y 5.29), las concentraciones máximas registradas para tricloroetileno y tetracloroetileno son similares, mientras que para el tetracloruro de carbono son algo menores.

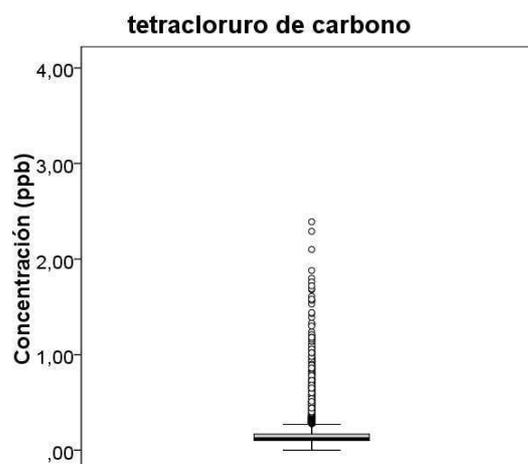


Figura 5.28. Diagrama de caja para tetracloruro de carbono

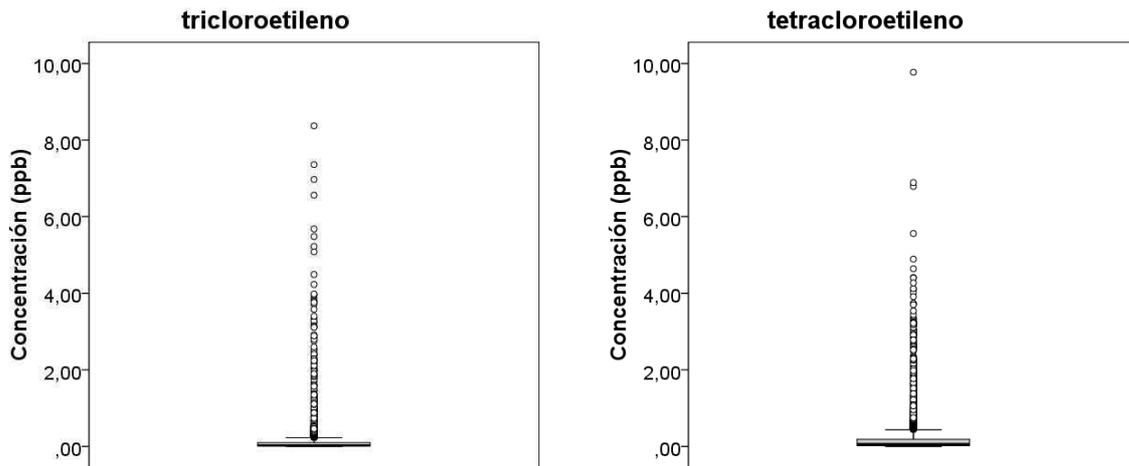


Figura 5.29. Diagramas de caja para tricloroetileno y tetracloroetileno

En la figura 5.30 se muestran los diagramas de caja para algunos cicloalcanos que, aunque muestran concentraciones promedio en torno a 0.10 ppb, los picos de concentración durante los episodios, probablemente de origen industrial, pueden llegar a ser de varias ppb.

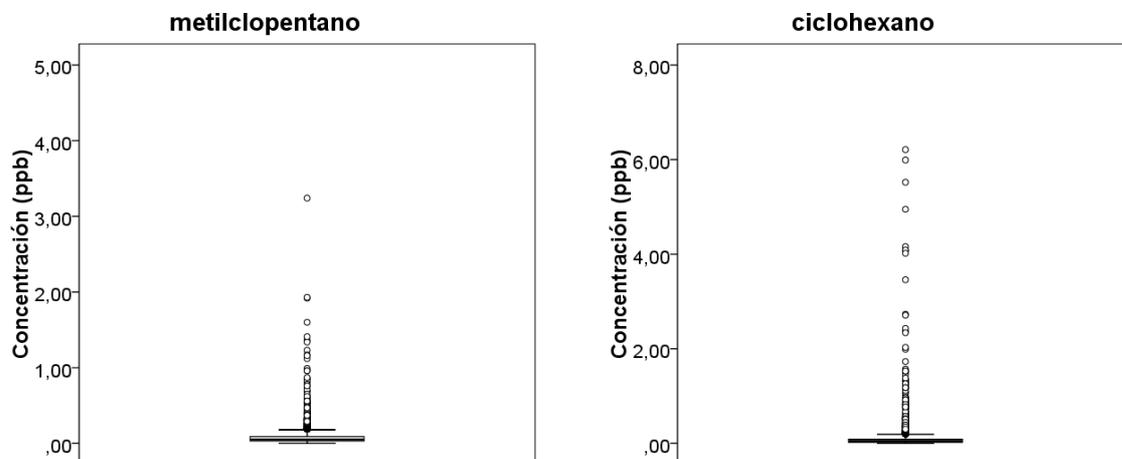


Figura 5.30. Diagramas de caja para metilciclopentano y ciclohexano

La figura 5.31 muestra los diagramas de caja de los compuestos aromáticos entre 6 y 8 átomos de carbono. La distribución de datos de concentración observada para todos ellos es similar, muestran valores de fondo elevados y concentraciones más altas en aquellos periodos en los que se registran episodios.

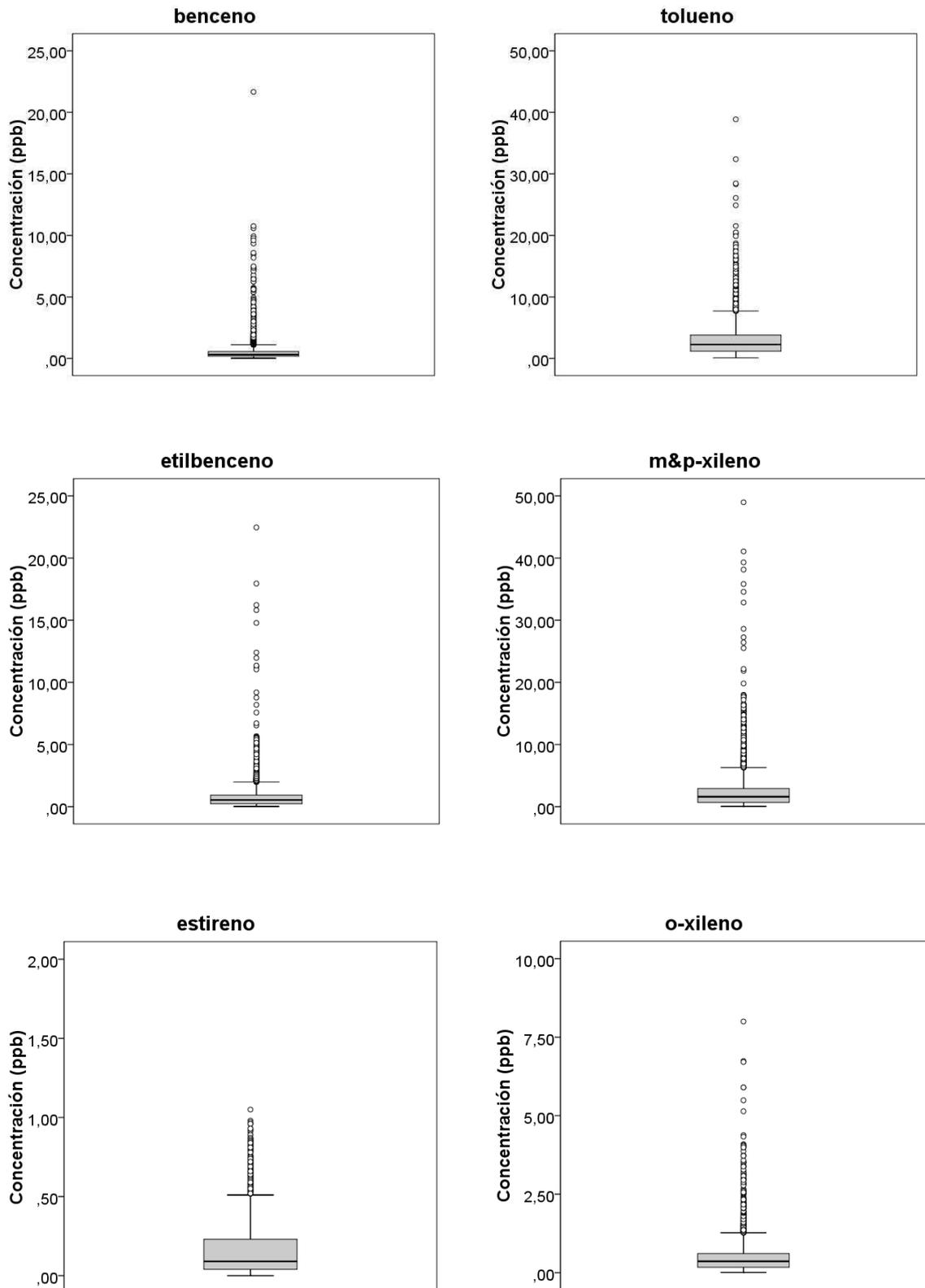


Figura 5.31. Diagramas de caja para algunos compuestos aromáticos

5.2.5. COMPARACIÓN CON DATOS HISTÓRICOS DE LA ETSI DE BILBAO

A continuación se comparan los promedios anuales obtenidos en el exterior de la ETSI de Bilbao mediante el GC-FID, desde 1998 hasta 2001, con los obtenidos mediante GC-MS desde 2006 hasta 2008; para poder observar variaciones de concentraciones interanuales.

Los periodos promediados no coinciden exactamente para ambos equipos de medida. Para el GC-FID se han calculado promedios anuales. Para el GC-MS se ha calculado el promedio correspondiente a todo el periodo de medidas desde enero de 2006 hasta febrero de 2008; ya que la cobertura de datos para los años 2006, 2007 y 2008 no es completa (ver tabla 5.1).

En general, según se observa en la figura 5.32, la concentración de los compuestos con tiempos de retención entre 1-penteno y n-octano tiende a descender ligeramente y se encuentran en su rango habitual de concentración en el aire ambiente urbano. La excepción es el tolueno, para el que se han registrado concentraciones algo mayores en el periodo 2006-2008 respecto a los años anteriores. No obstante, no se observa tendencia alguna para este compuesto, la concentración es algo menor durante el año 1999 respecto a 1998, vuelve a aumentar en 2000 para volver a disminuir en 2001. Esta tendencia se repite para otros compuestos aromáticos: etilbenceno, o-xileno, m&p-xileno, m-etiltolueno, 1,3,5-trimetilbenceno y 1,2,4-trimetilbenceno. El aumento de la concentración de estos compuestos puede deberse a las altas concentraciones durante los meses de enero-abril de 2006 (figura 5.18).

Debido a la aplicación de la Directiva 98/70/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 1998 relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo, transpuesta mediante el Real Decreto 403/2000, que limita el contenido de benceno en las gasolinas, su concentración ha disminuido prácticamente a la mitad desde 1998 hasta la actualidad. En un gran número de núcleos urbanos del Reino Unido en los que se han llevado a cabo medidas durante periodos prolongados (1993-2004), también se ha observado una notable disminución de la concentración de benceno (Dollard et al., 2007).

Para el resto de compuestos que muestran tiempos de retención mayores al tetracloroetileno, excepto los compuestos aromáticos indicados, las concentraciones promedio medidas mediante el GC-MS son similares a los promedios anuales medidos mediante GC-FID en años anteriores.

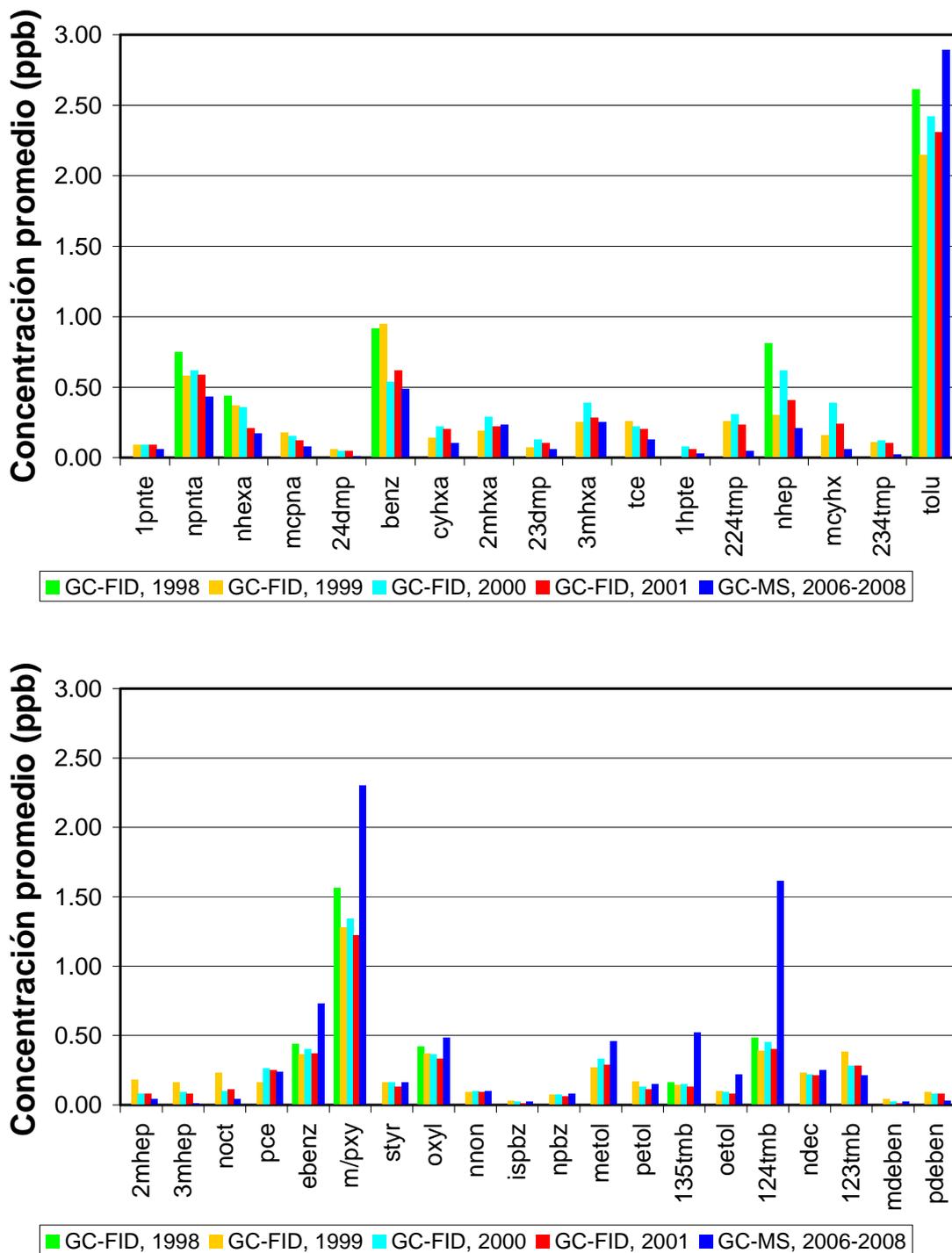


Figura 5.32. Concentraciones promedio medidas mediante GC-FID (1998, 1999, 2000 y 2001) y GC-MS (2006-2008) en la ETSI de Bilbao (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

5.3. CORRELACIONES ENTRE CONCENTRACIONES DE COV EN AIRE EXTERIOR

Las concentraciones de COV correlacionadas permiten la identificación de fuentes de emisión comunes para algunos compuestos. Para ello, se han calculado las matrices de correlación por grupos de compuestos cuyas concentraciones están correlacionadas y se ha llevado a cabo el análisis de componentes principales.

5.3.1. MATRICES DE CORRELACIÓN

Se ha calculado el coeficiente de correlación de Pearson (R), para los COV determinados desde octubre de 2007 hasta febrero de 2008, cuando la cobertura total de datos es cercana al 70% y se registra la señal en modo SIR de 68 picos cromatográficos.

La matriz de correlación contiene 67 variables (66 COV cuantificados y naftaleno) lo que supondría analizar un total de 2211 coeficientes de correlación. Por este motivo, se presentan partes de la matriz de correlación completa, por grupos de compuestos cuyas concentraciones están correlacionadas. En la tabla III.3a del anexo III se muestra la matriz de correlación completa.

Solamente el 0.8% de los coeficientes de correlación obtenidos son negativos y se encuentran en el intervalo $[-0.064, -0.006]$, por lo que, aunque la correlación sea negativa, ésta es insignificante. Tetracloruro de carbono y naftaleno son compuestos que muestran coeficientes de correlación de negativos. El primero, presenta baja variabilidad (su uso está actualmente prohibido) y el origen del segundo parece coincidir, de entre todos los COV medidos, sólo con benceno.

La mayor parte de los coeficientes de correlación son positivos, con valores que en muchos casos indican una alta correlación entre sus concentraciones. A continuación se presentan grupos de compuestos cuyas concentraciones están

correlacionadas, tomando como punto de partida los compuestos agrupados en el estudio para COV entre C_2 y C_{10} medidos con GC-FID (Navazo et al., 2003b). Todas las correlaciones son significativas al nivel 0.01 o a un nivel de confianza del 99%. Es decir, la probabilidad de que los coeficientes de correlación obtenidos sean debidos al azar es del 1% (Hubbard y Bayarri, 2003).

▪ **GRUPO I: compuestos aromáticos**

tolueno	m-etiltolueno
etilbenceno	p-etiltolueno
m&p-xileno	o-etiltolueno
estireno	1,3,5-trimetilbenceno
o-xileno	1,2,4-trimetilbenceno
i-propilbenceno	1,2,3-trimetilbenceno
n-propilbenceno	m-dietilbenceno
	p-dietilbenceno

En la tabla 5.4 se presentan los coeficientes de correlación para los compuestos aromáticos incluidos en este grupo. El único compuesto monoaromático no incluido es el benceno, los coeficientes de correlación que se han obtenido son menores que para el resto de COV monoaromáticos, de entre 0.379 y 0.534. Como ejemplo se muestra el diagrama de dispersión de puntos de tolueno frente a benceno (figura 5.33), cuyas concentraciones están correlacionadas con $R=0.492$.

Como se verá en el apartado 5.6.2, benceno y tolueno tienen el tráfico como fuente en común; pero existen fuentes industriales de benceno y el uso de disolventes puede dar lugar a tolueno (Derwent et al., 2000, Barletta et al., 2005; Tang et al., 2008). No obstante, las concentraciones de tolueno están correlacionadas con las de etilbenceno y xilenos ($R>0.869$), con las de estireno ($R = 0.762$) y con las de los compuestos aromáticos de más de 8 átomos de carbono con un coeficiente de correlación de alrededor de 0.750.

Tabla 5.4. Matriz de correlación de los compuestos aromáticos incluidos en el grupo I. 2162<N<2166. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

	tolu	ebenz	m/pxy	styr	oxyl	ispbz	npbz	metol	petol	135tmb	oetol	124tmb	123tmb	mdeben
ebenz	0.872													
m/pxy	0.869	0.997												
styr	0.762	0.835	0.827											
oxyl	0.874	0.972	0.977	0.811										
ispbz	0.783	0.871	0.873	0.766	0.899									
npbz	0.775	0.899	0.901	0.790	0.913	0.936								
metol	0.758	0.892	0.893	0.783	0.901	0.920	0.989							
petol	0.757	0.890	0.890	0.785	0.896	0.915	0.982	0.986						
135tmb	0.741	0.881	0.881	0.784	0.884	0.909	0.981	0.991	0.988					
oetol	0.772	0.896	0.897	0.791	0.908	0.928	0.988	0.992	0.989	0.988				
124tmb	0.733	0.877	0.877	0.778	0.880	0.901	0.979	0.993	0.987	0.994	0.990			
123tmb	0.726	0.867	0.864	0.785	0.867	0.889	0.960	0.974	0.967	0.977	0.974	0.984		
mdeben	0.736	0.837	0.836	0.750	0.854	0.842	0.900	0.896	0.889	0.886	0.904	0.892	0.911	
pdeben	0.748	0.835	0.827	0.749	0.845	0.841	0.856	0.857	0.856	0.852	0.869	0.856	0.879	0.843

Compuestos y coeficientes de correlación coloreados según su fórmula molecular: **C₈H₁₀**, **C₉H₁₂** y **C₁₀H₁₄**

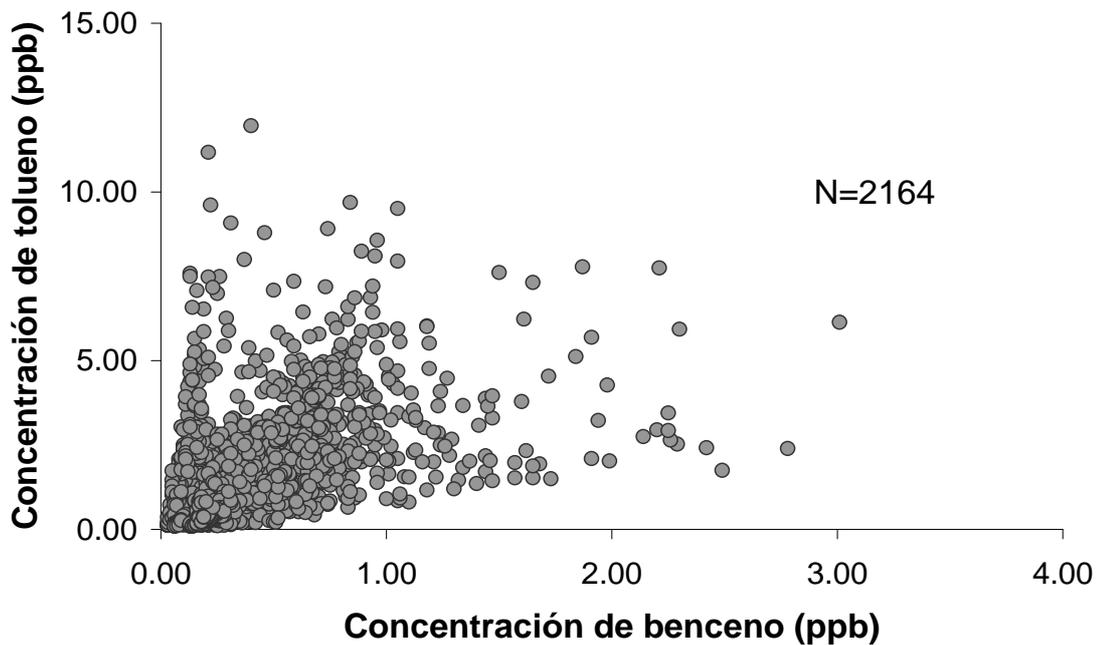


Figura 5.33. Diagrama de dispersión de puntos de tolueno frente a benceno. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.492$

En la tabla 5.4 se observa que las concentraciones de los compuestos aromáticos con estructura molecular similar son las que mejor están correlacionadas. Para los compuestos con fórmula molecular C_8H_{10} , etilbenceno, m&p-xileno y o-xileno se obtienen coeficientes mayores a 0.972 (figuras 5.34 y 5.35); i-propilbenceno, n-propilbenceno, m-etiltolueno, p-etiltolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, o-etiltolueno, 1,2,4-trimetilbenceno y 1,2,3-trimetilbenceno, C_9H_{12} , muestran coeficientes de correlación mayores a 0.889 (ejemplos de las figuras 5.36 y 5.37) y la pareja m-dietilbenceno y p-dietilbenceno, $C_{10}H_{14}$, con un coeficiente de correlación de 0.843.

Las concentraciones de estireno, C_8H_8 , muestran buena correlación con el resto de COV aromáticos, con coeficientes de correlación del alrededor de 0.8. Las concentraciones de los COV aromáticos de 9 y 10 átomos de carbono están correlacionadas entre sí ($R>0.841$) y en menor grado con los COV aromáticos de fórmula molecular C_8H_{10} ($R>0.827$).

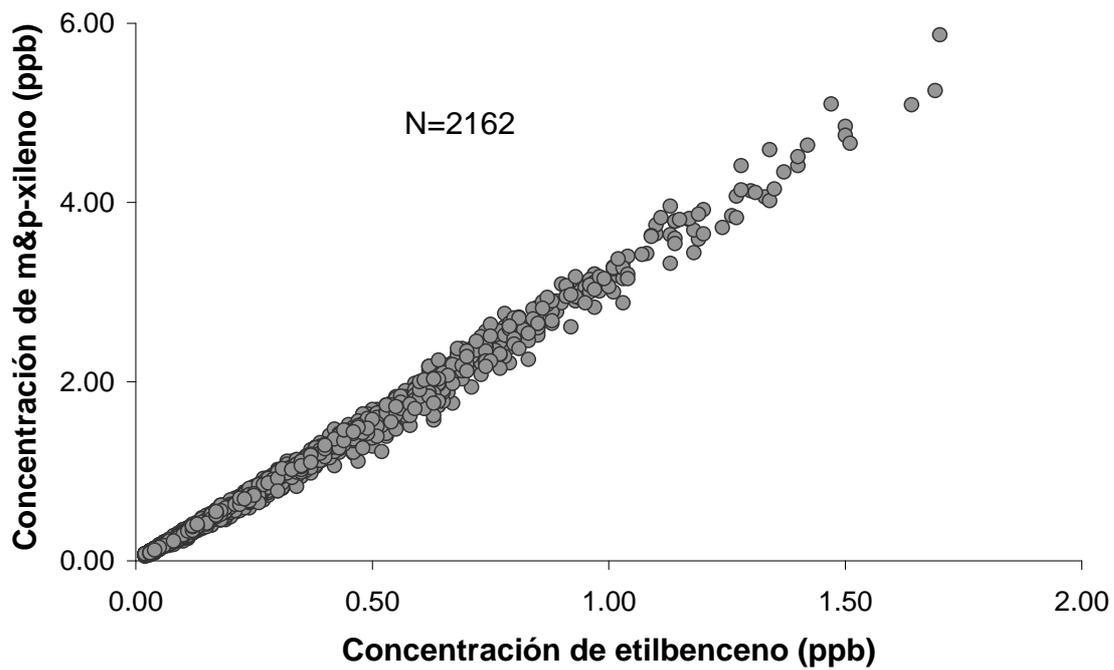


Figura 5.34. Diagrama de dispersión de puntos de m&p-xileno frente a etilbenceno. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.997$

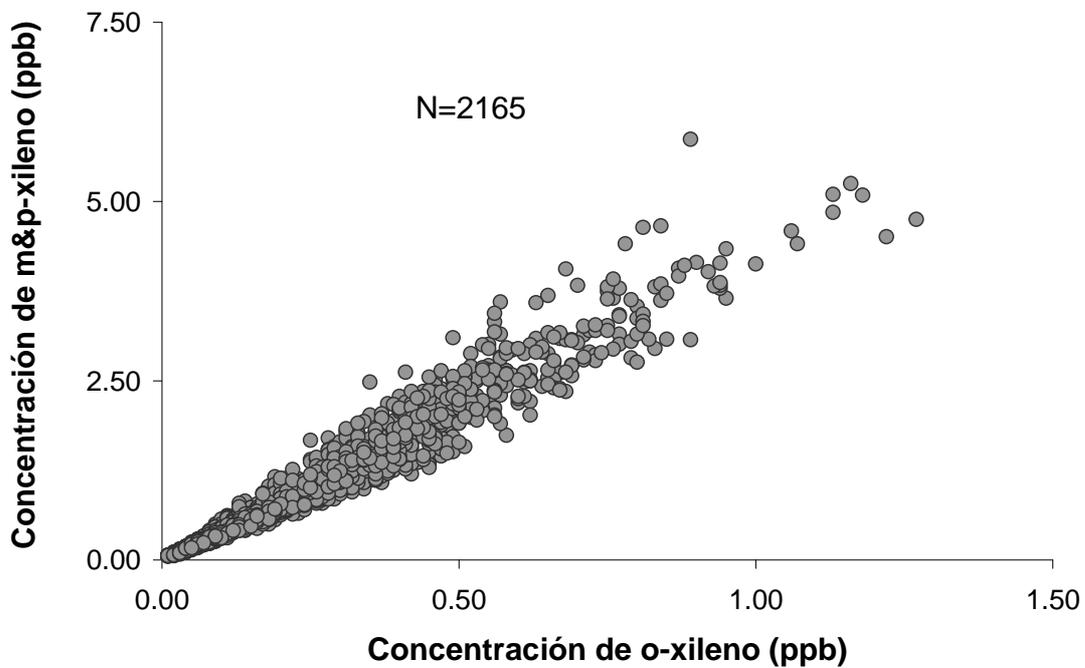


Figura 5.35. Diagrama de dispersión de puntos de m&p-xileno frente a o-xileno. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.977$

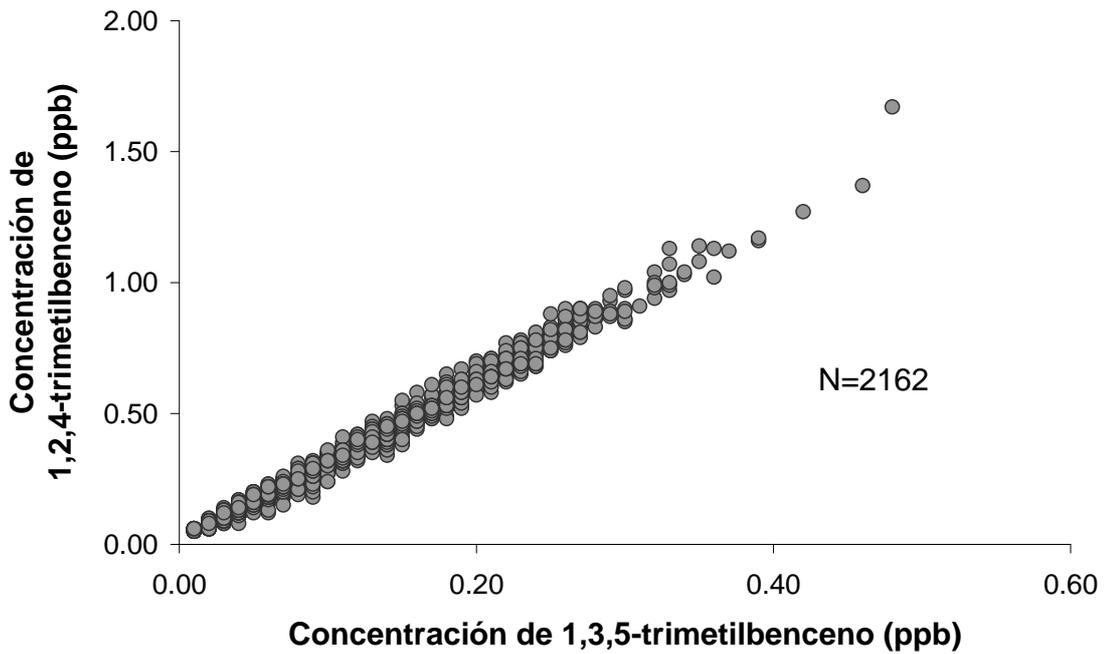


Figura 5.36. Diagrama de dispersión de puntos de 1,2,4-trimetilbenceno frente a 1,3,5-trimetilbenceno. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.994$

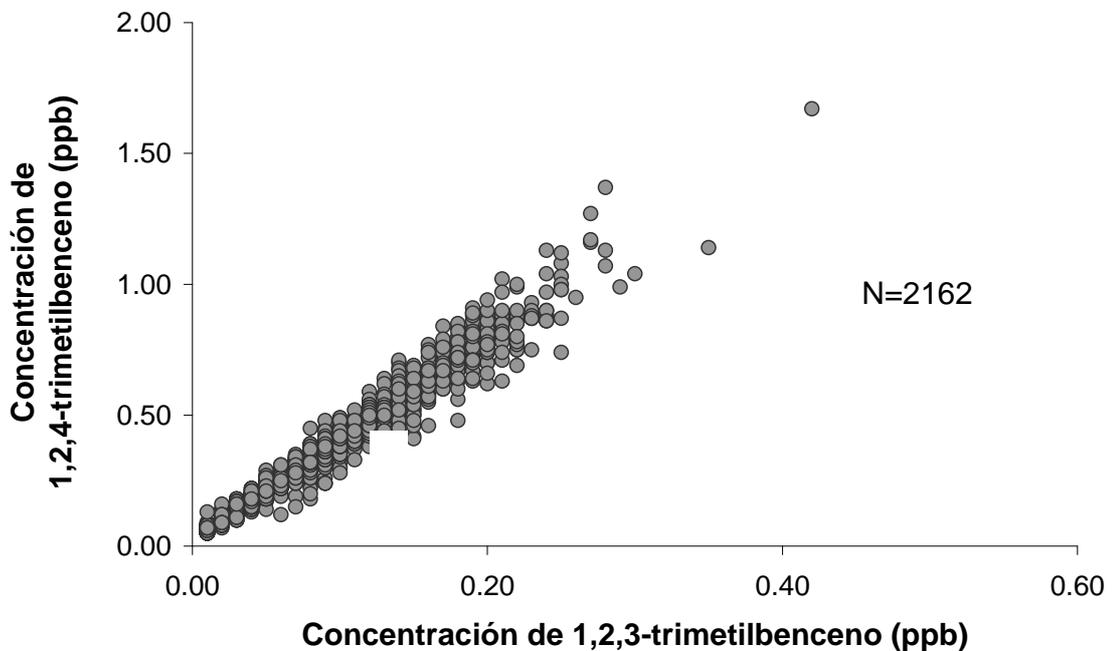


Figura 5.37. Diagrama de dispersión de puntos de 1,2,4-trimetilbenceno frente a 1,2,3-trimetilbenceno. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.984$

- **GRUPO II: alquenos, alcanos de 5 átomos de carbono y derivados de los mismos y 2,3-dimetilbutano**

1-penteno
1-hepteno
n-pentano
2,3-dimetilbutano
2,3,4-trimetilpentano
2,2,4-trimetilpentano

Se presentan los coeficientes de correlación para este grupo en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Matriz de correlación de los alquenos y alcanos incluidos en el grupo II. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

2130<N<2167	1pnte	npna	23dmb	1hpte	224tmp
n-pentano	0.890				
2,3-dimetilbutano	0.809	0.845			
1-hepteno	0.826	0.861	0.782		
2,2,4-trimetilpentano	0.857	0.880	0.804	0.868	
2,3,4-trimetilpentano	0.868	0.860	0.803	0.907	0.967

La correlación de las concentraciones de este grupo de compuestos es buena, entre 0.782 y 0.967. A modo de ejemplo se muestra el diagrama de dispersión de puntos de la pareja de compuestos 2,2,4-trimetilpentano y 2,3,4-trimetilpentano, en la figura 5.38.

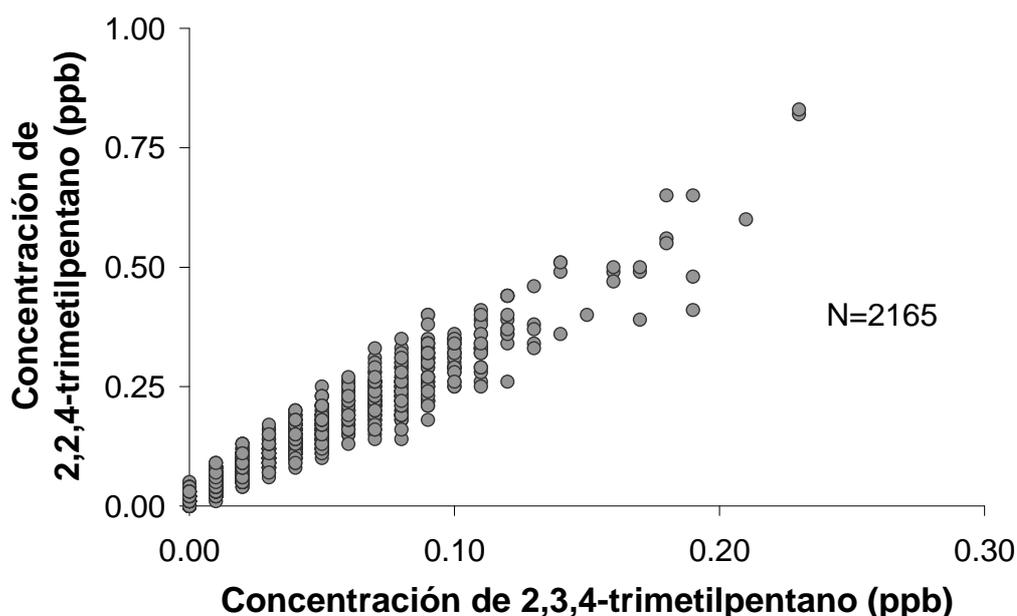


Figura 5.38. Diagrama de dispersión de puntos de 2,3,4-trimetilpentano frente a 2,2,4-trimetilpentano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), R=0.967

▪ **GRUPO III: alcanos y cicloalcanos de 6 átomos de carbono**

n-hexano 2-metilpentano 3-metilpentano metilciclopentano

Se presentan los coeficientes de correlación para este grupo en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Matriz de correlación de los alcanos y cicloalcanos incluidos en el grupo III

N=2167	2-metilpentano	3-metilpentano	n-hexano
3-metilpentano	0.933		
n-hexano	0.835	0.921	
metilciclopentano	0.929	0.906	0.846

La correlación de las concentraciones de este grupo de compuestos es buena, entre 0.846 y 0.933. Además, la correlación con las concentraciones de 2,3-dimetilbutano ($R > 0.626$), un compuesto de 6 átomos de carbono, también es buena, aunque no con el resto de compuestos del grupo II, con los que están correlacionadas en menor medida ($R > 0.314$). En la figura 5.39 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de dispersión de puntos de 2-metilpentano frente al 3-metilpentano.

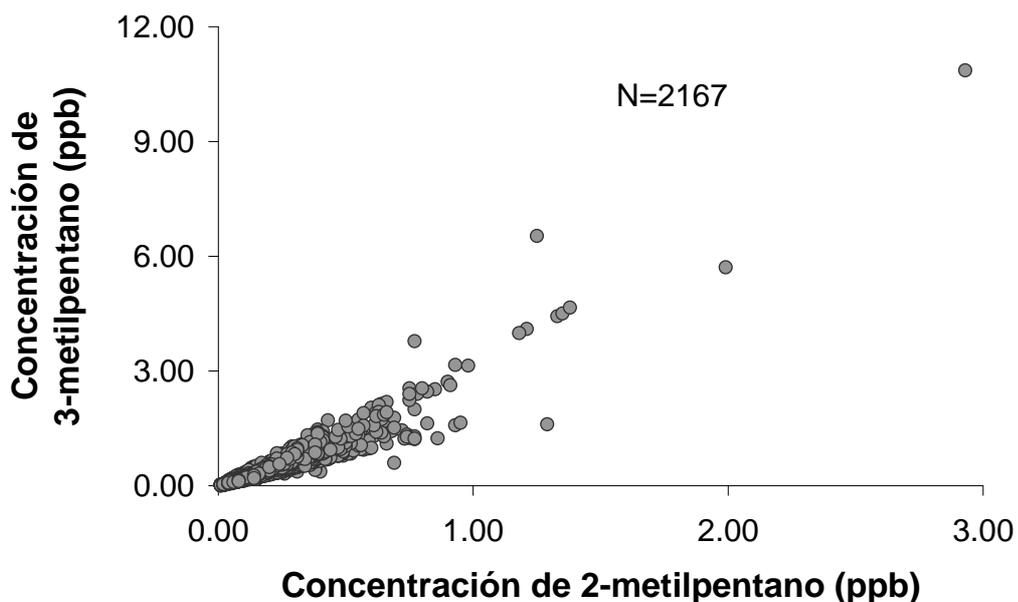


Figura 5.39. Diagrama de dispersión de puntos de 3-metilpentano frente a 2-metilpentano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.933$

▪ **GRUPO IV: alcanos de 7 átomos de carbono**

2-metilhexano
 3-metilhexano
 2,2-dimetilpentano
 3,3-dimetilpentano
 2,3-dimetilpentano
 3-etilpentano

Se presentan los coeficientes de correlación para este grupo de compuestos en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Matriz de correlación de los alcanos incluidos en el grupo IV (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

2033<N<2167	22dmpna	33dmpna	2mhxa	23dmpna	3mhxa
3,3-dimetilpentano	0.874				
2-metilhexano	0.874	0.946			
2,3-dimetilpentano	0.862	0.964	0.986		
3-metilhexano	0.823	0.943	0.980	0.987	
3-etilpentano	0.742	0.898	0.931	0.946	0.973

Las concentraciones de estos compuestos están correlacionadas con coeficientes de correlación entre 0.742 y 0.987. También están correlacionadas con este grupo las concentraciones de n-heptano ($R > 0.567$); pero no 2,4-dimetilpentano, también de 7 átomos de carbono, por presentarse en concentraciones muy bajas, casi siempre por debajo de su límite de detección. Como ejemplo, se muestra el diagrama de dispersión de puntos de 3-metilhexano frente a 2-metilhexano en la figura 5.40.

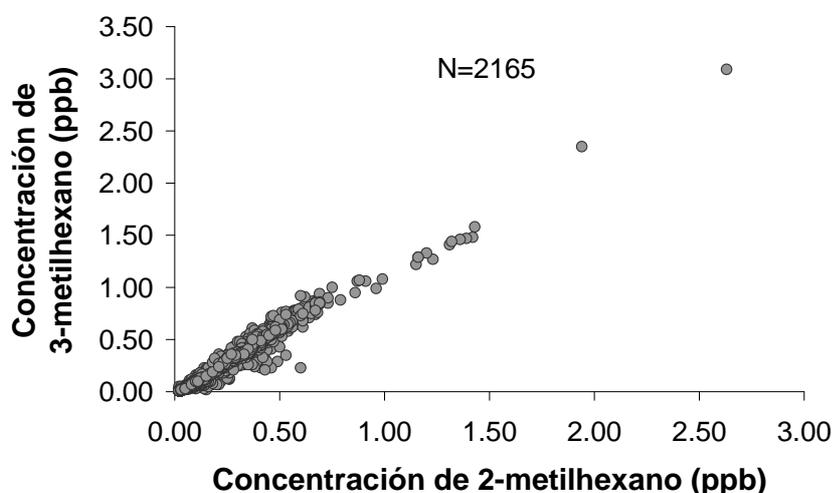


Figura 5.40. Diagrama de dispersión de puntos de 3-metilhexano frente a 2-metilhexano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.980$

También están correlacionadas con las concentraciones de los COV de este grupo las de los COV aromáticos del grupo I ($0.426 < R < 0.714$), las de los COV incluidos en el grupo II ($0.346 < R < 0.642$) y las de los COV del grupo III ($0.479 < R < 0.812$).

▪ **GRUPO V: n-heptano y alcanos de 8 átomos de carbono**

n-heptano	2-metilheptano
2,2-dimetilhexano	4-metilheptano
2,5-dimetilhexano	3-etilhexano
2,3-dimetilhexano	3-metilheptano

Se presentan los coeficientes de correlación para este grupo en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Matriz de correlación de los alcanos incluidos en el grupo V (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

2110<N<2167	nhep	22dmhxa	25dmhxa	23dmhxa	2mhpep	4mhpep	3ehxa
2,2-dimetilhexano	0.725						
2,5-dimetilhexano	0.917	0.718					
2,3-dimetilhexano	0.875	0.664	0.938				
2-metilheptano	0.931	0.740	0.973	0.933			
4-metilheptano	0.912	0.713	0.965	0.932	0.982		
3-etilhexano	0.923	0.734	0.968	0.933	0.993	0.987	
3-metilheptano	0.851	0.680	0.895	0.860	0.924	0.932	0.929

Los COV incluidos en este grupo presentan coeficientes de correlación entre 0.664 y 0.993. Además, también están correlacionadas con las concentraciones de este grupo de compuestos las de n-octano, con $R > 0.551$. A modo de ejemplo, en la figura 5.41 se muestra el diagrama de dispersión de puntos de n-heptano frente a 3-etilhexano, los dos compuestos más abundantes incluidos en el grupo de correlación V.

Los puntos señalados en azul en la figura 5.41 corresponden a las muestras tomadas entre las 22 UTC del 22 de febrero y las 2 UTC del 23 de febrero de 2008, un episodio que se detallará en el apartado 5.6.2. También correlacionan con este grupo, pero en menor medida las concentraciones de los compuestos aromáticos incluidos en el grupo I ($0.452 < R < 0.717$), los COV incluidos en el grupo II ($0.311 < R < 0.700$) y metilciclohexano ($R > 0.621$), también de 7 átomos de carbono y no incluido en ningún grupo.

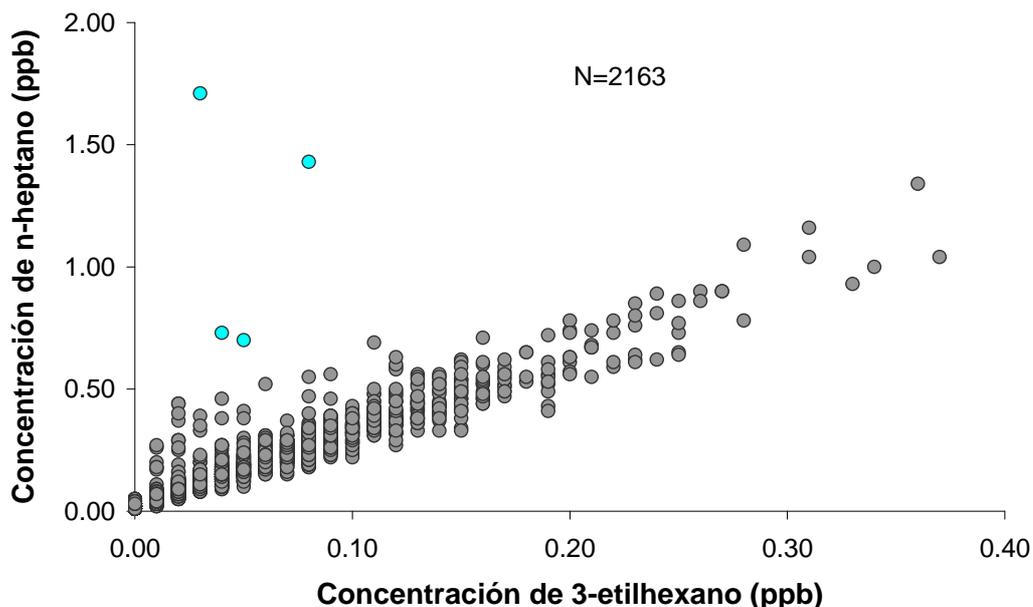


Figura 5.41. Diagrama de dispersión de puntos de n-heptano frente a 3-etilhexano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.923$

- **GRUPO VI: alcanos lineales de 8 y 11 átomos de carbono, alcanos ramificados de 9 y 10 átomos de carbono y etilciclohexano**

n-octano	3,5-dimetilheptano
n-nonano	2,3-dimetilheptano
n-decano	2-metiloctano
n-undecano	3-metiloctano
	2-metilnonano
	3-metilnonano
	etilciclohexano

Tal y como se puede observar en la matriz de correlación de la tabla 5.9, las concentraciones de todos los alcanos entre 8 y 11 átomos de carbono correlacionan con coeficientes de correlación entre 0.514 y 0.938. A modo de ejemplo, en la figura 5.42, se muestra el diagrama de dispersión de puntos de n-decano frente a n-undecano, dos de los COV más abundantes del grupo.

También están correlacionados con las concentraciones de los COV de este grupo las concentraciones de otros alcanos ramificados de 9 y 10 átomos de carbono, pero muestran valores de coeficientes de correlación menores debido a las bajas concentraciones de estos COV: 3,4-dimetilheptano, 2,2-dimetiloctano, 2,3-dimetiloctano, 3,3-dimetiloctano y 3-etiloctano.

Tabla 5.9. Matriz de correlación de los compuestos incluidos en el grupo VI (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

2150<N<2165	noct	ecyhexa	35dmhph	23dmhph	2mocht	3mocht	nnon	2mnon	3mnon	ndec
etilciclohexano	0.837									
3,5-dimetilheptano	0.808	0.809								
2,3-dimetilheptano	0.743	0.806	0.762							
2-metiloctano	0.857	0.827	0.887	0.779						
3-metiloctano	0.868	0.859	0.862	0.793	0.919					
n-nonano	0.842	0.855	0.818	0.809	0.894	0.922				
2-metilnonano	0.814	0.777	0.792	0.742	0.875	0.895	0.921			
3-metilnonano	0.800	0.748	0.772	0.737	0.855	0.884	0.922	0.937		
n-decano	0.821	0.745	0.739	0.696	0.828	0.859	0.892	0.896	0.905	
n-undecano	0.844	0.750	0.755	0.698	0.833	0.864	0.879	0.891	0.894	0.938

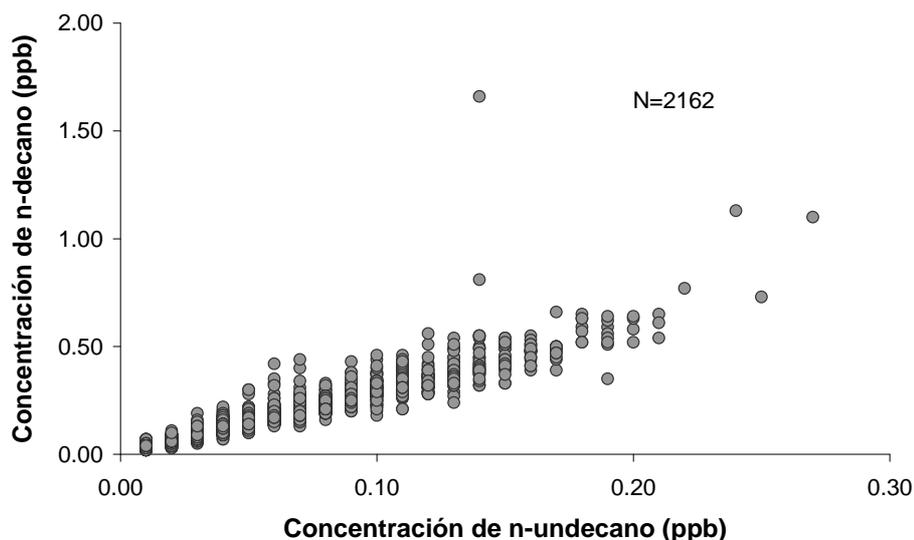


Figura 5.42. Diagrama de dispersión de puntos de n-decano frente a n-undecano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.938$

Asimismo, están correlacionadas con este grupo, pero en menor medida, las concentraciones de los compuestos aromáticos incluidos en el grupo I ($0.592 < R < 0.889$), los COV incluidos en el grupo II ($0.641 < R < 0.867$), los COV del grupo III ($0.393 < R < 0.725$), el grupo IV ($0.461 < R < 0.758$) y el grupo V ($0.368 < R < 0.811$).

Las concentraciones de etilciclohexano, incluido en el grupo VI también están correlacionadas con otros cicloalcanos como metilciclopentano y metilciclohexano, y en menor medida con 1,2-dimetilciclohexano (cis) y 1,4-dimetilciclohexano (cis&trans), por presentarse en concentraciones muy bajas. La concentración de ciclohexano, dado su origen industrial, está menos correlacionada con el resto de cicloalcanos. Las concentraciones de metilciclopentano y metilciclohexano correlacionan con las de los COV del grupo VI con $0.578 < R < 0.888$. En la tabla 5.10 se presentan los coeficientes de correlación para algunos cicloalcanos.

Tabla 5.10. Matriz de correlación de algunos cicloalcanos.

2164<N<2167	metilciclopentano	ciclohexano	metilciclohexano
ciclohexano	0.551		
metilciclohexano	0.758	0.419	
etilciclohexano	0.643	0.330	0.780

A continuación se muestran algunos ejemplos de diagramas de dispersión de puntos: metilciclopentano frente a metilciclohexano (figura 5.43) y ciclohexano frente a metilciclopentano (figura 5.44). Por un lado, se deduce que existe un origen de ciclohexano diferente al del resto de cicloalcanos y, por otro lado que los cicloalcanos presentan un origen común con el resto de COV, el tráfico rodado y otro origen diferente, probablemente industrial.

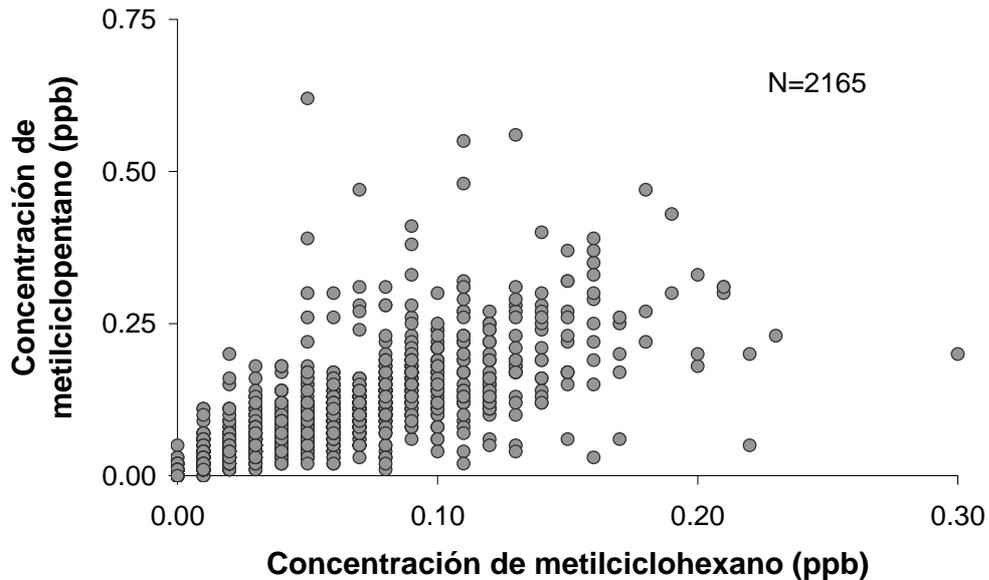


Figura 5.43. Diagrama de dispersión de puntos de metilciclopentano frente a metilciclohexano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.758$

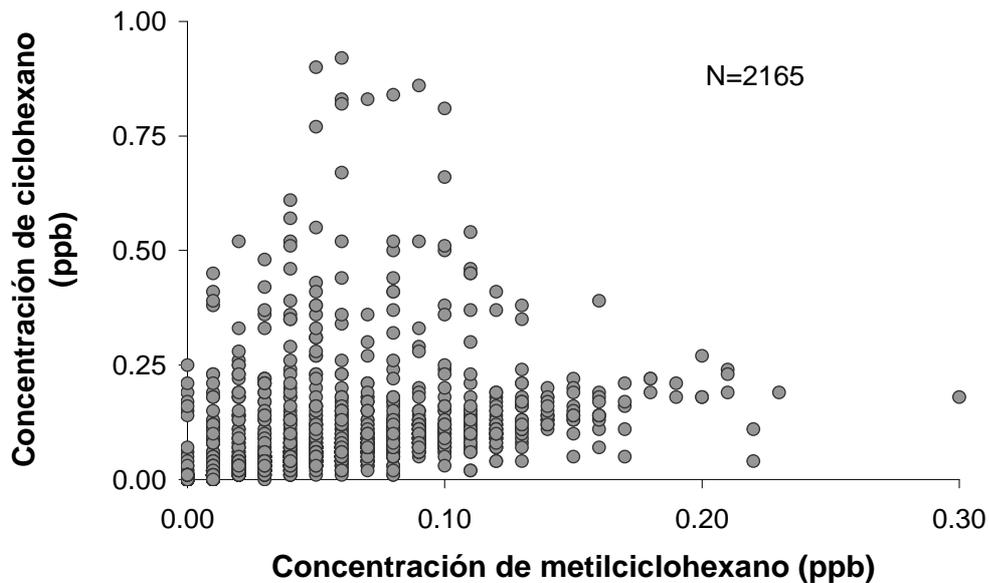


Figura 5.44. Diagrama de dispersión de puntos de ciclohexano frente a metilciclohexano. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.551$

▪ **Compuestos cuyas concentraciones no están correlacionadas**

Los siguientes compuestos no se han clasificado en ninguno de los grupos anteriores, ya que sus concentraciones no presentan buena correlación con las del resto:

2,4-dimetilpentano	benceno ciclohexano tetracloruro de carbono tricloroetileno tetracloroetileno naftaleno
2,2,3-dimetilbutano	
2,2-dimetilhexano	
3,4-dimetilheptano	
3,3-dietilpentano	
2,2-dimetiloctano	
3,3-dimetiloctano	
2,3-dimetiloctano	
3-etiloctano	
1,4-dimetilciclohexano (cis&trans)	
1,2-dimetilciclohexano (cis)	

Los compuestos en la columna izquierda son alcanos y cicloalcanos ramificados que se han registrado en concentraciones muy bajas, por lo resulta difícil que aparezcan correlaciones altas entre las concentraciones de estos COV y las del resto.

Los compuestos en la columna derecha, se presentan en concentraciones mayores, pero no están correlacionadas con el resto de compuestos. Por ejemplo, el benceno muestra coeficientes de correlación de entre 0.379 y 0.534 con los compuestos aromáticos y no presenta alta correlación con ninguno de los demás grupos de compuestos. En la figura 5.33, diagrama de dispersión de puntos de tolueno frente a benceno, se ha podido observar la baja correlación entre las concentraciones de esta pareja de compuestos. El principal motivo es que ambos compuestos, además de tener como origen el tráfico rodado, también son emitidos por diferentes fuentes industriales. De manera similar, el ciclohexano (tabla 5.10 y figura 5.44) tampoco muestra correlación con COV de similar estructura molecular; debido a que su origen, según Chang y colaboradores (2009) además del tráfico rodado, también puede ser industrial.

Las concentraciones de tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetileno, no están correlacionadas y parecen tener orígenes diferentes.

Además, únicamente la concentración de tetracloroetileno muestra correlación, aunque baja, con los compuestos de los grupos V y VI, con coeficientes de correlación entre 0.529-0.594 y 0.387-0.633 respectivamente. En las figuras 5.45 y 5.46 se presentan los diagramas de dispersión de puntos para las parejas de compuestos clorados, donde se observa que los picos de concentraciones elevadas no coinciden para las parejas de compuestos.

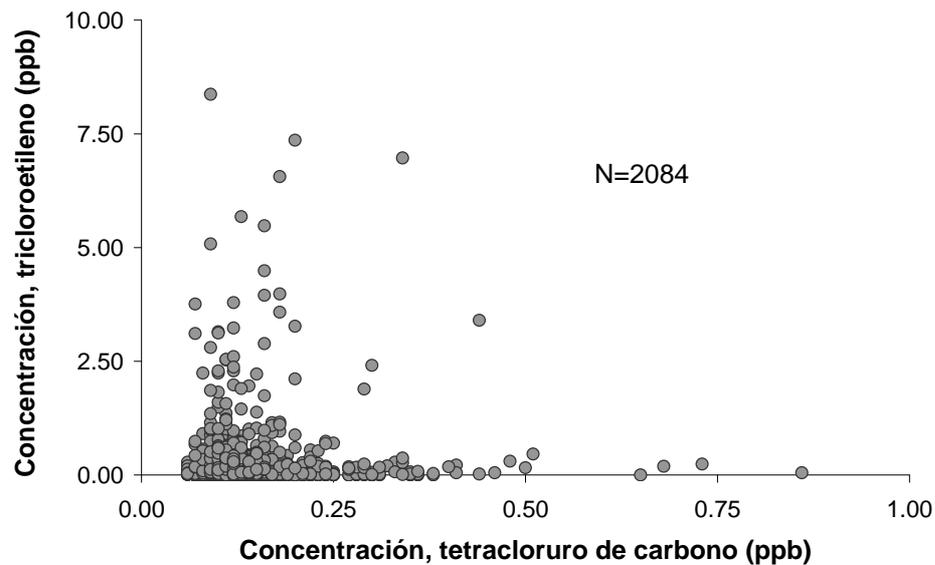


Figura 5.45. Diagrama de dispersión de puntos tricloroetileno frente a tetracloruro de carbono. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.066$

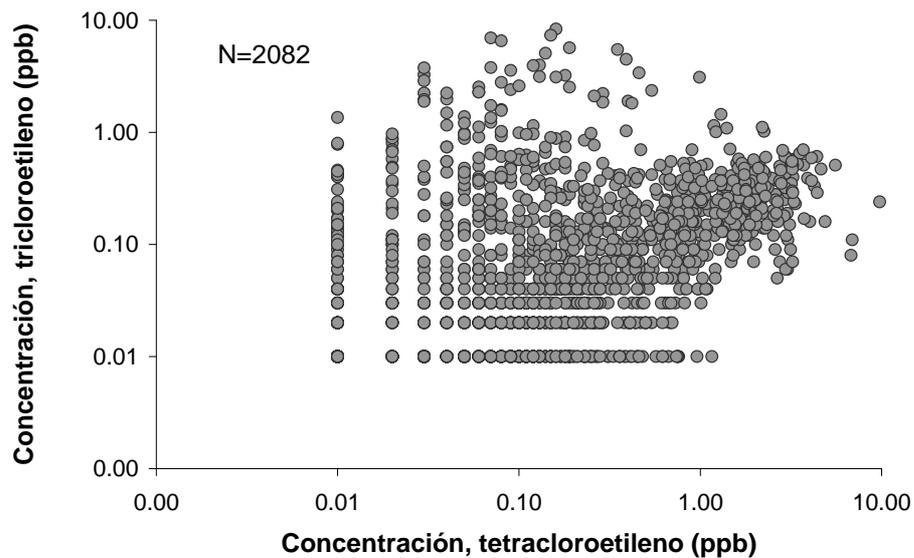


Figura 5.46. Diagrama de dispersión de puntos de tricloroetileno frente a tetracloroetileno (Escala logarítmica). ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.094$.

Además, en la figura 5.45 se puede apreciar que en el periodo octubre de 2007 - febrero de 2008, todos los datos de concentración registrados para el tetracloruro de carbono se encuentran por encima de 0.06 ppb. Esto concuerda con los datos registrados entre enero de 2006 y febrero de 2008, periodo durante el que únicamente el 1% de las concentraciones de tetracloruro de carbono se encuentran por debajo de 0.05 ppb. Aunque en el pasado, las emisiones de tetracloruro de carbono debidas al uso de disolventes industriales, limpieza en seco y extintores fueron importantes, en la actualidad, su uso está prohibido, por lo que las concentraciones de fondo en aire ambiente se deben al elevado tiempo de vida de este compuesto (Ozone Secretariat. United Nations Environment Programme, 2006). Estudios recientes han evidenciado escasas variaciones temporales y estacionales de las concentraciones de tetracloruro de carbono (Zhu et al., 2008).

Por último, las concentraciones de benceno y naftaleno están correlacionadas, ($R=0.665$). En la figura 5.47 se muestra el área relativa del naftaleno, puesto que no se ha logrado cuantificar de momento, frente a la concentración de benceno. En el apartado 5.6.2 se investigarán las posibles fuentes comunes de estos dos compuestos.

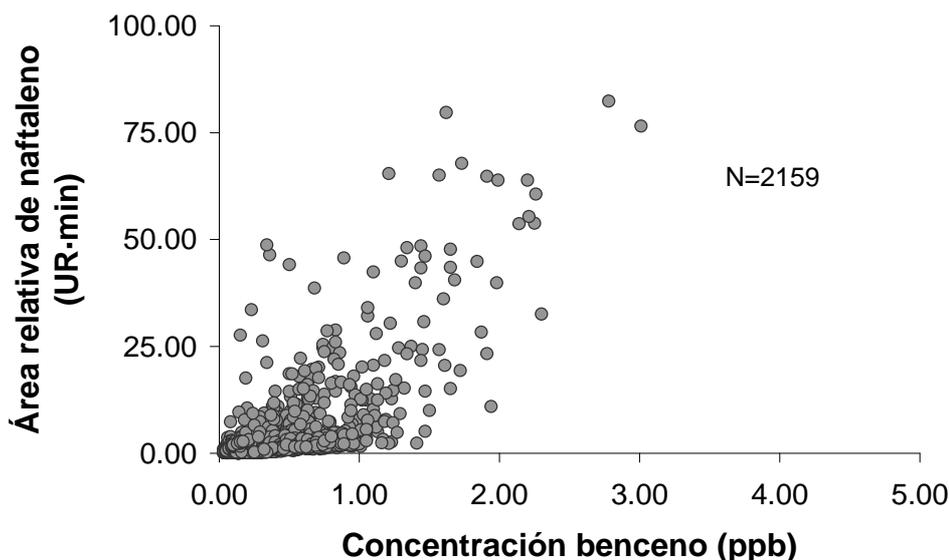


Figura 5.47. Diagrama de dispersión de puntos de naftaleno frente a benceno. ETSI de Bilbao (octubre de 2007- febrero de 2008), $R=0.665$

5.3.2. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis de componentes principales es útil para establecer posibles fuentes de COV. Permite la reducción de la información; mediante la transformación del conjunto original de variables en un conjunto de componentes formado por nuevas variables que no contienen información redundante. Es decir, se obtiene un número de variables menor que el inicial, perdiendo una cantidad mínima de información. Estas nuevas variables se ordenan según la importancia en cuanto a la variabilidad total explicada sobre la muestra inicial.

En este caso se ha trabajado con 67 variables, una por compuesto, y un total de 2461 casos para los que se dispone de datos válidos para todas las variables definidas. Del conjunto de 67 variables, se han seleccionado un total de 37, rechazándose las series de concentración de aquellos compuestos para los que más del 20% de los datos se encuentra por debajo del límite de detección y que pueden dar lugar a resultados erróneos (Guo et al., 2004b). Los 37 COV seleccionados son los más abundantes en el aire ambiente exterior de la ETSI de Bilbao en el rango de volatilidad entre 5 y 11 átomos de carbono.

En el presente trabajo el análisis de componentes principales se ha llevado a cabo mediante el paquete estadístico SPSS 16.0. La técnica de rotación utilizada es el método *Varimax* (Kaiser, 1958), un método de rotación ortogonal mediante el que se maximiza la varianza de cada componente para cada variable.

Para la extracción de componentes se presentan los componentes con autovalores mayores que la unidad según el criterio de Kaiser (1960), es decir, los que explican un mayor porcentaje de la varianza. En la tabla 5.11 se presentan los 6 componentes principales obtenidos, que acumulan el 85.60% de la varianza total, junto con el grupo de correlación de cada uno de los 37 COV.

Tabla 5.11. Análisis de componentes principales para los 37 COV más abundantes en el exterior de la ETSI de Bilbao

Compuesto/	Grupo de correlación	Componente					
		1	2	3	4	5	6
1-penteno	II	0.87	0.09		0.29		0.07
n-pentano	II	0.87	0.21	0.07	0.17		0.07
2,3-dimetilbutano	II	0.83	0.37	0.03			
2-metilpentano	III	0.78	0.53				0.01
3-metilpentano	III	0.61	0.63	0.00		0.06	
n-hexano	III	0.56	0.60	0.03		0.13	
metilciclopentano	III	0.78	0.52	0.11			
benceno	-	0.52	0.46		0.42	0.22	
tetracloruro de carbono	-	0.12	0.04	0.36		0.40	0.69
ciclohexano	-	0.42	0.33	0.15			
2-metilhexano	IV	0.78	0.03	0.33	0.13		
3-metilhexano	IV	0.80		0.34	0.12		
tricloroetileno	-	0.29	0.36		0.05	0.52	
2,2,4-trimetilpentano	II	0.79	0.15	0.03	0.23		0.19
n-heptano	V	0.76		0.51	0.08	0.14	
metilciclohexano	-	0.88	0.09	0.33	0.10	0.02	0.05
2,2-dimetilhexano	V	0.57		0.47		0.37	
tolueno	I	0.88	0.07		0.04	0.01	0.12
2-metilheptano	V	0.75		0.44	0.12	0.14	
n-octano	VI	0.90	0.01	0.18	0.15		0.11
tetracloroetileno	-	0.60		0.10		0.21	
etilbenceno	I	0.93				0.05	0.06
m&p-xileno	I	0.93				0.03	0.07
3-metiloctano	VI	0.90	0.09	0.02	0.15		0.20
estireno	I	0.82				0.12	
o-xileno	I	0.95			0.00		0.09
n-nonano	VI	0.86			0.11		0.20
n-propilbenceno	I	0.92					
m-etiltolueno	I	0.91					
p-etiltolueno	I	0.91				0.01	
1,3,5-trimetilbenceno	I	0.90				0.04	
o-etiltolueno	I	0.92				0.00	
1,2,4-trimetilbenceno	I	0.89				0.03	
n-decano	VI	0.89		0.00	0.01	0.02	0.17
1,2,3-trimetilbenceno	I	0.89				0.05	
n-undecano	VI	0.93			0.00	0.03	0.10
naftaleno	-	0.17	0.41		0.56	0.41	
Autovalor inicial		22.97	3.11	1.89	1.36	1.26	1.07
% de la varianza		62.08	8.41	5.12	3.69	3.41	2.89
% de la varianza acumulado		62.08	70.49	75.60	79.29	82.70	85.60

*Se muestran únicamente los valores positivos. Para cada componente se han destacado en negrita los valores más elevados por grupos de correlación y se han coloreado por grupo de correlación.

El componente 1 muestra el perfil habitual de las emisiones por tráfico rodado, que representa el 62.08% de la varianza, siendo los compuestos aromáticos del grupo de correlación I los que presentan los valores del componente 1 más elevados, junto con los compuestos de los grupos de II a VI, cuyas concentraciones correlacionan. Los compuestos que presentan menores valores son algunos COV cuyo principal origen parece no ser el tráfico rodado, en orden creciente: tetracloruro de carbono, naftaleno, tricloroetileno, ciclohexano, benceno y tetracloroetileno.

El resto de componentes, representan emisiones industriales y/o comerciales, explicando entre todos ellos el 23.52% de la varianza. Los valores más elevados del componente 2 se registran para los compuestos del grupo III y los siguientes compuestos cuyas concentraciones no están correlacionadas: benceno, ciclohexano, tricloroetileno y naftaleno.

Para el componente 3 son los compuestos de los grupos IV y V los que muestran valores mayores, junto con los compuestos cuyas concentraciones no están correlacionadas: metilciclohexano y tetracloruro de carbono.

Los valores más elevados del componente 4 los presentan benceno, naftaleno y los compuestos del grupo II (excepto 2,3-dimetilbutano, que presenta un valor mayor del componente 2).

Los mayores valores del componente 5 son para tricloroetileno, naftaleno, tetracloruro de carbono, benceno, tetracloroetileno y los compuestos del grupo V.

Por último, los valores más elevados registrados para el componente 6 son para tetracloruro de carbono y los compuestos del grupo VI.

5.4. RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE COV EN AIRE INTERIOR Y EXTERIOR

La relación entre las concentraciones de COV individuales en aire interior y exterior en una zona de medida es de gran interés (Pastor, 2008). Por un lado, para evaluar el posible origen de los COV en interiores y, por otro lado, para examinar el riesgo que representa para la salud humana la exposición a concentraciones elevadas de COV en interiores. El tiempo que pasan los seres humanos en espacios interiores es mayor que en exteriores, sobre todo en países industrializados (Brown, 2000).

Las concentraciones de COV en el interior dependen de las cantidades emitidas por fuentes interiores, del transporte desde el exterior y de la velocidad de eliminación por ventilación, filtración o la química en el interior. Estos factores dependen de las características del lugar donde se llevan a cabo las medidas y los hábitos de los residentes y/o ocupantes (Schlink et al., 2004; Hinwood et al., 2006; Loh et al., 2006; Dodson et al., 2008; Wang et al., 2009).

Las medidas en ambiente interior se han llevado a cabo en el laboratorio de cromatografía situado en la última planta del edificio de la ETSI de Bilbao. El local está equipado con un aparato de aire acondicionado que introduce aire filtrado exterior. En el interior del laboratorio no se trabaja con ningún producto químico que pueda suponer una fuente importante de COV, únicamente se cuenta con botellas de gases y un generador de aire cero que no constituye una fuente significativa de COV. En plantas inferiores del edificio se sitúan, además de despachos, aulas, salas de reuniones, laboratorios y un taller mecánico; que pueden suponer fuentes potenciales de COV.

En el presente estudio se ha trabajado con un GC-MS y un GC-FID, que tal y como se ha comprobado en el apartado 4.2, son válidos para la comparación de las concentraciones de un total de 33 compuestos, de los que se dan 31 datos de concentración ya que se cuantifican las sumas de 1-hepteno y 2,2,4-trimetilpentano, y 3-etilhexano y 3-metilheptano.

Se han realizado medidas simultáneas en el interior y en exterior de la ETSI de Bilbao, durante dos periodos de tiempo:

- Desde el 25 de enero de 2008 hasta el 1 de febrero de 2008, con el GC-MS midiendo en aire interior y el GC-FID en aire exterior; con un total de 149 datos válidos para la comparación y una cobertura de datos del 90%.
- Desde el 11 de febrero de 2008 hasta el 26 de febrero de 2008, con el GC-FID se midiendo en aire interior y el GC-MS en aire exterior; con un total de 301 datos válidos para la comparación y una cobertura de datos del 78%.

5.4.1. VALORES PROMEDIO DE COV EN INTERIOR Y EXTERIOR

Para realizar la comparación entre las concentraciones de COV medidas en interior y exterior, se han hallado las concentraciones del GC-FID en base a las del GC-MS, utilizando para ello las rectas obtenidas del ajuste mediante mínimos cuadrados de la tabla 4.7. En las tablas 5.12a y 5.12b se muestran los valores promedio (media), desviación estándar (SD), mediana (P_{50}), máximo (max.) y mínimo (min.) para los dos periodos de medida, tanto en el interior como en el exterior.

Para ambos periodos de medida, las concentraciones en el aire exterior de la ETSI de Bilbao han presentado valores habituales. Sin embargo, como se detallará más adelante, durante el periodo desde el 25 de enero al 1 de febrero, se han registrado episodios de altas concentraciones de compuestos aromáticos en el interior del edificio, lo que ha hecho que la concentración promedio de algunos compuestos, por ejemplo tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno sea mayor que en el primer periodo de medidas. Por el contrario, desde el 11 al 26 de febrero, se han registrando episodios de altas concentraciones de alcanos en el interior del edificio, lo que ha hecho que la concentración promedio algunos compuestos, por ejemplo n-heptano y 2-metilheptano sea mayor.

Tabla 5.12a. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de COV en el aire interior y en el aire exterior de la ETSI de Bilbao, 24 de enero – 1 de febrero, N=149. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

COV	Interior (24ene-1feb)					Exterior (24 ene- 1feb)				
	media (ppb)	SD (ppb)	P ₅₀ (ppb)	max. (ppb)	min. (ppb)	media (ppb)	SD (ppb)	P ₅₀ (ppb)	max. (ppb)	min. (ppb)
1pnte	0.03	0.02	0.03	0.11	0.01	0.02	0.02	0.02	0.14	<LD
npnta	0.86	0.46	0.76	3.31	0.42	0.66	0.67	0.52	5.01	0.14
2mpna	0.42	0.21	0.37	1.25	0.18	0.29	0.25	0.23	1.80	0.05
nhexa	0.41	0.16	0.37	0.87	0.22	0.27	0.21	0.20	1.38	0.05
mcpna	0.18	0.07	0.16	0.41	0.08	0.11	0.08	0.10	0.51	0.01
benz	0.65	0.29	0.58	1.61	0.34	0.55	0.46	0.42	3.60	0.18
cyhxa	0.27	0.17	0.18	0.99	0.11	0.19	0.26	0.10	2.16	<LD
2mhxa	0.47	0.10	0.45	0.81	0.29	0.21	0.12	0.20	0.72	0.04
23dmp	0.17	0.04	0.16	0.29	0.10	0.06	0.04	0.06	0.31	0.01
3mhxa	0.65	0.17	0.60	1.35	0.36	0.24	0.15	0.21	1.05	0.01
1hp+224tmp	0.28	0.10	0.24	0.61	0.12	0.17	0.11	0.14	0.91	0.01
nhp	0.85	0.60	0.62	3.99	0.38	0.13	0.09	0.11	0.53	0.02
mcyhx	0.29	0.08	0.28	0.61	0.19	0.07	0.03	0.06	0.16	0.02
234tmp	0.06	0.03	0.06	0.14	0.03	0.04	0.03	0.03	0.13	<LD
tolu	7.71	6.50	5.13	33.68	2.35	2.60	2.02	1.82	10.37	0.26
2mhpep	0.17	0.17	0.10	1.07	0.06	0.06	0.06	0.04	0.49	<LD
3ehxa+3mhpep	0.27	0.76	0.12	9.08	0.06	0.06	0.04	0.05	0.20	<LD
noct	0.18	0.06	0.16	0.52	0.13	0.04	0.02	0.04	0.11	0.01
pce	0.48	0.37	0.34	2.34	0.15	0.35	0.56	0.19	4.06	0.03
ebenz	1.11	0.25	1.08	1.88	0.74	0.35	0.21	0.31	1.32	0.08
m/pxy	3.64	0.78	3.52	6.10	2.39	1.13	0.72	1.04	4.42	0.15
styr	0.51	0.08	0.51	0.66	0.37	0.09	0.08	0.03	0.40	0.03
oxyl	0.87	0.18	0.83	1.40	0.57	0.27	0.15	0.26	0.90	0.03
nnon	0.43	0.20	0.37	1.33	0.26	0.10	0.06	0.09	0.43	0.01
npbz	0.45	0.04	0.45	0.57	0.34	0.04	0.02	0.04	0.16	0.01
metol	1.76	0.18	1.76	2.21	1.22	0.20	0.10	0.19	0.71	0.04
petol	0.69	0.08	0.69	0.89	0.53	0.07	0.04	0.05	0.27	0.01
135tmb	1.06	0.10	1.07	1.32	0.80	0.08	0.04	0.07	0.25	0.02
oetol	0.89	0.08	0.90	1.09	0.67	0.08	0.04	0.07	0.24	0.01
124tmb	3.90	0.35	3.91	4.75	2.91	0.29	0.14	0.28	0.73	0.07
ndec	1.11	0.22	1.05	1.92	0.72	0.20	0.12	0.19	0.85	0.05

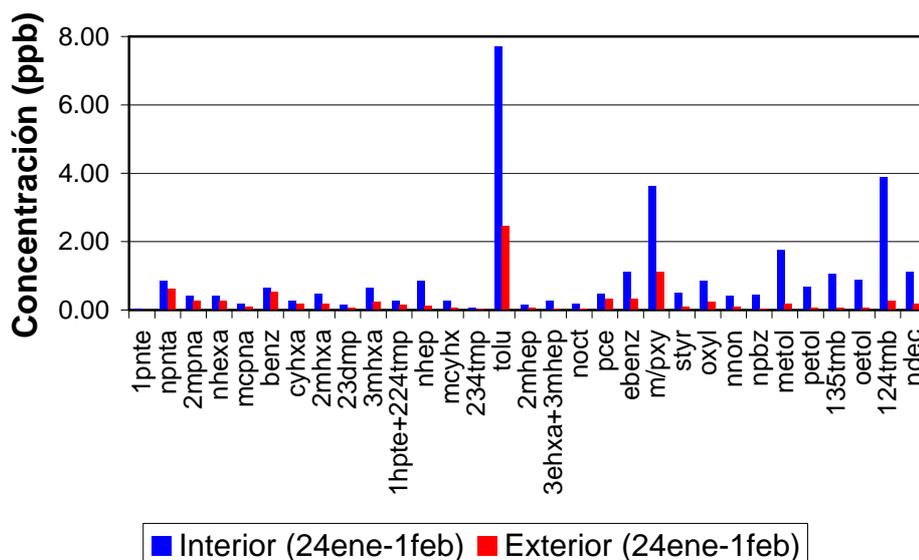


Figura 5.48a. Valores promedio de concentraciones de COV en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao, 24 de enero – 1 de febrero (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

Tabla 5.12b. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de COV en el aire interior y en el aire exterior de la ETSI de Bilbao, 11 – 26 de febrero, N=301. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

COV	Interior (11-26 feb)					Exterior (11-26 feb)				
	media (ppb)	SD (ppb)	P ₅₀ (ppb)	max. (ppb)	min. (ppb)	media (ppb)	SD (ppb)	P ₅₀ (ppb)	max. (ppb)	min. (ppb)
1pnte	0.03	0.02	0.03	0.14	<LD	0.01	0.01	0.01	0.06	<LD
npnta	1.05	1.90	0.56	17.66	0.29	0.50	0.38	0.35	2.30	0.10
2mpna	0.30	0.22	0.23	1.51	0.08	0.22	0.26	0.14	2.93	0.02
nhexa	0.28	0.21	0.20	1.26	0.11	0.31	0.37	0.16	4.20	0.06
mcpna	0.11	0.06	0.09	0.43	0.04	0.10	0.12	0.05	1.16	<LD
benz	0.48	0.19	0.45	1.38	0.19	0.46	0.32	0.31	2.30	0.17
cyhxa	0.19	0.08	0.18	0.66	<LD	0.07	0.07	0.04	0.44	<LD
2mhxa	0.48	0.31	0.39	2.35	0.04	0.17	0.21	0.12	2.63	0.03
23dmp	0.19	0.17	0.13	1.19	0.01	0.05	0.08	0.03	0.90	<LD
3mhxa	0.86	1.05	0.52	7.28	0.01	0.19	0.26	0.12	3.09	0.02
1hpte+224tmp	0.19	0.09	0.18	0.43	0.01	0.11	0.09	0.08	0.50	0.01
nhep	1.45	3.09	0.44	23.49	0.21	0.20	0.23	0.12	1.71	0.01
mcyhx	0.60	1.11	0.24	8.13	0.02	0.05	0.05	0.04	0.30	<LD
234tmp	0.06	0.05	0.04	0.32	<LD	0.02	0.02	0.01	0.09	<LD
tolu	4.02	3.26	2.92	24.12	1.45	1.75	1.54	1.19	9.69	0.23
2mhhep	0.56	1.38	0.11	10.75	<LD	0.04	0.05	0.03	0.35	<LD
3ehxa+3mhhep	0.67	1.62	0.13	11.84	<LD	0.05	0.06	0.03	0.42	<LD
noct	0.24	0.31	0.13	1.88	0.05	0.05	0.04	0.04	0.32	<LD
pce	0.34	0.43	0.20	2.13	0.03	0.42	0.76	0.11	4.27	0.01
ebenz	1.04	0.90	0.82	7.97	0.42	0.33	0.30	0.19	1.70	0.05
m/pxy	3.47	2.30	2.92	20.83	1.67	1.01	0.96	0.59	5.87	0.16
styr	0.48	0.16	0.46	0.87	0.03	0.12	0.14	0.05	0.81	<LD
oxyl	0.78	0.48	0.64	4.32	0.44	0.24	0.21	0.15	0.94	0.04
nnon	0.57	0.98	0.27	7.70	0.01	0.09	0.07	0.06	0.29	0.01
npbz	0.44	0.14	0.42	1.43	0.23	0.04	0.04	0.02	0.24	<LD
metol	1.55	0.30	1.49	2.89	1.11	0.17	0.14	0.11	0.93	0.04
petol	0.55	0.18	0.51	1.84	0.36	0.07	0.06	0.05	0.35	0.01
135tmb	0.75	0.29	0.69	2.40	0.41	0.09	0.07	0.06	0.48	0.02
oetol	0.78	0.21	0.72	2.25	0.01	0.08	0.06	0.05	0.40	0.02
124tmb	2.18	0.40	2.10	4.30	1.45	0.30	0.22	0.21	1.67	0.08
ndec	1.26	1.38	0.81	10.30	0.31	0.21	0.14	0.16	0.73	0.04

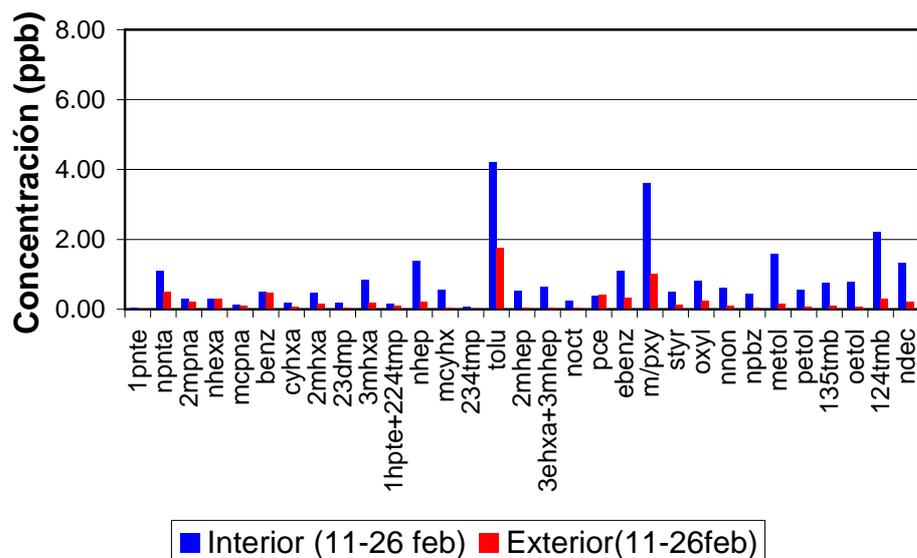


Figura 5.48b. Valores promedio de concentraciones de COV en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao, 11 – 26 de febrero. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

En las figuras 5.48a y 5.48b se puede apreciar que las concentraciones promedio en interior son mayores a las medidas en exterior, salvo para el n-hexano y el tetracloroetileno durante el periodo entre el 11 y el 24 de febrero, lo que indica que el principal origen de estos COV puede ser, en ocasiones, el aire exterior, como se detallará en el apartado siguiente.

Hay que destacar que para algunos COV, a pesar de que las concentraciones promedio en el aire interior son mayores a las del exterior, los máximos de concentración registrados en el exterior son mayores. Suele ocurrir con los compuestos más ligeros y benceno, ciclohexano, 1-hepteno + 2,2,4-trimetilpentano y tetracloroetileno; cuyas fuentes principales parecen ser exteriores.

Mientras, para otros COV cuyo origen puede ser tanto interior como exterior, los máximos de concentración suelen ser mayores en el aire interior, por ejemplo los compuestos aromáticos (excepto el benceno) y los alcanos lineales o ramificados pesados.

En las figuras 5.49-5.52 se muestran, a modo de ejemplo los diagramas de caja para algunos COV. Para benceno (figura 5.49) y tetracloroetileno (figura 5.50) se observa que el máximo registrado en el aire exterior es mayor que en el aire interior, a pesar de que la concentración promedio en el aire interior es mayor que la exterior (excepto para el tetracloroetileno en el periodo del 11 al 26 de febrero).

En las figuras 5.51 y 5.52 se observa que para n-heptano y tolueno, tanto las concentraciones promedio como las concentraciones máximas se registran en el interior. Las concentraciones de n-heptano y tolueno a las que están expuestas las personas en el interior del edificio son mayores a las registradas en el exterior y los valores máximos en el interior son mayores que los del exterior.

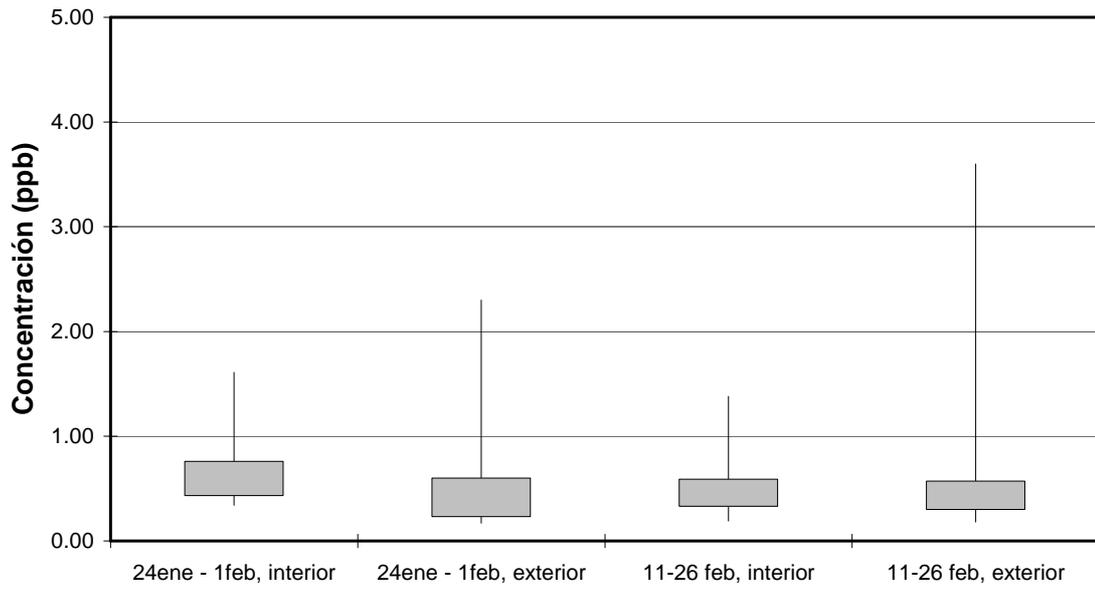


Figura 5.49. Diagrama de caja de la concentración de benceno: máximo, mínimo, percentil 25 y percentil 75

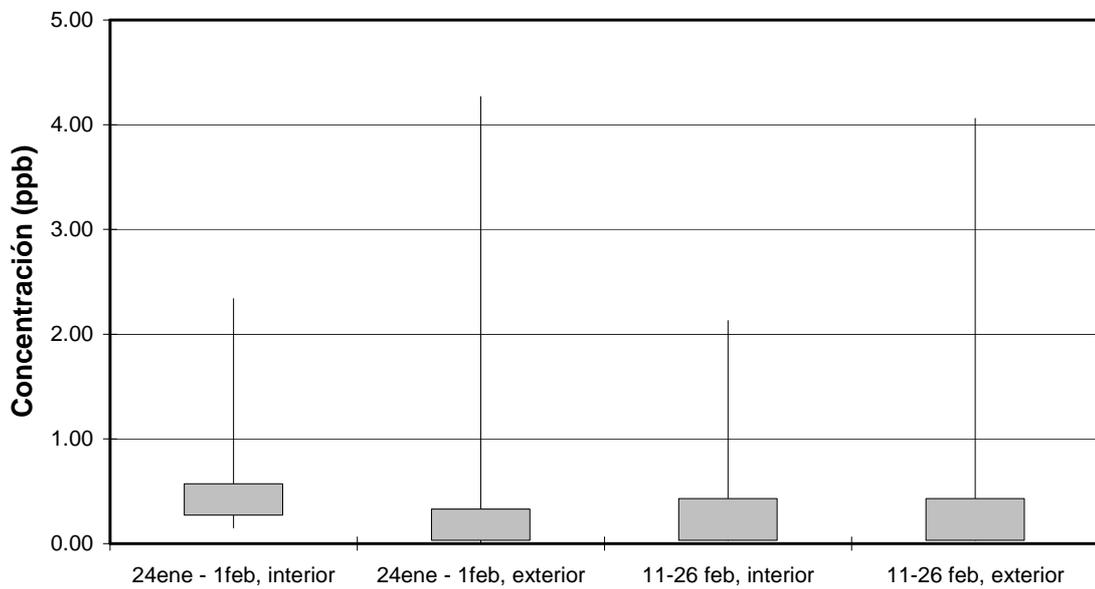


Figura 5.50. Diagrama de caja de la concentración de tetracloroetileno: máximo, mínimo, percentil 25 y percentil 75

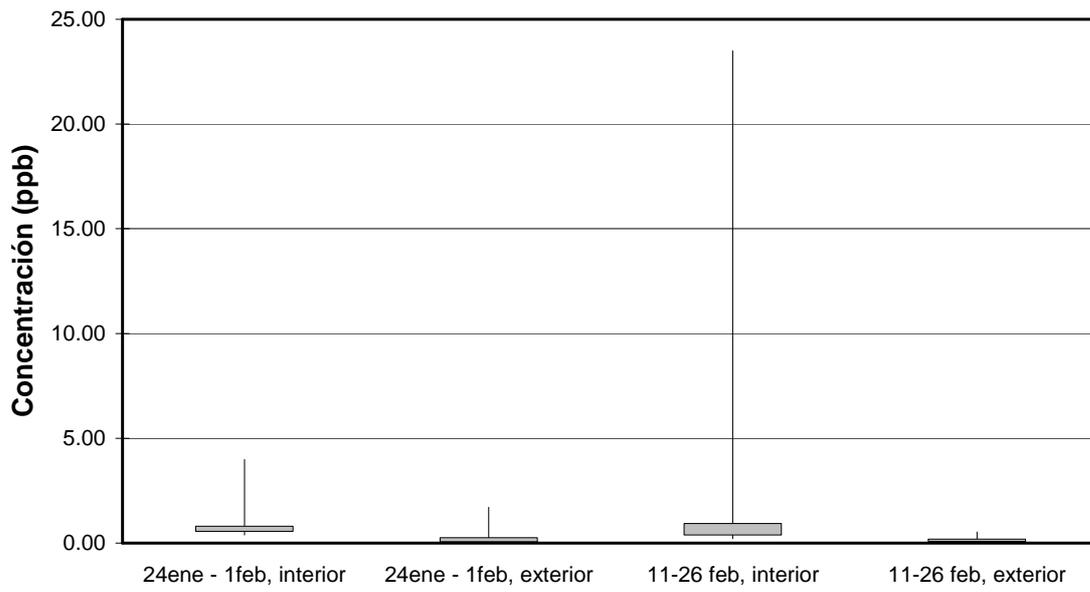


Figura 5.51. Diagrama de caja de la concentración de n-heptano: máximo, mínimo, percentil 25 y percentil 75

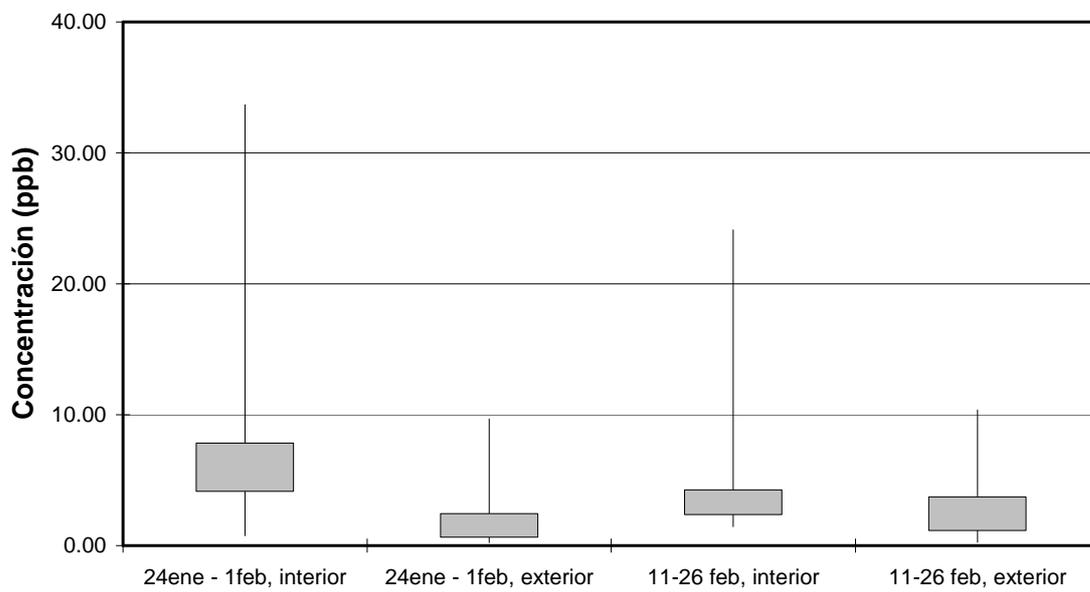


Figura 5.52. Diagrama de caja de la concentración de tolueno: máximo, mínimo, percentil 25 y percentil 75

5.4.2. ANÁLISIS DE COCIENTES ENTRE LA CONCENTRACIÓN INTERIOR Y EXTERIOR

El cociente entre la concentración de COV entre el aire interior y exterior se ha empleado para establecer su origen. Se acepta que los COV son de origen principalmente exterior cuando el cociente es próximo a la unidad; mientras, los compuestos cuya relación es mayor que 5 suelen ser contaminantes procedentes del interior del propio edificio. Valores intermedios indican ambos orígenes (Edwards et al., 2001b; Guo et al., 2003; Jia et al., 2008b). En tabla 5.13 se muestra la relación entre las concentraciones promedio medidas en el interior y en el exterior.

Tabla 5.13. Relación entre las concentraciones promedio medidas en el interior y en el exterior de la ETSI de Bilbao.

Compuesto	Concentración interior/Concentración exterior	
	25 enero – 1 febrero	11 - 26 febrero
1-penteno	1.5	3.0
n-pentano	1.4	2.2
2-metilpentano	1.5	1.4
n-hexano	1.5	0.9
metilciclopentano	1.6	1.2
benceno	1.2	1.1
ciclohexano	1.5	2.7
2-metilhexano	2.4	2.8
2,3-dimetilpentano	2.8	3.8
3-metilhexano	2.8	4.5
1hepteno + 2,2,4-trimetilpentano	1.8	1.6
n-heptano	7.1	6.9
metilciclohexano	4.8	11.4
2,3,4-trimetilpentano	1.5	3.0
tolueno	3.1	2.4
2-metilheptano	2.8	13.3
3-etilhexano + 3-metilheptano	5.4	12.6
n-octano	4.5	4.6
tetracloroetileno	1.4	0.9
etilbenceno	3.2	3.3
m&p-xileno	3.3	3.6
estireno	5.7	4.2
o-xileno	3.4	3.4
n-nonano	4.3	6.8
n-propilbenceno	11.3	11.3
m-etiltolueno	9.3	9.2
p-etiltolueno	9.9	8.0
1,3,5-trimetilbenceno	13.3	8.6
o-etiltolueno	11.1	9.9
1,2,4-trimetilbenceno	13.9	7.4
n-decano	5.6	6.4

Los compuestos más ligeros, 1-penteno, n-pentano, 2-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, benceno y ciclohexano, junto con 1-hepteno + 2,2,4-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano y tetracloroetileno, muestran una relación interior/exterior entre 0.9 y 3.0, por lo que su origen parece ser principalmente exterior. Además, en ausencia de fuentes interiores, las concentraciones en interior y exterior son similares para compuestos poco reactivos como benceno y tetracloruro de carbono (Weschler, 2009). Por ejemplo, antes de la entrada en vigor de la ley 28/2005; estaba permitido fumar en centros docentes y formativos por lo que el humo del tabaco era una fuente importante de benceno en ambientes interiores (Jo y Yu, 2001; Schlink, 2004). Hoy en día, debido a la ausencia de humo del tabaco en la ETSI de Bilbao, la concentración de benceno medida es similar en interior y exterior.

Los alcanos de peso molecular intermedio (2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 3-metilhexano, n-heptano, 2-metilheptano, 3-etilhexano + 3-metilheptano, n-octano, n-nonano, n-decano), metilciclohexano y todos los compuestos aromáticos excepto el benceno, son de origen tanto exterior como interior y suelen presentar cocientes interior/exterior entre 2.4 y 13.9. Cuanto mayor sea el cociente entre la concentración interior y exterior, es más probable que la procedencia del COV sea una fuente interior.

Para evaluar la procedencia de cada COV individual en el aire interior también hay que tener en cuenta la ventilación. El laboratorio de cromatografía donde se han llevado a cabo las medidas dispone de un aparato de aire acondicionado. Así, aunque el local no se ventile de manera directa, el aire del interior del local se renueva con aire exterior y se reduce la influencia de las fuentes interiores. Si la concentración de un COV individual es menor en el exterior que en el interior, cuanto mayor sea el grado de ventilación, menores serán las concentraciones de COV en el interior (Caselli et al., 2009). En el caso contrario, un aumento de la ventilación se traduce en un incremento de la concentración de COV en el aire interior (Chao et al., 2001). Durante los dos periodos de medidas en aire interior, no se ha variado la ventilación en el laboratorio de cromatografía, por lo que la influencia de la ventilación en las concentraciones de COV tampoco ha variado.

En las figuras 5.53 y 5.54 se han representado los diagramas de caja del cociente entre la concentración interior y exterior. Salvo algunas excepciones, las distribuciones son similares para ambos periodos de medidas. Se confirma la procedencia exterior de los compuestos más ligeros, 1-hepteno + 2,2,4-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano y tetracloroetileno, así como la procedencia mixta del resto de COV.

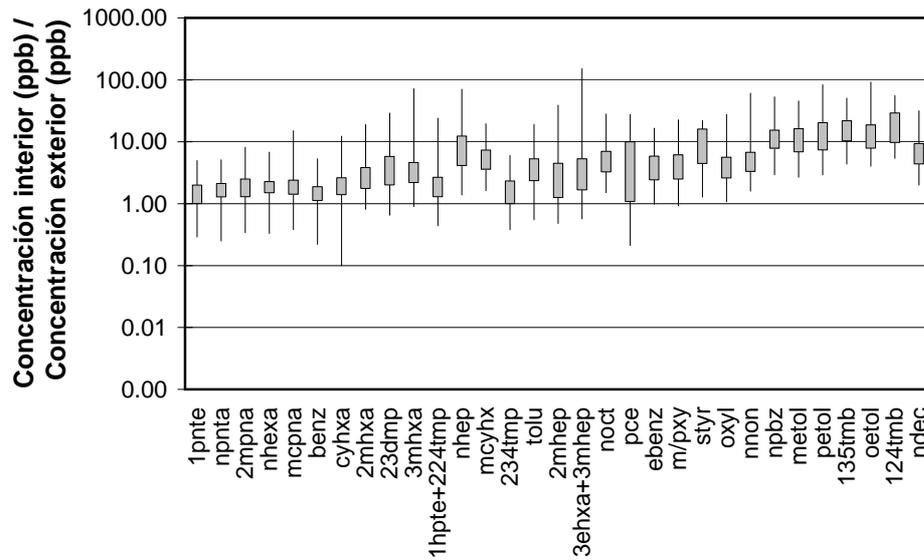


Figura 5.53. Diagrama de caja de la relación entre la concentración interior y exterior, 24 enero – 1 febrero: máximo, mínimo, percentil 25 y percentil 75. Abreviaturas de los COV: tabla 3.2.

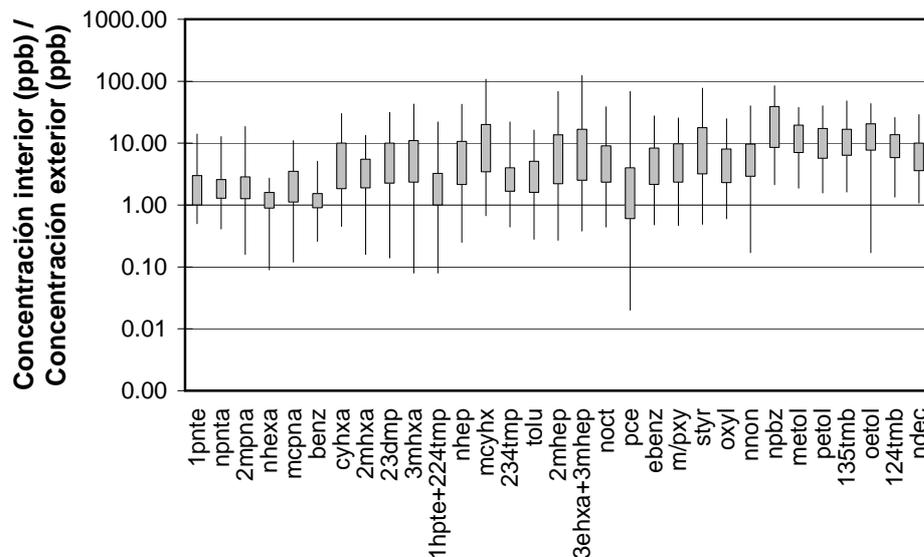


Figura 5.54. Diagrama de caja de la relación entre la concentración interior y exterior, 11 – 26 febrero: máximo, mínimo, percentil 25 y percentil 75. Abreviaturas de los COV: tabla 3.2. (escala logarítmica)

Aunque se registran valores de relación entre la concentración interior respecto a la exterior inferiores a la unidad, en la mayor parte de los casos el intervalo delimitado por el percentil 25 y el percentil 75 se encuentra en el intervalo 1-100, por lo que la tendencia general es que las concentraciones medidas en el interior sean mayores a las del exterior. La excepción es el tetracloroetileno, para el que se registran valores de relaciones entre la concentración interior y exterior inferiores a la unidad; ya que es un compuesto cuyo principal origen parece ser industrial y/o comercial, como la limpieza en seco en tintorerías.

5.4.3. MATRICES DE CORRELACIÓN EN AIRE INTERIOR

Previamente, se ha comprobado que el periodo de medidas es representativo de las condiciones que se dan en el exterior de la ETSI de Bilbao, es decir, que las correlaciones entre las concentraciones de los compuestos medidos en el exterior (con un total de 450 datos válidos) coinciden con las halladas en el apartado 5.3.1.

Se han calculado los coeficientes de correlación de Pearson (R) para los 31 datos de concentración útiles para la comparación de las concentraciones obtenidas mediante GC-MS y GC-FID. La matriz de correlación contiene 31 variables, lo que supondría analizar 465 coeficientes de correlación, por lo que se presentan partes de la matriz de correlación completa, por grupos de compuestos cuyas concentraciones están correlacionadas. En la tabla III.3b del anexo III se muestra la matriz de correlación completa para las concentraciones de los COV en aire interior.

El 26% de los coeficientes de correlación obtenidos son negativos y se encuentran entre -0.283 y - 0.001. Por tanto, aunque la correlación sea negativa ésta es insignificante. El resto de coeficientes de correlación son positivos. Todas las correlaciones son significativas al nivel 0.01 o a un nivel de confianza del 99%. A continuación se detallan los grupos de COV cuyas concentraciones correlacionan.

- **GRUPO I (interior): compuestos aromáticos y alcanos lineales de 9 y 10 átomos de carbono**

tolueno	1,3,5-trimetilbenceno
etilbenceno	o-etiltolueno
m&p-xileno	1,2,4-trimetilbenceno
o-xileno	n-nonano
n-propilbenceno	n-decano
m-etiltolueno	
p-etiltolueno	

En la tabla 5.14, se presentan los valores de los coeficientes de correlación para los compuestos incluidos en el grupo I (interior), que se encuentran entre 0.198 y 0.996. La correlación de las concentraciones algunos compuestos, como tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno con las del resto es peor que la existente en el exterior. La concentración de este último, muestra buena correlación con las de los compuestos aromáticos con tiempo de retención mayor que el n-propilbenceno y peor con los compuestos aromáticos más ligeros. Las concentraciones de los compuestos con fórmula molecular C_8H_{10} muestran muy buena correlación ($R > 0.976$). Las concentraciones de los compuestos con fórmula molecular C_9H_{12} correlacionan algo peor ($R > 0.753$), a excepción del 1,2,4-trimetilbenceno, cuyas concentraciones no correlacionan con las del resto de compuestos con misma fórmula molecular.

Las concentraciones de benceno y estireno, no muestran correlación con las del resto de compuestos aromáticos, lo que indica que su origen en el aire interior puede ser diferente al del resto. Además, dadas las relaciones entre las concentraciones promedio medidas en interior y exterior, el origen de todos los compuestos aromáticos medidos, a excepción del benceno, parece ser mixta, tanto interior como exterior.

En el aire interior, las concentraciones de n-nonano y n-decano correlacionan con las de todos los compuestos aromáticos recogidos en el grupo I (interior) con coeficientes de correlación mayores que 0.528 y 0.578 respectivamente, excepto con las de tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno. Las concentraciones de n-nonano y n-decano correlacionan con un coeficiente de correlación de 0.972.

Tabla 5.14. Matriz de correlación de los compuestos aromáticos para las medidas realizadas en aire interior. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

449<N<450	tolu	ebenz	m/pxy	oxyl	nnon	npbnz	metol	petol	135tmb	oetol	124tmb
ebenz	0.531										
m/pxy	0.560	0.996									
oxyl	0.617	0.976	0.979								
nnon	0.324	0.927	0.910	0.869							
npbnz	0.416	0.829	0.836	0.796	0.797						
metol	0.589	0.668	0.698	0.698	0.528	0.753					
petol	0.553	0.858	0.858	0.858	0.795	0.828	0.805				
135tmb	0.593	0.789	0.792	0.810	0.716	0.777	0.812	0.966			
oetol	0.546	0.860	0.865	0.863	0.807	0.819	0.811	0.930	0.905		
124tmb	0.542	0.323	0.331	0.387	0.198	0.334	0.629	0.663	0.763	0.597	
ndec	0.402	0.936	0.925	0.905	0.972	0.801	0.578	0.817	0.750	0.834	0.228

Compuestos y coeficientes de correlación coloreados según su fórmula molecular: **C₈H₁₀** y **C₉H₁₂**

- **GRUPO II (interior): alcanos y cicloalcanos de 6 átomos de carbono, benceno y 1-hepteno + 2,2,4-trimetilpentano**

2-metilpentano
n-hexano
metilciclopentano
ciclohexano
benceno
1-hepteno + 2,2,4-trimetilpentano

En la tabla 5.15 se presenta la matriz de correlación para los COV incluidos en el grupo II (interior), con coeficientes de correlación entre 0.569 y 0.923.

Tabla 5.15. Matriz de correlación de los compuestos incluidos en el grupo II (interior). (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

N=450	2mpna	nhxa	mcypna	benz
n-hexano	0.923			
metilciclopentano	0.880	0.905		
benceno	0.729	0.633	0.678	
1-hepteno+2,2,4-trimetilpentano	0.638	0.569	0.718	0.599

Las concentraciones de algunos COV incluidos en el grupo III (exterior), 2-metilpentano, n-hexano y metilciclopentano, correlacionan también en aire interior. Además, se incluyen la suma de 1-hepteno y 2,2,4-trimetilpentano, antes incluidos en el grupo II y benceno, cuyas concentraciones no están correlacionadas en el exterior.

Aunque no se ha incluido en el grupo, las concentraciones de ciclohexano correlacionan con las del resto de COV del grupo con coeficientes de correlación que se encuentran entre 0.386 y 0.544.

Los COV del grupo II (interior) muestran concentraciones similares en aire interior y exterior, su fuente principal parece ser el aire exterior, dado que la relación entre las concentraciones promedio interior y exterior muestra valores entre 0.9 y 1.8.

- **GRUPO III (interior): alcanos y cicloalcanos de 7 y 8 átomos de carbono**

2-metilhexano 2,3-dimetilpentano 3-metilhexano n-heptano metilciclohexano	2,3,4-trimetilpentano 2-metilheptano 3-etilhexano+3-metilheptano n-octano
---	--

En la tabla 5.16 se presentan los coeficientes de correlación para este grupo de compuestos, con valores que oscilan entre 0.792 y 0.991.

Tabla 5.16. Matriz de correlación de los compuestos incluidos en el grupo III (interior). (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

436<N<450	2mhxa	23dmpna	3mhxa	nhep	mcyhxa	234tmp	2mhhep	3ehxa+3mhhep
23dmpna	0.974							
3mhxa	0.970	0.974						
nhep	0.924	0.924	0.978					
mcyhxa	0.914	0.925	0.976	0.990				
234tmp	0.897	0.875	0.868	0.846	0.834			
2mhhep	0.901	0.898	0.965	0.991	0.986	0.825		
3ehxa+3mhhep	0.876	0.876	0.932	0.953	0.947	0.806	0.951	
noct	0.863	0.892	0.901	0.881	0.878	0.792	0.872	0.843

- **Compuestos cuyas concentraciones en aire interior no están correlacionadas**

Para los siguientes compuestos no se ha encontrado correlación entre las concentraciones medidas en aire interior; ya que sus principales fuentes en el aire interior parecen ser diferentes.

1-penteno n-pentano ciclohexano tetracloroetileno
--

5.4.4. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES EN AIRE INTERIOR

El análisis de componentes principales se ha realizado de manera análoga al apartado 5.3.2. De los 31 COV medidos con GC-FID y GC-MS se han excluido 6 compuestos, para los que más del 20% de las concentraciones en interior son inferiores al límite de detección: n-hexano, metilciclopentano, la suma de 1-hepteno y 2,2,4-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano y tetracloroetileno. En la tabla 5.17 se muestran los valores de los 5 componentes principales obtenidos mediante los que se explica el 85.91% de la varianza.

Tabla 5.17. Análisis de componentes principales para 26 COV en el aire interior de la ETSI de Bilbao (N=416)

Compuesto	Grupo de correlación (interior)	Componente				
		1	2	3	4	5
1-penteno	-	0.07		0.72	0.17	
n-pentano	-			0.19	0.51	0.53
2-metilpentano	II	0.03		0.80	0.31	0.12
benceno	II			0.84	0.11	
ciclohexano	-	0.13		0.71		0.03
2-metilhexano	III	0.45	0.83	0.21		0.02
2,3-dimetilpentano	III	0.46	0.84	0.17	0.00	0.02
3-metilhexano	III	0.40	0.90	0.10		
n-heptano	III	0.32	0.93	0.07		
metilciclohexano	III	0.31	0.94	0.05		
tolueno	I	0.55		0.17		0.31
2-metilheptano	III	0.30	0.94	0.04		
3-etilhexano + 3-metilheptano	III	0.30	0.91	0.05		
n-octano	III	0.62	0.75		0.06	0.00
etilbenceno	I	0.91			0.24	0.00
m&p-xileno	I	0.91			0.23	
estireno	-	0.03		0.34	0.03	
o-xileno	I	0.89			0.17	0.02
n-nonano	I	0.88			0.29	
n-propilbenceno	I	0.85			0.13	
m-etiltolueno	I	0.74		0.14		
p-etiltolueno	I	0.90				0.03
1,3,5-trimetilbenceno	I	0.86		0.05		0.07
o-etiltolueno	I	0.90				
1,2,4-trimetilbenceno	I	0.48		0.30		0.20
n-decano	I	0.89			0.26	
Autovalor inicial		9.55	7.41	2.93	1.38	1.06
% de la varianza		36.73	28.50	11.28	5.31	4.09
% de la varianza acumulado		36.73	65.23	76.51	81.82	85.91

*Se muestran únicamente los valores positivos. Para cada componente se destacan en negrita los valores más elevados por grupos de correlación y se han coloreado por grupo de correlación.

El primer componente explica el 36.73% de la varianza y muestra un perfil similar al tráfico rodado. Los compuestos que presentan un mayor valor del componente 1 son los incluidos en el grupo I, es decir los compuestos aromáticos y los hidrocarburos lineales más pesados; los compuestos incluidos en el grupo III, alcanos y cicloalcanos de 7 y 8 átomos de carbono. Las fuentes de estos COV parecen ser tanto interiores como exteriores.

El segundo componente explica el 28.50% de la varianza. Los valores más elevados, los han presentado los compuestos recogidos en el grupo III; por lo que el componente 2 puede representar una fuente interior de COV.

El tercer componente explica el 11.28% de la varianza. Los valores más elevados los han presentado los COV incluidos en el grupo II y los COV cuyas concentraciones no están correlacionadas: 1-penteno, ciclohexano y estireno.

El cuarto y quinto componente explican el 5.31% y 4.09% de la varianza respectivamente y los valores más elevados se registran para el n-pentano, un compuesto cuyas concentraciones no están correlacionadas. Mientras que el cuarto componente muestra valores elevados para 2-metilpentano y los dos únicos hidrocarburos lineales incluidos en el grupo I; el quinto componente muestra valores elevados de tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno, aquellos compuestos aromáticos cuyas concentraciones muestran peor correlación con los compuestos del grupo I.

Resumiendo, al igual que en el aire ambiente exterior, los componentes 2-5 parecen ser fuentes diferentes al tráfico rodado. Concretamente, es probable que estos componentes correspondan con fuentes interiores. La excepción es el componente 3, ya que compuestos de procedencia mixta como 2-metilpentano y benceno presentan valores elevados para este componente.

5.4.5. ESTUDIO DE CASOS SELECCIONADOS EN AIRE INTERIOR

En este apartado se muestran episodios de altas concentraciones durante la medida simultánea en interior y exterior. Existen dos situaciones en las que se pueden dar concentraciones elevadas en el interior. La primera se debe a fuentes exteriores y la segunda a fuentes interiores (Durana et al., 2008c).

- **COV de procedencia principalmente exterior**

Cuando las fuentes de COV son exteriores, el pico de concentración elevada se observa en el aire interior con cierto retraso respecto al aire exterior. En las figuras 5.55, 5.56 y 5.57, se muestran, a modo de ejemplo, las concentraciones en el aire exterior e interior para n-hexano, benceno y tetracloroetileno durante la semana del 18 al 24 de febrero. Se observa que los valores de concentración elevada se detectan en el aire interior, entre 2 y 4 horas después que en el exterior. Sin embargo, la relación entre la concentración máxima en aire interior y en el exterior no se mantiene constante, ya que ambas dependen de varios factores: condiciones dispersivas en el exterior, ventilación del ambiente interior, reactividad del compuesto medido, etc. (Wheschler, 2009).

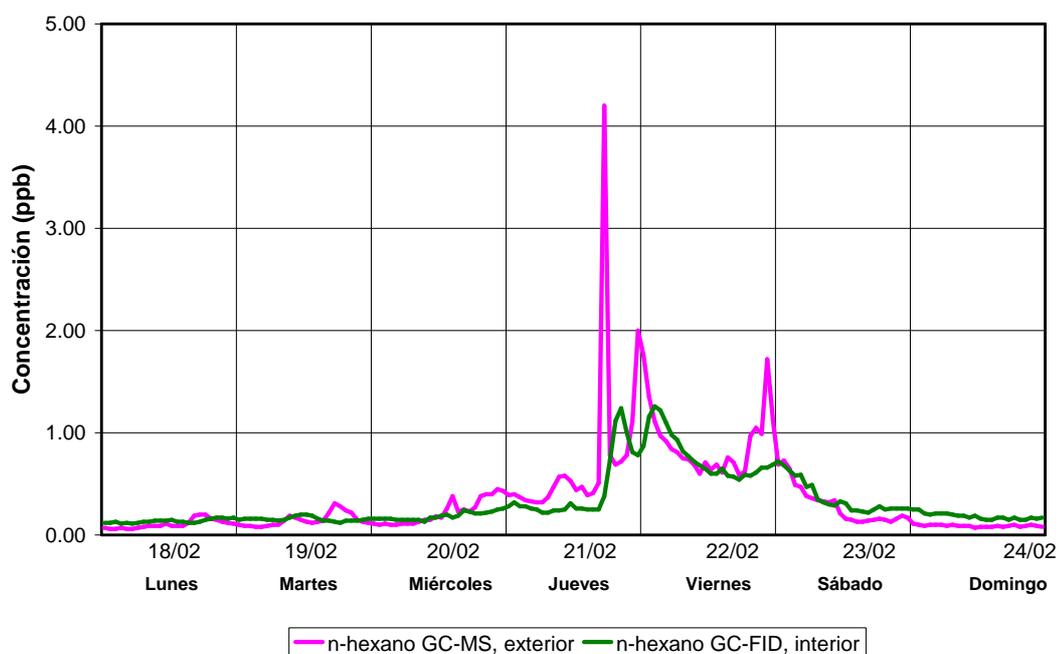


Figura 5.55. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de n-hexano registradas en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao

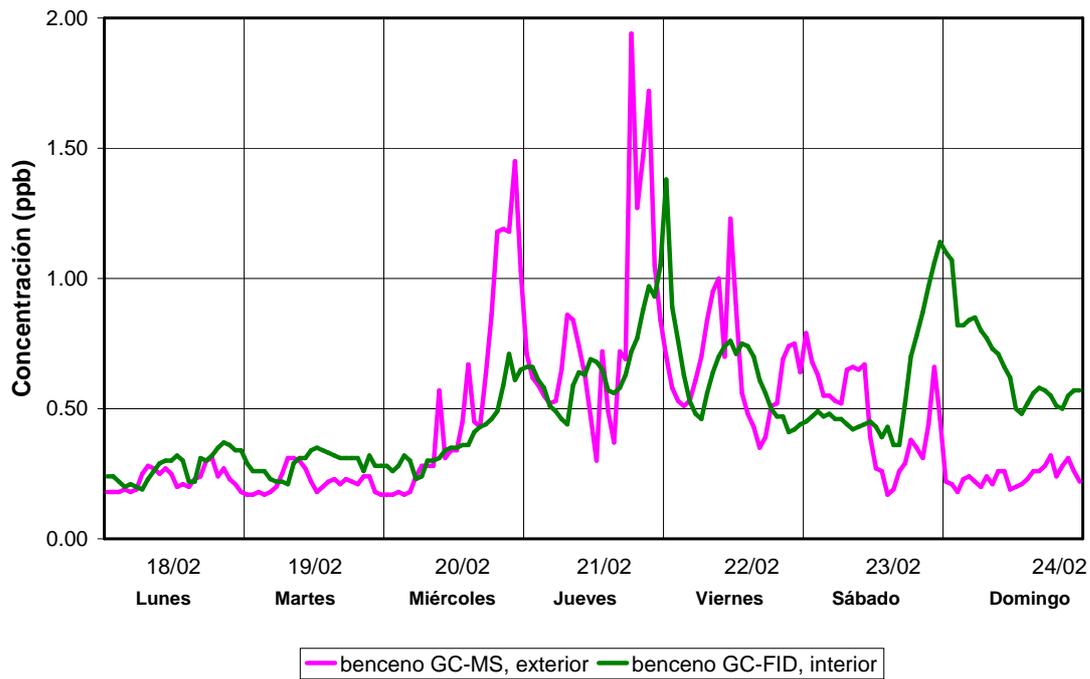


Figura 5.56. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de benceno registradas en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao

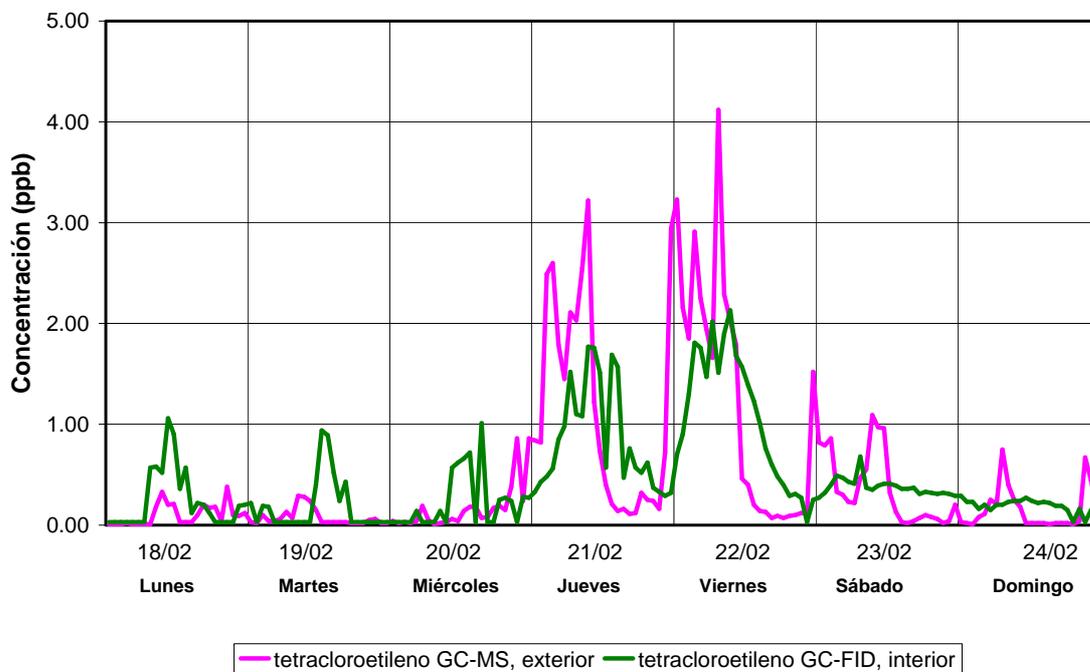


Figura 5.57. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de tetracloroetileno registradas en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao

Para n-hexano, benceno y tetracloroetileno la concentración promedio en interior suele ser mayor que en exterior, pero los máximos en aire interior debidos a fuentes exteriores no suelen superar los valores máximos registrados en el exterior y el descenso de concentración se produce de manera más atenuada en el interior.

En la tabla 5.18 se resumen las concentraciones en el exterior mayores que 1.00 ppb detectadas para n-hexano, las concentraciones mayores que 1.50 ppb para benceno y las concentraciones de tetracloroetileno mayores que 3.00 ppb, la semana representada, en la que las concentraciones máximas en aire interior son menores a las del exterior.

Tabla 5.18. Resumen de máximos de concentración de algunos COV en aire interior debidos a altas concentraciones registradas en el exterior.

COV	Exterior		Interior	
	Concentración (ppb)	Fecha y hora dd/mm, hh	Concentración (ppb)	Fecha dd/mm, hh
n-hexano	4.20	21/02,17 UTC	1.24	21/02,20 UTC
	2.00	23/02,21 UTC	1.26	22/02,03 UTC
	1.72	22/02,22 UTC	0.72	23/02,00 UTC
benceno	1.94	21/02,18 UTC	0.97	21/02,21 UTC
	1.72	21/02,21 UTC	1.38	22/02,00 UTC
tetracloroetileno	3.22	21/02,09 UTC	1.69	22/02,13 UTC
	3.23	22/02,00 UTC	1.81	22/02,03 UTC
	4.12	22/02,07 UTC	2.13	22/02,09 UTC

Asimismo, las concentraciones de 2-metilpentano y metilciclopentano, que correlacionan con las de n-hexano tanto en aire interior como en aire exterior, presentan la misma tendencia que este último.

- **COV de procedencia interior y exterior**

Por otro lado, cuando las fuentes son tanto interiores como exteriores, se pueden observar episodios de altas concentraciones en el aire interior debidas ambos orígenes. En la figura 5.58 se presentan las concentraciones de n-heptano registradas la semana 18 al 24 de febrero.

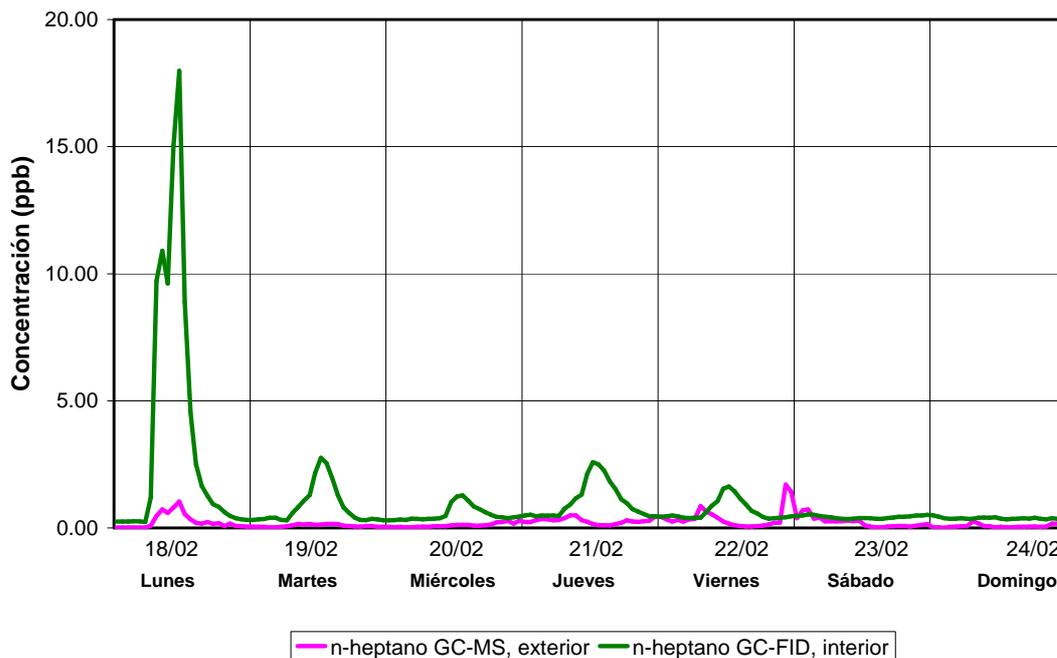


Figura 5.58. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de n-heptano registradas en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao

Se observan varios máximos de concentración de n-heptano en el interior, posiblemente asociados a fuentes interiores, de lunes a viernes entre las 11 y 13 UTC, cuando el edificio está ocupado. Este hecho se ha observado durante todo el periodo en el que se han llevado a cabo medidas en el aire interior. La noche del viernes, cuando el edificio se encuentra inactivo, se observa un pico de alta concentración en el exterior que se aprecia levemente en el interior unas horas después.

Al igual que para n-heptano, se observan picos de concentración elevada asociados a fuentes interiores, los días laborables para el resto compuestos incluidos en el grupo III (interior): 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 3-metilhexano, metilciclohexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2-metilheptano, la suma de 3-etilhexano y 3-metilheptano, y n-octano.

En las figuras 5.59 y 5.60 se muestran las concentraciones de algunos alcanos ramificados de 7 átomos de carbono. Se observa que sus concentraciones siguen la misma tendencia en el exterior y en el interior. Además, aunque las concentraciones registradas en aire interior son mayores que las registradas en el exterior, la abundancia relativa entre estos compuestos se mantiene.

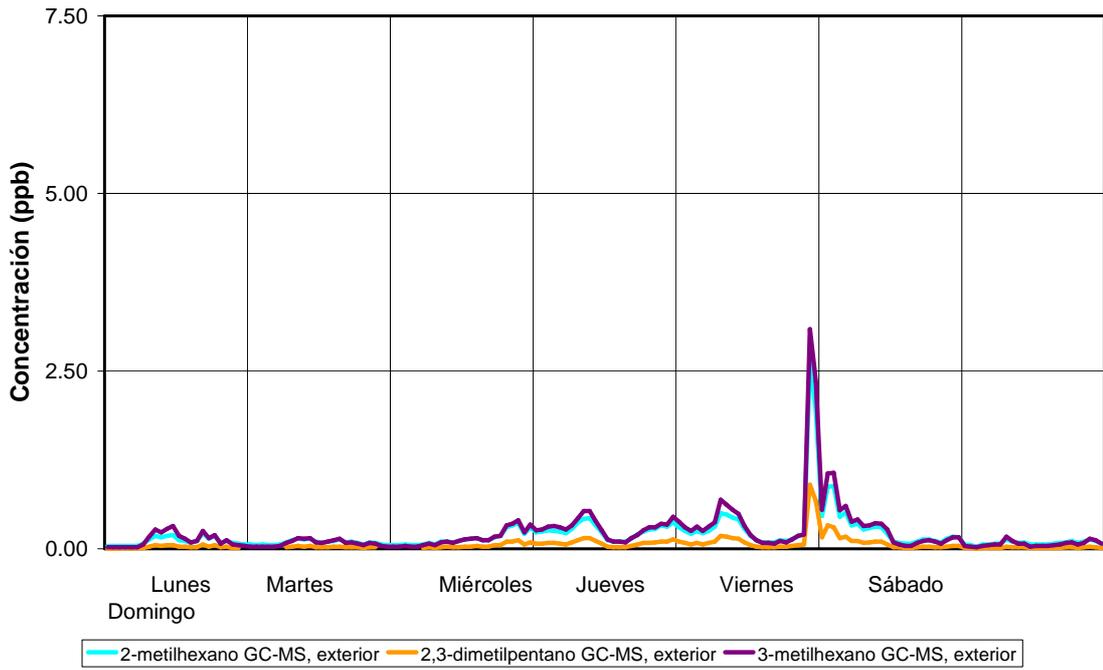


Figura 5.59. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano y 3-metilhexano en el aire exterior de la ETSI de Bilbao

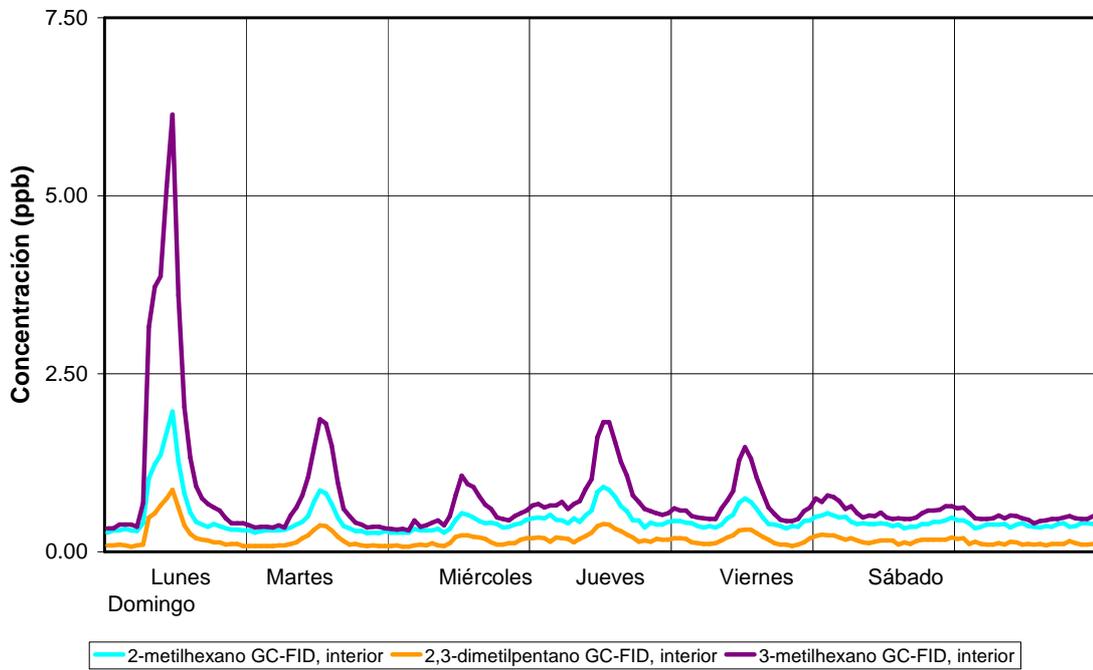


Figura 5.60. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano y 3-metilhexano en el aire interior de la ETSI de Bilbao

A modo de ejemplo, en la tabla 5.19 se incluyen algunos máximos de concentración en el interior para n-heptano y tolueno.

Tabla 5.19. Resumen de máximos de concentración de algunos COV en aire interior. Se indica cuando se corresponde con un máximo en el exterior.

COV	Exterior		Interior	
	Concentración (ppb)	Fecha	Concentración (ppb)	Fecha
n-heptano	-	-	17.98	18/02, 11 UTC
	-	-	2.76	19/02, 12 UTC
	-	-	1.28	20/02, 13 UTC
	-	-	2.50	21/02, 13 UTC
	-	-	1.63	22/02, 13 UTC
	1.71	22/02, 22 UTC	0.53	23/02, 02 UTC
tolueno	-	-	19.80	19/02, 13 UTC
	-	-	24.12	20/02, 14 UTC
	9.69	21/02, 08 UTC	6.88	21/02, 11 UTC
	5.86	22/02, 08 UTC	4.72	22/02, 11 UTC

A diferencia del n-heptano, los máximos de este último compuesto registrados en el aire interior (días 19, 20, 21 y 22 de febrero; tabla 5.19) no se repiten el resto de semanas en las que se han medido COV en interior. En la figura 5.61 se presentan las concentraciones de tolueno del 18 al 24 de febrero.

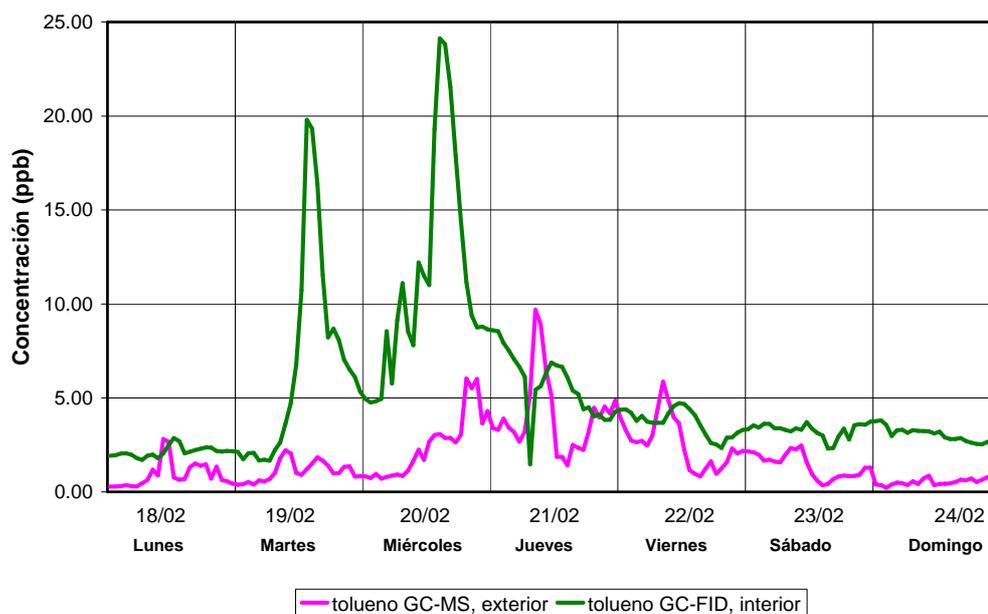


Figura 5.61. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de tolueno registradas en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao

Se aprecia el mismo comportamiento descrito para tolueno, para el resto de COV del grupo I (interior), es decir, todos los compuestos aromáticos (excepto benceno y estireno) y los alcanos lineales n-nonano y n-decano. En las figuras 5.62 y 5.63 se muestran las concentraciones en aire interior y exterior de algunos COV del grupo I (interior), donde se observa que sus concentraciones siguen la misma tendencia tanto en exterior como en interior.

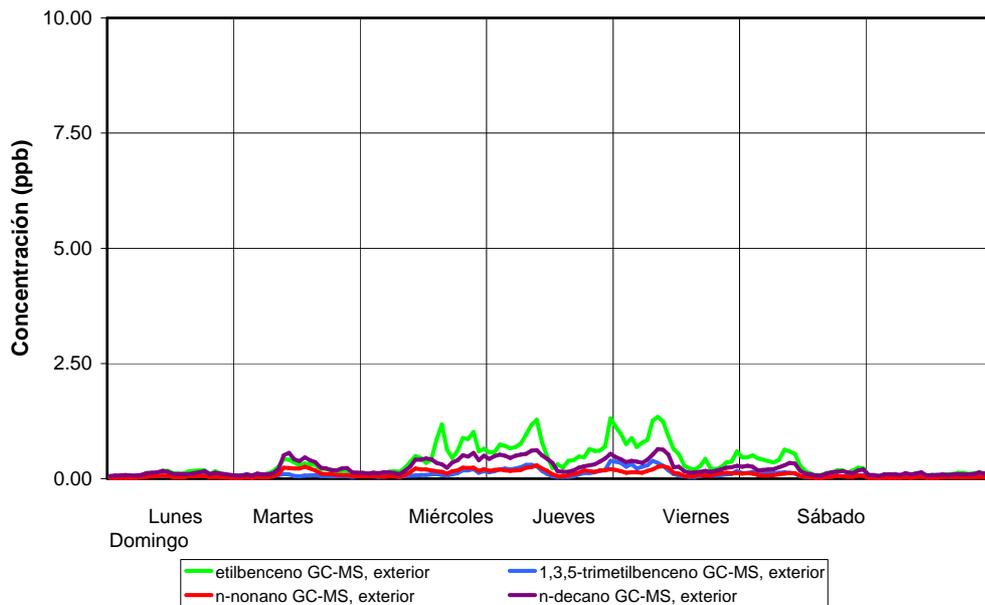


Figura 5.62. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de algunos compuestos del grupo I (interior) en el aire exterior de la ETSI de Bilbao

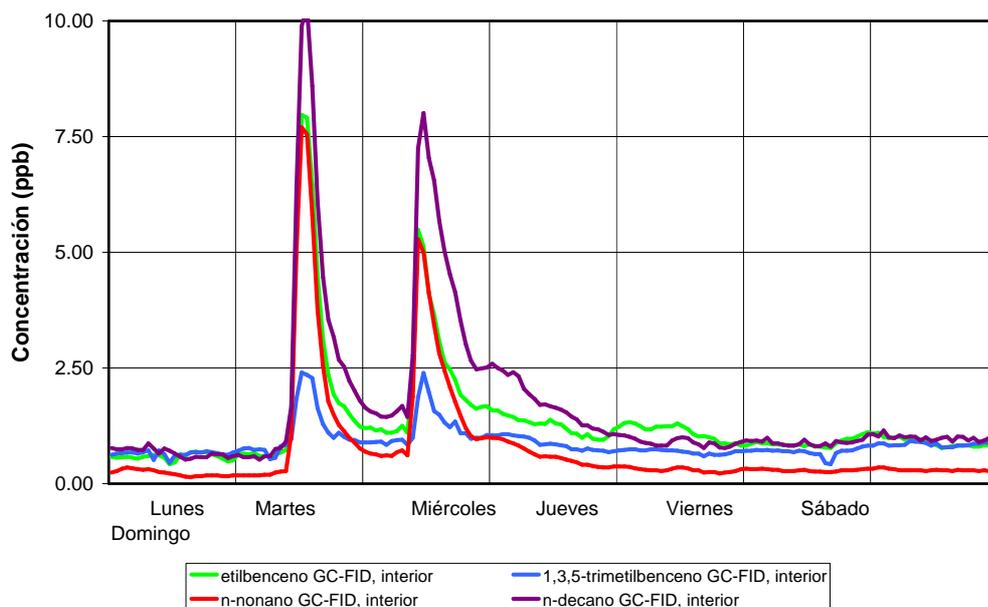


Figura 5.63. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de algunos compuestos del grupo I (interior) en el aire interior de la ETSI de Bilbao

Por último, los compuestos no incluidos en ninguno de los grupos de correlación 1-penteno, n-pentano y ciclohexano parecen tener origen exterior; dado que la relación entre la concentración medida en el aire interior y el exterior se encuentra en torno a la unidad.

Sin embargo, se ha observado que estos compuestos también pueden tener fuentes interiores. En la figura 5.64 se muestran las concentraciones de n-pentano desde el 18 al 24 de febrero; donde hay que señalar la concentración de 17.66 ppb de n-pentano el día 22 de febrero a las 22 UTC, de origen interior.

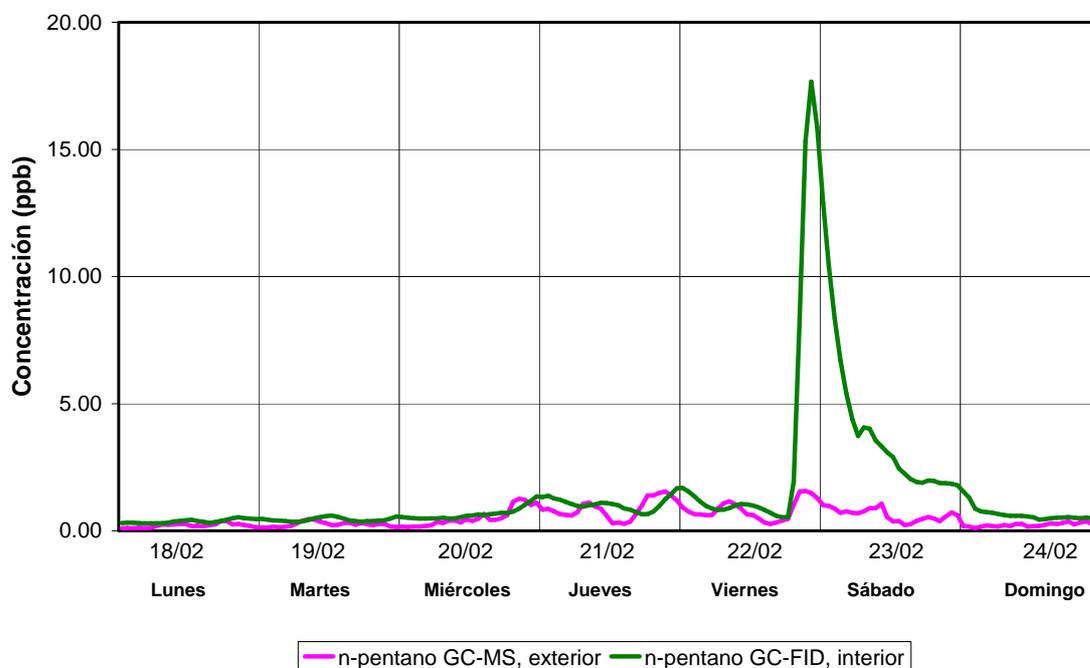


Figura 5.64. Semana del 18 al 24 de febrero de 2008. Concentraciones de n-pentano registradas en el aire interior y exterior de la ETSI de Bilbao

En la figura 5.65 se muestran las concentraciones de COV clorados medidas en aire interior mediante GC-MS. No se ha incluido la concentración medida en aire exterior, ya que no ha sido posible determinar de manera fiable la concentración de tetracloruro de carbono ni de tricloroetileno mediante el GC-FID.

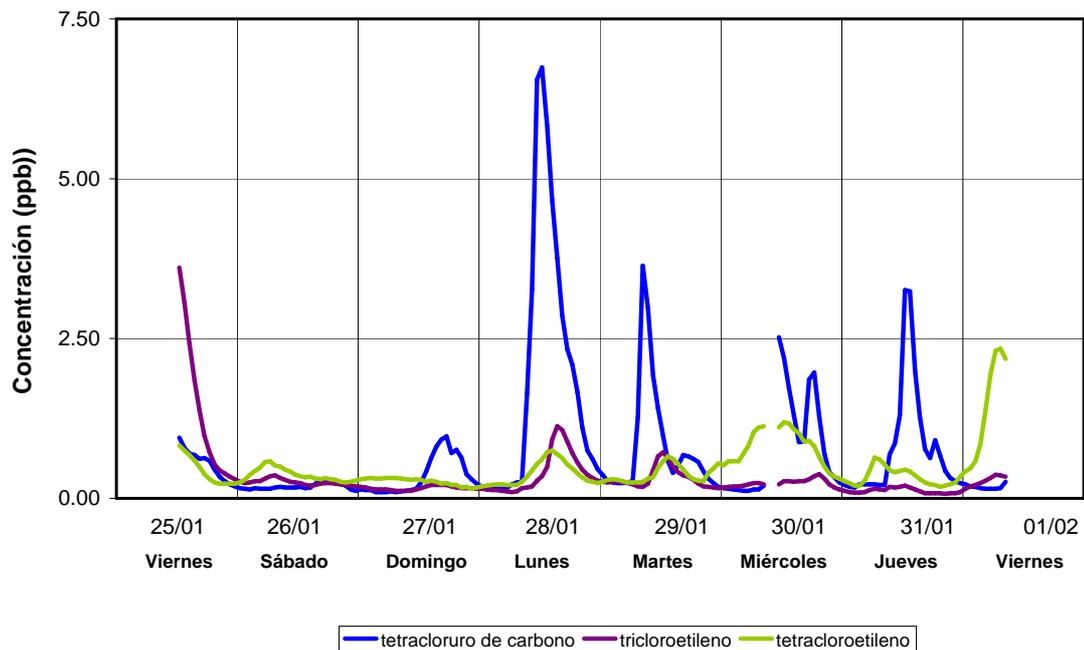


Figura 5.65. Concentraciones horarias de los COV clorados registradas en el aire interior de la ETSI de Bilbao, 25 de enero – 1 de febrero

Se observa que existen fuentes de tetracloruro de carbono en el interior del edificio, ya que se registran concentraciones de casi 7 ppb en el interior, siendo las concentraciones de este COV en el exterior prácticamente constantes y de alrededor de 0.16 ppb (apartado 5.2.2). Además, los picos de concentración de tetracloruro de carbono en interior se registran incluso en días festivos: el domingo 27 de enero se registra alrededor de 1 ppb. Por tanto, se requiere un estudio más exhaustivo para comprobar el origen de tetracloruro de carbono, ya que es posible que tenga que ver con actividades en el interior del edificio.

Tricloroetileno y tetracloroetileno (figura 5.65) presentan valores máximos en interior de 0.33 y 0.47 ppb, inferiores a las que suelen registrarse en aire exterior. La relación entre la concentración interior y exterior para tetracloroetileno suele estar en torno a la unidad, lo que indica que su origen pueden ser principalmente fuentes exteriores.

5.5. EVALUACIÓN DE LOS RIESGOS POR INHALACIÓN DE COV EN AMBIENTES INTERIORES Y EXTERIORES.

Uno de los motivos para realizar medidas de COV, es la evaluación del riesgo que supone su presencia en el aire ya que pueden ser inhalados y algunos de ellos son tóxicos y/o cancerígenos.

Para evaluar el riesgo por inhalación, se han seguido las etapas descritas en el apartado 2.2.2. La primera etapa es la identificación del riesgo, mediante la evaluación de los efectos adversos que puede tener en la salud la inhalación de un COV individual, teniendo en cuenta si es cancerígeno o no.

La segunda etapa es la evaluación la respuesta del organismo humano a las concentraciones de COV (Hertel et al., 2001). Se dispone de datos tabulados del incremento del riesgo carcinogénico para compuestos cancerígenos y concentraciones de referencia a las que se dan efectos adversos en la salud (NJ-DEP, New Jersey Department of Environmental Protection, 2007).

La tercera etapa es la evaluación de la exposición, para lo que habría que tener en cuenta el tiempo de exposición en ambientes interiores y exteriores por separado. En este estudio se han tenido en cuenta las concentraciones promedio en el exterior de la ETSI de Bilbao en el periodo de medida (enero 2006 – febrero 2008) y las concentraciones promedio en el interior (24 enero – 1 febrero), cuando las concentraciones han sido medidas mediante GC-MS.

Para las sustancias cancerígenas, el incremento del riesgo carcinogénico (IR) se ha calculado mediante la siguiente expresión (Masters y Ela, 2008):

$$IR = [COV] \cdot PF$$

Donde, [COV] es la concentración de COV a la que una persona está expuesta por inhalación a lo largo de la vida ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y PF es el factor de potencia ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)⁻¹, que es la pendiente de la curva dosis-respuesta (en este caso, el incremento del riesgo carcinogénico frente a dosis), que a bajas concentraciones suele ser lineal y sus valores están tabulados (NJ-DEP, 2007).

Para los COV no cancerígenos, se calcula el índice de peligro para la dosis de referencia (RfD), dosis establecida por debajo del nivel en el que se haya observado cualquier efecto adverso para la salud. El índice de peligro (IP) es un parámetro adimensional que indica que no existe riesgo significativo de toxicidad sistémica si presenta un valor por debajo de la unidad. Los valores por encima de la unidad podrían presentar riesgo:

$$IP = \frac{\text{Dosis media diaria } (\mu\text{g} / \text{m}^3)}{\text{Rfd } (\mu\text{g} / \text{m}^3)}$$

En la tabla 5.20 se presentan los valores del incremento del riesgo carcinogénico (IR) y del índice de riesgo (IP) para los compuestos cuantificados de los que se dispone datos de toxicidad, factor de potencia (PF) y dosis de referencia (RfD); tanto para ambiente exterior como para interior. La concentración de COV se expresa en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a 293 K y 101.3 kPa

Tabla 5.20. Incremento del riesgo carcinogénico (IR) e índices de peligro (IP) de varios COV en ambiente interior y exterior.

COV	PF ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ⁻¹	RfD ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Exterior			Interior		
			Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	IR	IP	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	IR	IP
n-hexano	-	700	0.61	-	$8.7\cdot 10^{-4}$	1.47	-	$2.1\cdot 10^{-3}$
metilciclohexano	-	3000	0.24	-	$8.2\cdot 10^{-5}$	1.18	-	$3.9\cdot 10^{-4}$
benceno	7.8E-06	30	1.59	$1.2\cdot 10^{-6}$	$5.3\cdot 10^{-2}$	2.11	$1.6\cdot 10^{-5}$	$7.0\cdot 10^{-2}$
tolueno	-	300	11.06	-	$3.7\cdot 10^{-2}$	29.50	-	$9.8\cdot 10^{-2}$
etilbenceno	2.5E-06	-	3.22	$8.0\cdot 10^{-6}$	-	4.89	$1.2\cdot 10^{-5}$	-
xilenos*	-	100	12.26	-	$1.2\cdot 10^{-1}$	19.75	-	$2.0\cdot 10^{-1}$
estireno	5.7E-07	1000	0.69	$3.9\cdot 10^{-7}$	$6.9\cdot 10^{-4}$	2.21	$1.3\cdot 10^{-6}$	$2.2\cdot 10^{-3}$
i-propilbenceno	-	400	0.10	-	$2.5\cdot 10^{-4}$	0.60	-	$1.5\cdot 10^{-3}$
tetracloruro de carbono	1.5E-05	40	1.09	$1.6\cdot 10^{-5}$	$2.7\cdot 10^{-2}$	4.48	$6.7\cdot 10^{-5}$	$1.1\cdot 10^{-2}$
tricloroetileno	2.0E-06	600	0.71	$1.4\cdot 10^{-6}$	$1.2\cdot 10^{-3}$	2.35	$4.7\cdot 10^{-6}$	$3.9\cdot 10^{-3}$
tetracloroetileno	5.9E-06	35	1.66	$9.8\cdot 10^{-6}$	$4.7\cdot 10^{-2}$	3.31	$2.0\cdot 10^{-5}$	$9.5\cdot 10^{-2}$

*mezcla de isómeros, o-, m- y p-xileno

El valor del riesgo carcinogénico que se considera insignificante es uno entre un millón (NJ-DEP, 2007). El incremento del riesgo carcinogénico supera dicho valor, para todos los COV presentados en la tabla 5.20 tanto en ambiente exterior como en interior; excepto para el estireno en el exterior. Por tanto, según los valores del factor de potencia y las concentraciones utilizadas, la exposición a COV cancerígenos supone un incremento significativo del riesgo carcinogénico. Los valores más elevados corresponden a tetracloruro de

carbono, $6 \cdot 10^{-5}$ y $6.7 \cdot 10^{-5}$ en aire exterior e interior respectivamente. El resto de compuestos, todos ellos aromáticos o clorados, presentan valores de IR entre $3.9 \cdot 10^{-7}$ y $9.8 \cdot 10^{-6}$ en aire exterior y entre $1.3 \cdot 10^{-6}$ y $2.1 \cdot 10^{-6}$ en aire interior. Para todos los compuestos seleccionados, el incremento del riesgo carcinogénico es mayor que en el interior respecto del exterior; por ser mayor la concentración registrada en el interior.

En cuanto al índice de peligro, para ninguno de los compuestos se supera el valor de la unidad, por lo que según los valores de dosis de referencia y concentraciones utilizados la exposición prolongada a estos compuestos no parece suponer un peligro potencial. Los valores más elevados de índices de peligro se muestran para la mezcla de xilenos, dada la elevada concentración que supone la suma de las concentraciones de los isómeros o-, m- y p-xileno; seguidos de tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, benceno y tolueno.

Adicionalmente, habría que tener en cuenta si la exposición a mezclas de COV tiene efectos sinérgicos, aditivos o antagónicos, es decir, si la respuesta biológica a la exposición de todos ellos es mayor, igual o menor que la esperada si se sumasen los efectos de cada COV individual (ATSDR, 2009). No obstante, también habría que tener en cuenta otros agentes cancerígenos y/o tóxicos del aire (Son et al., 2003; Belpomme et al., 2007).

Se han sumado los efectos individuales de cada COV y se ha obtenido que el índice total de riesgo carcinogénico por inhalación de los COV estudiados es $4.8 \cdot 10^{-5}$ y $1.2 \cdot 10^{-4}$ en aire exterior e interior respectivamente, en ambos casos se supera el valor de uno entre un millón. La suma de los índices de peligro individuales es $2.9 \cdot 10^{-1}$ y $5.8 \cdot 10^{-1}$ en aire interior y exterior respectivamente, en ninguno de los casos se supera el valor de la unidad.

En resumen, aunque no se ha podido obtener el riesgo real a la exposición de COV por inhalación teniendo en cuenta el tiempo de exposición, los resultados muestran que el riesgo es mayor que en ambientes interiores, donde las concentraciones de los COV seleccionados suelen ser elevadas y los seres humanos pasan la mayor parte del tiempo (Brown, 2000).

5.6. ESTUDIO DE EPISODIOS Y CASOS SELECCIONADOS

En este apartado se presentan periodos durante los que se han registrado concentraciones de COV más elevadas de lo habitual (episodios), casos en los que se ha observado alguna particularidad en las concentraciones de uno o varios COV y situaciones en las que se ha podido establecer una relación estrecha entre las concentraciones de COV y las condiciones meteorológicas. Para ello, ha sido necesario detallar las características generales y dispersivas del lugar donde se llevan a cabo las medidas de COV, la ETSI de Bilbao.

5.6.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES Y DISPERSIVAS DEL ÁREA DE ESTUDIO

La villa de Bilbao, capital de la provincia de Bizkaia cuenta con 353340 habitantes según el padrón de 2008 (INE, 2008). Es el principal núcleo urbano del área metropolitana de Bilbao, una conurbación de algo menos de un millón de habitantes formada por 35 municipios (Diputación Foral de Bizkaia, 2006). Es la quinta área metropolitana de España en número de habitantes. Supone el 79% de la población total de Bizkaia y el 53% de la población total de la CAPV (INE, 2008). La ETSI de Bilbao está situada en el núcleo urbano, tal y como se muestra en la figura 5.66 donde, además de presentarse la topografía de la zona y los valles más importantes, se han sombreado en rojo los principales núcleos urbanos e industriales del área metropolitana de Bilbao.

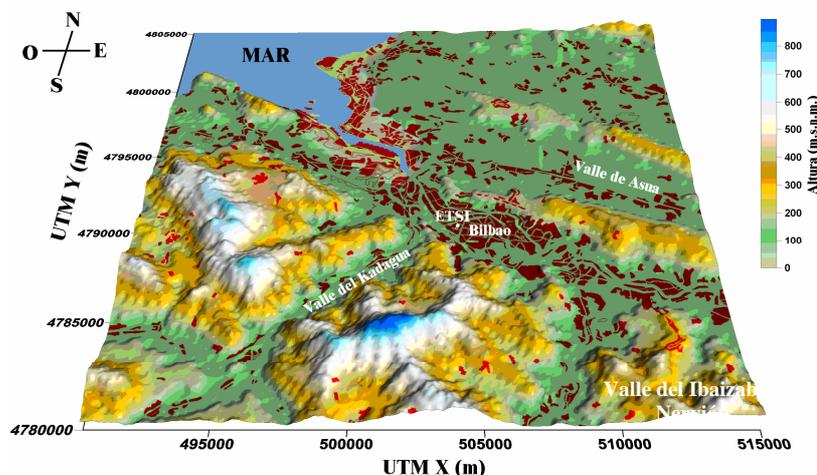


Figura 5.66. Topografía del área metropolitana de Bilbao. Se han sombreado en rojo los principales núcleos urbanos e industriales.

En las figuras 5.67 y 5.68 (adaptadas de Google Earth, 2007) se han señalado las principales vías y carreteras de entrada a la villa; que suelen soportar densidades de tráfico elevadas, lo que puede suponer una fuente importante de COV. En la figura 5.68 se han señalado las estaciones “Feria” y “Mazarredo” de la Red de vigilancia y control de la calidad del aire de la CAPV.



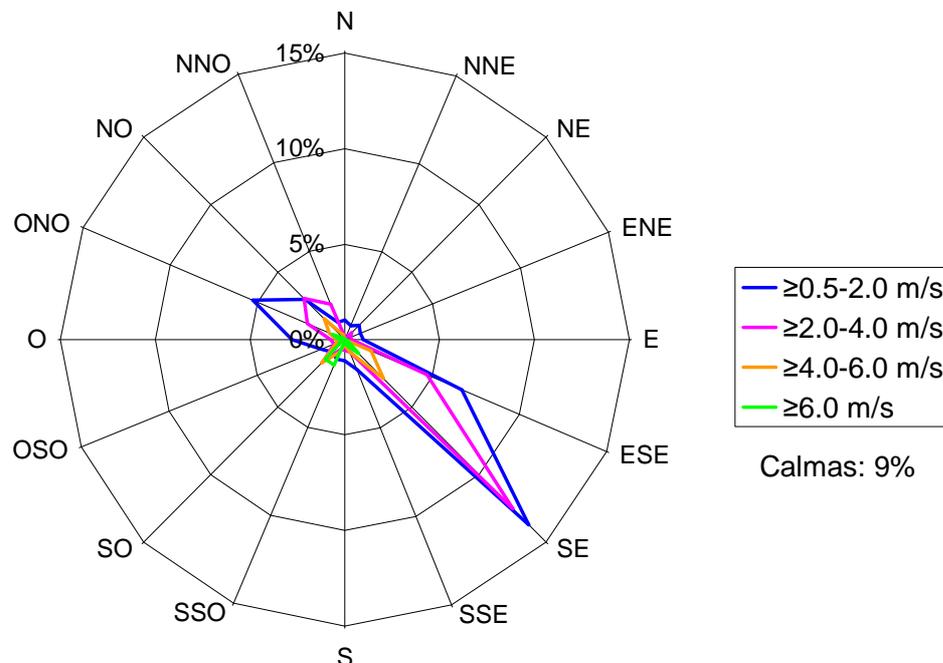
Figura 5.67. Vista de parte del área metropolitana de Bilbao. Se han señalado las principales vías de comunicación alrededor de la villa



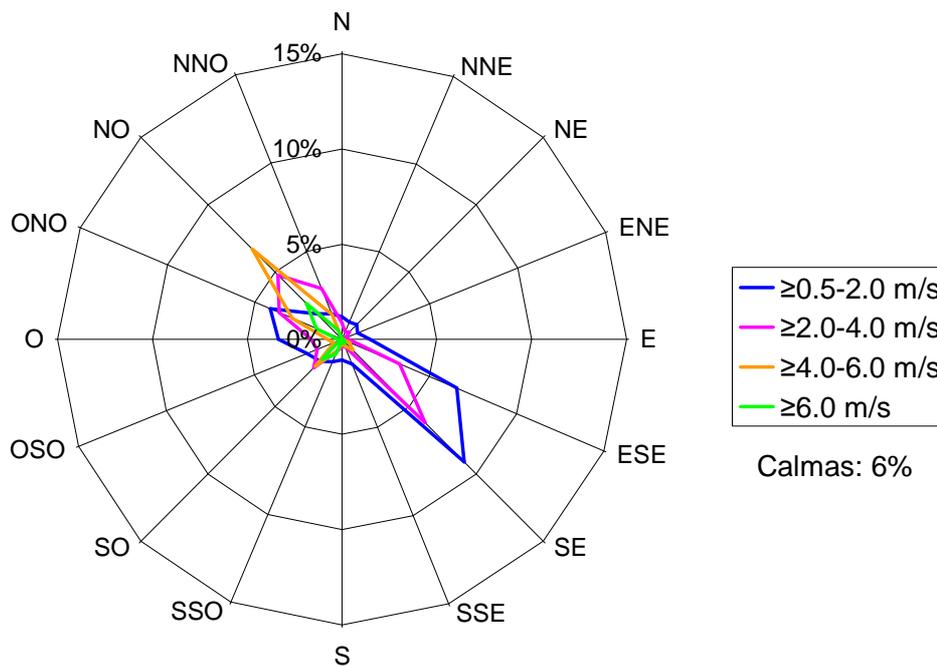
Figura 5.68. Vista de parte de la villa de Bilbao. Se han señalado las principales vías de comunicación, la ETSI de Bilbao y las estaciones “Feria” y “Mazarredo”

La autopista A-8 a su paso por Bilbao tiene una intensidad de tráfico media diaria de más de 80000 vehículos (Departamento de Transportes y Obras Públicas del Gobierno Vasco, 1999), siendo la intensidad de tráfico media diaria de 23595 vehículos para el Área Metropolitana de Bilbao (Diputación Foral de Bizkaia, 2007). Así el punto de muestreo es óptimo para evaluar la influencia del tráfico y las emisiones debidas a la industria cercana.

La ETSI de Bilbao se ubica en la margen izquierda de la ría Nervión-Ibaizabal y a una distancia tal que la influencia de la canalización de los vientos en el valle del Nervión-Ibaizabal es importante. En la figura 5.69 se muestra la rosa de vientos para la estación "Feria" de la Red de vigilancia y control de la calidad del aire de la CAPV. Se han tomado los datos desde octubre de 2007 hasta febrero de 2008; periodo para el que se dispone de datos en dicha estación y para el que el GC-MS se encontraba midiendo COV. Se han considerado calmas las velocidades de viento inferiores a 0.5 m/s, ya que pueden dar lugar a errores erráticos de la dirección de viento asignada. En la figura 5.70 se muestra la rosa de vientos correspondiente al año 2006 completo para la misma estación.



**Figura 5.69. Rosa de vientos de la estación de medida "Feria".
Octubre 2007 - Febrero 2008**



**Figura 5.70. Rosa de vientos de la estación de medida "Feria".
Enero - Diciembre 2008**

Tanto durante el periodo octubre 2007–febrero 2008, como durante el año 2008, las direcciones de viento predominantes corresponden a ciclos de brisas de mar y tierra a lo largo del valle del Nervión-Ibaizabal, con vientos flojos del NO y SE respectivamente.

Las brisas de mar suelen establecerse en las horas centrales del día, cuando el calentamiento solar es suficiente para que la diferencia de temperatura mar-tierra genere una circulación local canalizada en la dirección NO. Sin embargo, las brisas de tierra corresponden a periodos nocturnos y primeras horas de la mañana, con flujos de derrame de dirección SE.

En la figura 5.71 se presentan las rosas de frecuencias de dirección de los máximos diarios de los contaminantes habitualmente medidos en las estaciones de la Red de vigilancia y control de la calidad del aire de la CAPV: CO, NO, NO₂ y O₃, en la estación de "Mazarredo". Se han excluido las calmas.

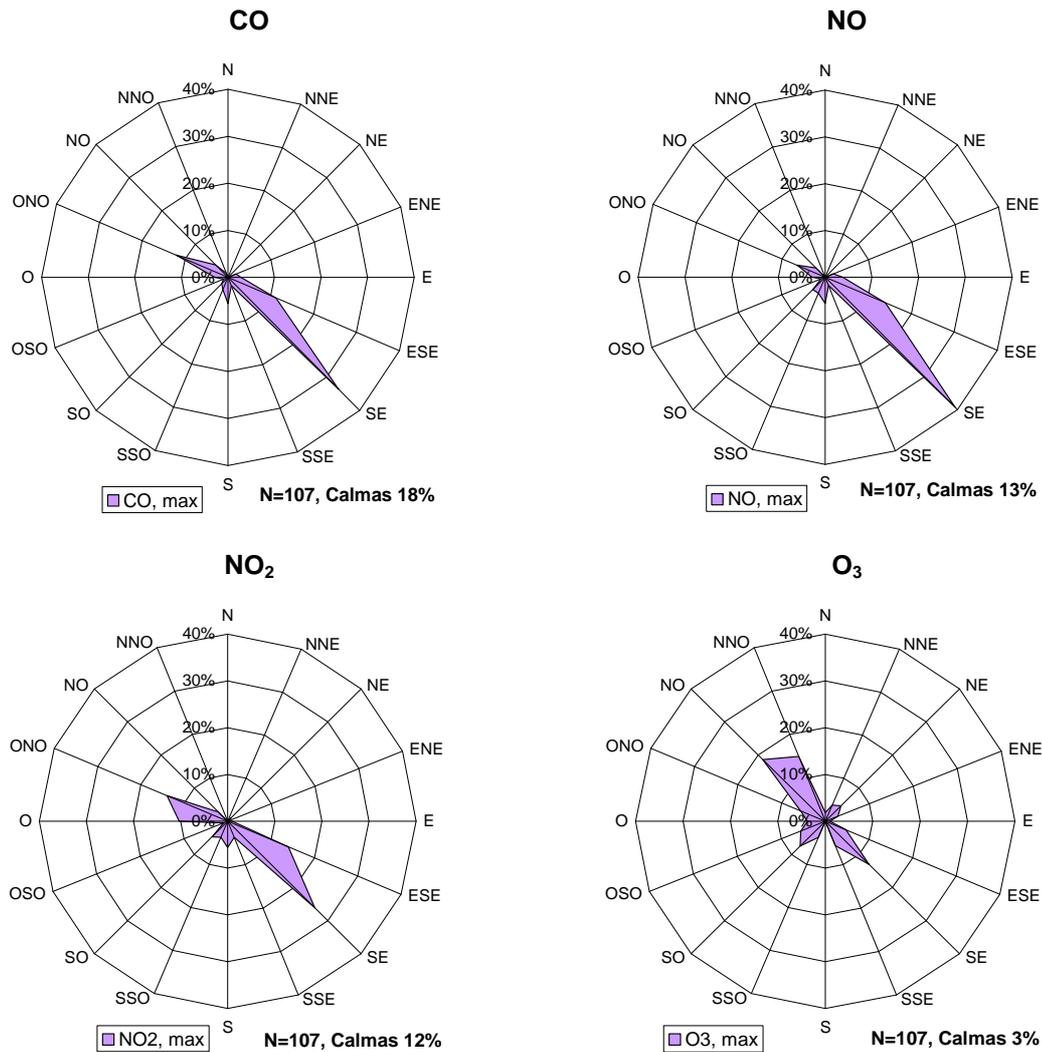


Figura 5.71. Rosas de frecuencia de los máximos diarios de concentración de algunos contaminantes. Estación de "Mazarredo". Octubre 2007 - Febrero 2008

El CO y NO presentan máximos diarios asociados a la dirección de viento predominante, sureste, ya son contaminantes primarios, principalmente emitidos por el tráfico rodado y fuentes industriales. La concentración máxima diaria de los contaminantes primarios está asociada a vientos de derrame, con situaciones de calma relativamente frecuentes.

Los máximos diarios de NO₂ están asociados a vientos de derrame del sureste y a vientos canalizados del noroeste, con situaciones de calma frecuentes en las que la masa de aire se encuentra parcialmente oxidada. El O₃ es un contaminante secundario que suele mostrar máximos de concentración diarios con direcciones de viento diferentes de las predominantes y raramente asociadas a situaciones de calma.

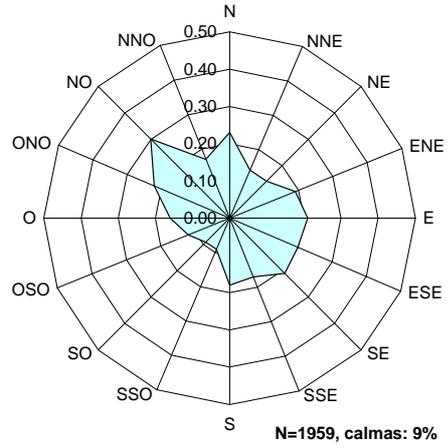
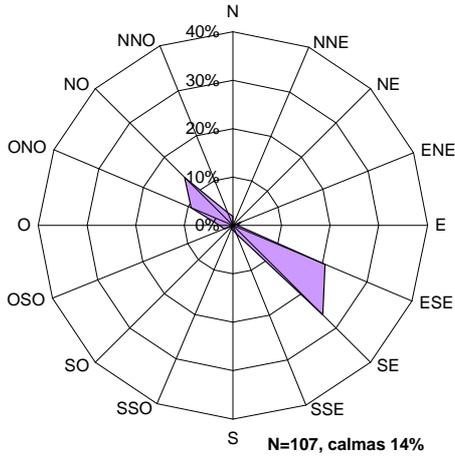
Las figuras 5.72, 5.73 y 5.74 presentan las rosas de frecuencias de direcciones de viento asignadas al máximo diario (izquierda) y el promedio de concentración para cada dirección de viento (derecha) para COV de diferentes orígenes. En los casos en los que se registran dos máximos diarios con diferente dirección de viento, se toma como máximo aquella que presenta una mayor respuesta en la integración del pico cromatográfico correspondiente.

En la figura 5.72 se presentan algunos COV cuyo principal origen es el tráfico rodado. Para 2,2,4-trimetilpentano y tolueno, la dirección del máximo de concentración diaria suele estar asociado a alguna de las direcciones de viento de derrame predominantes, principalmente, sureste. El n-hexano, presenta la mayor parte de sus máximos diarios asociados a dicha dirección, pero también presenta una frecuencia importante de máximos asociados a la dirección noroeste o vientos de canalización a lo largo del valle. Esto puede ser debido a que algunos máximos de n-hexano tienen origen industrial, como se concluyó en el apartado 5.3.2 mediante el análisis de componentes principales.

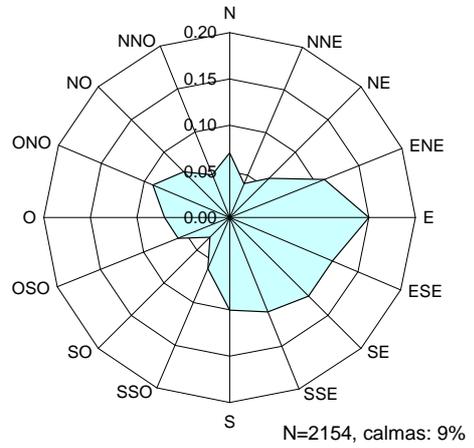
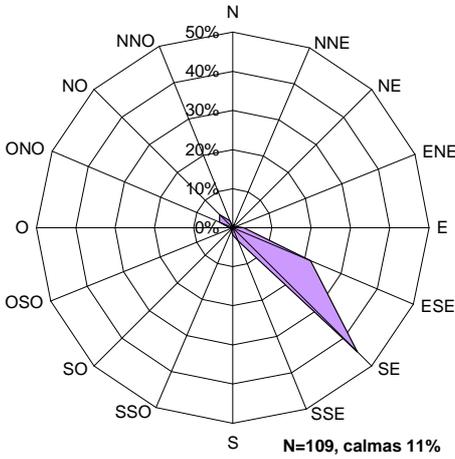
En cuanto a la concentración promedio diaria asociada a cada dirección para n-hexano varía entre 0.09 y 0.30 ppb, para 2,2,4-trimetilpentano entre 0.03 y 0.15 ppb y para tolueno entre 0.37 y 2.11 ppb. Aunque las concentraciones promedio mínimas para los tres compuestos suelen estar asignadas a direcciones de viento poco frecuentes como SO y NE; la dirección de la concentración promedio máxima no coincide en ninguno de los casos.

Para n-hexano el promedio máximo tiene dirección NO, probablemente asociado a una fuente industrial, además del tráfico rodado (Borbon et al., 2003a). Para 2,2,4-trimetilpentano y tolueno, las concentraciones promedio máximas se producen en el 2º cuadrante, entre direcciones de viento E y S, que tienen que ver con flujos de derrame. Son compuestos principalmente emitidos por el tráfico rodado, aunque según autores el tolueno puede tener en ocasiones origen industrial (Lai et al., 2005; Tang et al., 2009; Chang et al., 2009).

n-hexano



2,2,4-trimetilpentano



tolueno

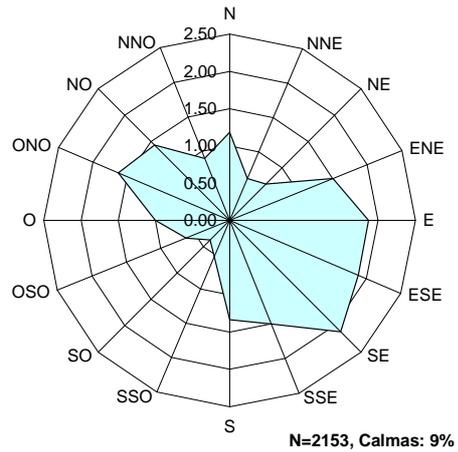
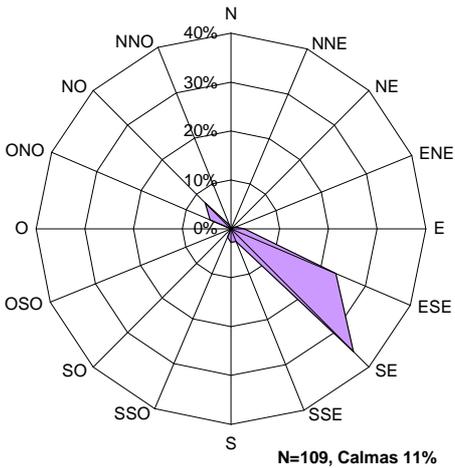


Figura 5.72. Rosas de algunos COV cuyo principal origen es el tráfico: frecuencia de la dirección del máximo diario, % (izquierda) y promedios de concentración asociados cada dirección de viento, ppb (derecha). ETSI Bilbao. Octubre 2007-Febrero 2008

En la figura 5.73 se presentan algunos COV cuyos principales orígenes parecen ser el tráfico rodado y la industria: ciclohexano, benceno y naftaleno. Sus máximos diarios presentan direcciones de viento de canalización.

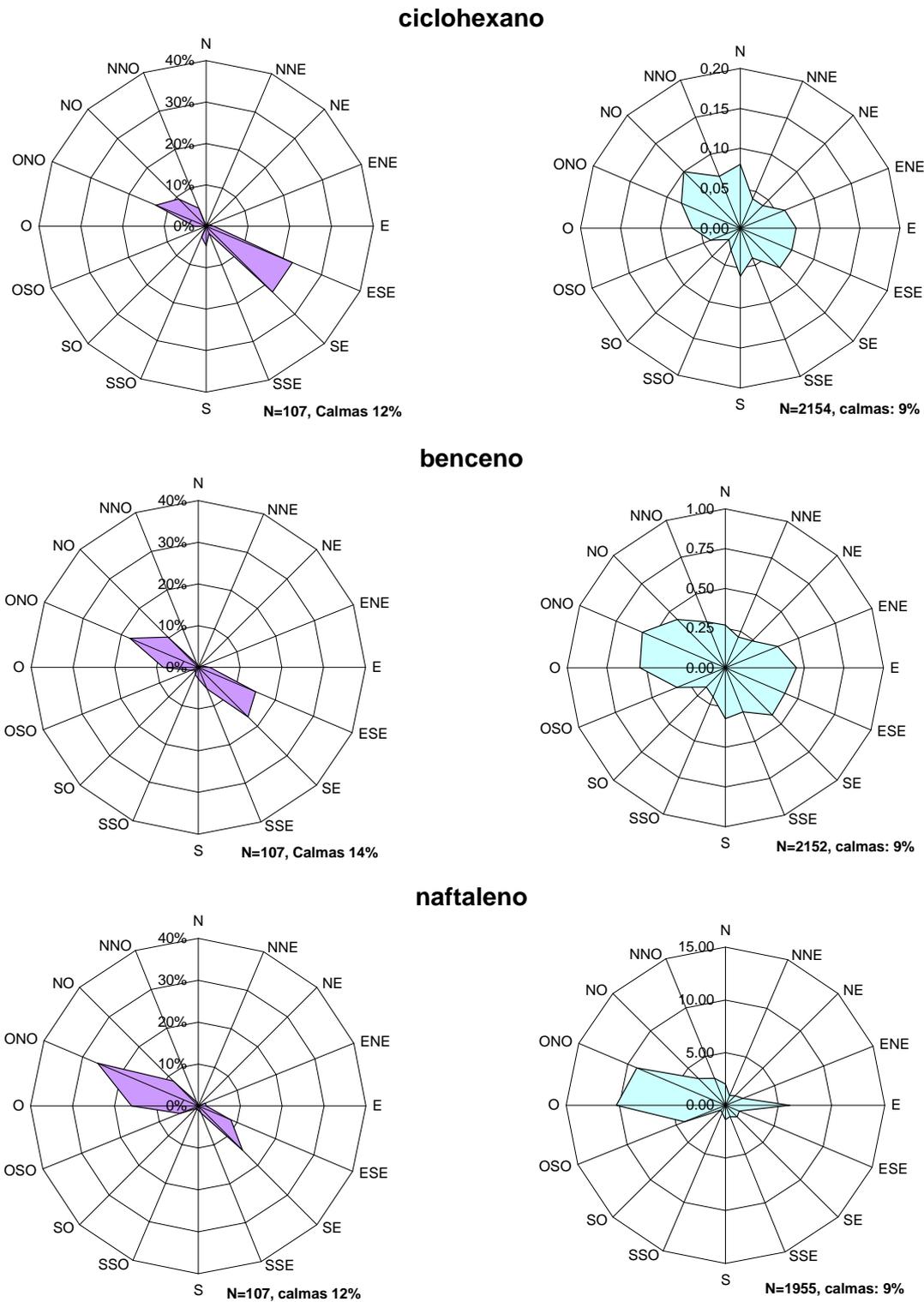


Figura 5.73. Rosas de COV con doble origen, tráfico e industria: frecuencia de la dirección del máximo diario, % (izquierda) y promedios de concentración asociados cada dirección de viento, ppb (derecha). ETSI Bilbao. Octubre 2007-Febrero 2008

En cuanto a la concentración promedio asignada a cada dirección se aprecia escasa variabilidad para ciclohexano y benceno, con concentraciones promedio entre 0.02 y 0.10 ppb, 0.17 y 0.54 ppb respectivamente. Los valores mínimos se producen en las direcciones de viento poco predominantes. El naftaleno, expresado en UR-min, presenta mayor variabilidad y los valores promedio máximos se producen en las direcciones O y ONO, probablemente debido a la influencia de una fuente industrial cercana. El naftaleno, puede ser emitido por el tráfico rodado y por procesos industriales como la preparación de alquitrán de carbón, tratamiento de superficies o en la producción de colorantes. En la zona de estudio, las emisiones de las baterías de coque situadas y de la destilería de alquitrán de hulla, situadas al NO de la zona de estudio, pueden ser responsables de parte de los picos de naftaleno registrados ya que las emisiones pueden ser canalizadas en la dirección de derrame de las brisas del valle Nervión-Ibaizabal. Además, las baterías de coque también pueden ser una fuente importante de otros compuestos monoaromáticos como benceno, tolueno y xilenos.

En la figura 5.74 se presentan las rosas correspondientes a los compuestos clorados. Las direcciones de viento asignadas a la concentración máxima diaria de tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetileno son, al igual que en los casos anteriores, las de derrame.

Los perfiles de concentración promedio asignada a cada dirección son diferentes entre sí. El tetracloruro de carbono presenta muy poca variabilidad con la dirección del viento, con concentraciones promedio entre 0.11 y 0.14 ppb; ya que el uso de este compuesto se prohibió mediante el Protocolo de Montreal (Ozone Secretariat. United Nations Environment Programme, 2006), pero su tiempo de vida es muy elevado y se encuentra presente en la atmósfera.

Tricloroetileno y tetracloroetileno presentan variabilidad, entre 0.03 y 0.47 ppb y 0.04 y 0.70 ppb respectivamente. Las direcciones en las que se presentan las concentraciones promedio máximas tienen que ver con la ubicación de las posibles fuentes de estos dos compuestos clorados. El tricloroetileno suele ser utilizado para el tratamiento superficial de metales entre otros y las concentraciones promedio máximas se producen en las direcciones entre ONO y N. El tetracloroetileno también se utiliza para el tratamiento superficial de

metales y en la limpieza en seco, pero dado que los máximos de concentración promedio se producen entre las direcciones ENE y SSE, su fuente parece ser diferente a la del tricloroetileno.

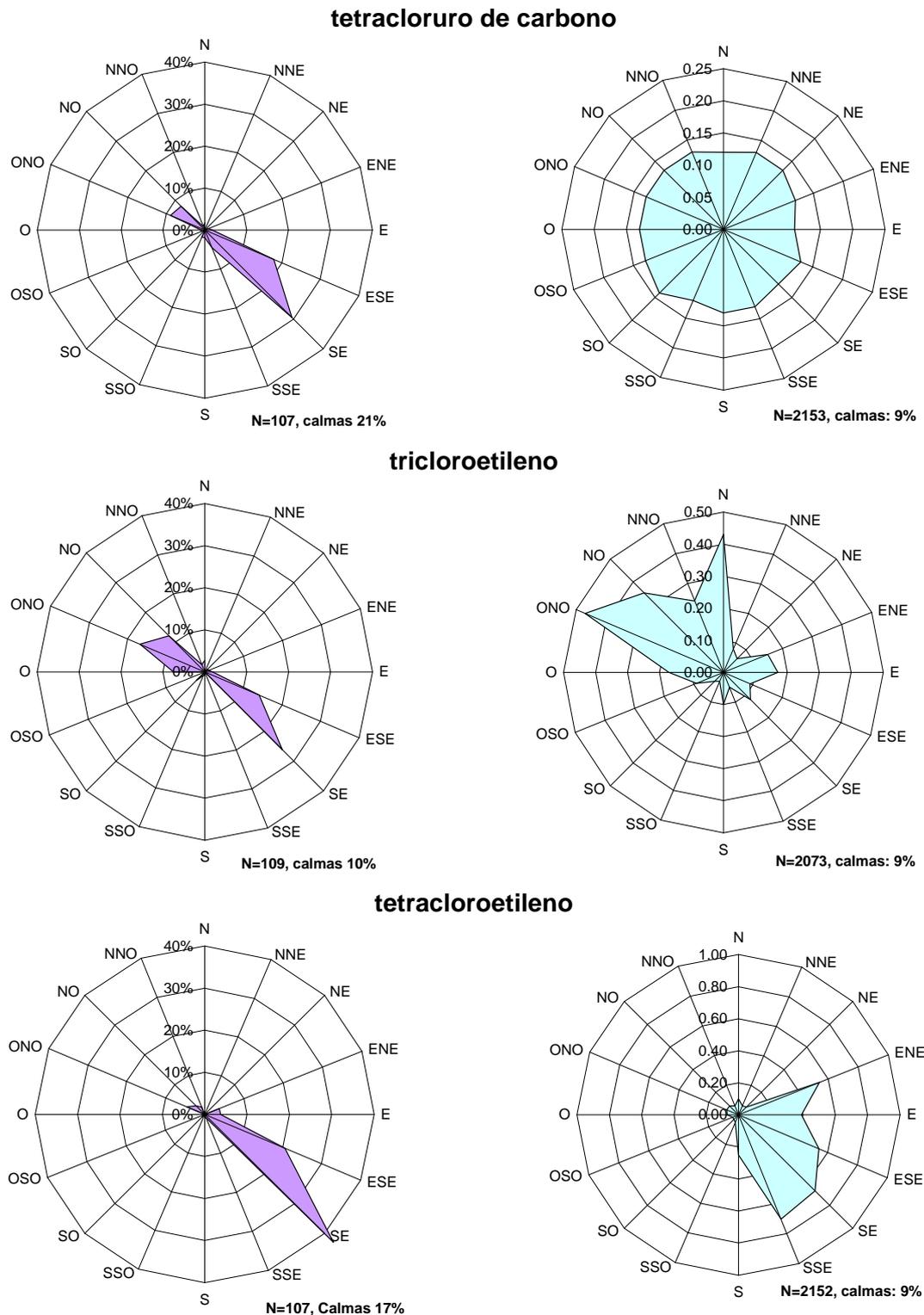


Figura 5.74. Rosas de los compuestos clorados: frecuencia de la dirección del máximo diario, % (izquierda) y promedios de concentración asociados cada dirección de viento, ppb (derecha). ETSI Bilbao. Octubre 2007-Febrero 2008

5.6.2. EPISODIOS Y CASOS SELECCIONADOS

En este apartado, además de algunos episodios, se describen situaciones seleccionadas en las que algunos COV muestran comportamientos específicos o poco frecuentes. Para facilitar esta labor, se seleccionan los COV por familias, teniendo en cuenta las correlaciones existentes entre las concentraciones compuestos en el aire exterior descritas en el apartado 5.3.

- **Aromáticos**

En la figura 5.75 se han representado las concentraciones horarias de los COV monaromáticos medidos en la ETSI de Bilbao durante una semana de febrero de 2008 en que se registraron concentraciones algo más elevadas a las habituales. Se observa muy buena concordancia entre las series de concentraciones de COV aromáticos (las concentraciones de todos ellos correlacionan con coeficientes mayores a 0.726). La excepción es el benceno, cuya serie no muestra siempre la misma tendencia que el resto de COV monoaromáticos, por ejemplo el jueves 21 de febrero, debido a que las emisiones industriales de benceno pueden suponer una contribución importante.

Los COV aromáticos cuyo principal origen es el tráfico rodado suelen presentar dos picos de elevadas concentraciones que coinciden con los de la densidad de tráfico en Bilbao. Este hecho, puede observarse en mayor o menor medida la mayor parte de los días de la semana representada. Por otro lado, los fines de semana las concentraciones registradas suelen ser inferiores, debido que la densidad del tráfico en la villa de Bilbao es menor (Gómez et al., 2004; Durana et al., 2006a).

En la figura 5.76 se han representado las concentraciones promedio horarias de los contaminantes habituales medidos en la estación de "Mazarredo": NO₂, NO, CO y O₃. También se muestran los parámetros meteorológicos: temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección de viento, medidos en la estación de "Feria". La medida de la radiación se lleva a cabo en "Muskiz", estación de la Red de vigilancia y control de la calidad del aire de la CAPV ubicada a unos 15 km del punto de medida en dirección noroeste.

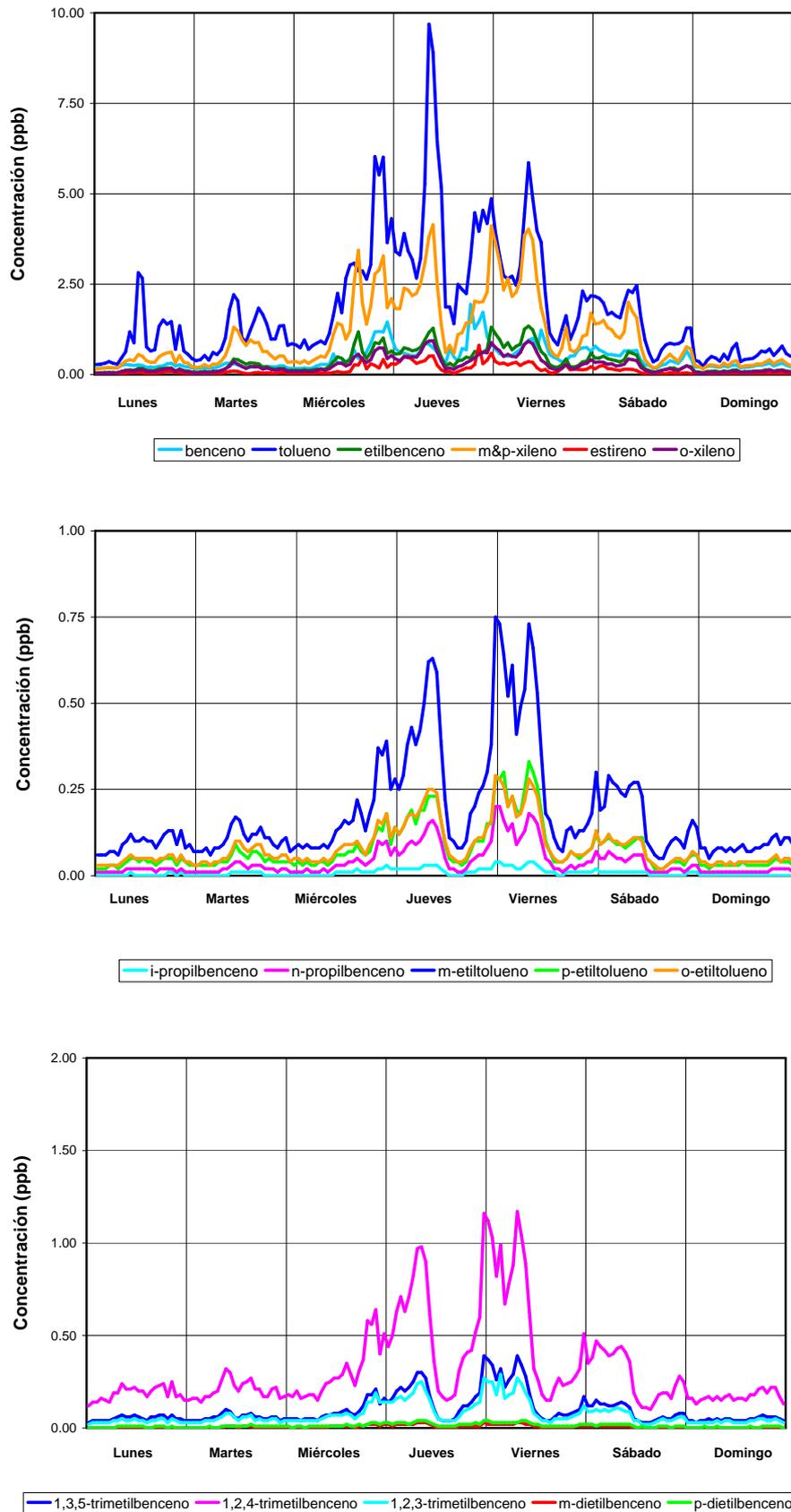


Figura 5.75. Valores promedio horarios de las concentraciones de COV monoaromáticos durante la semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.

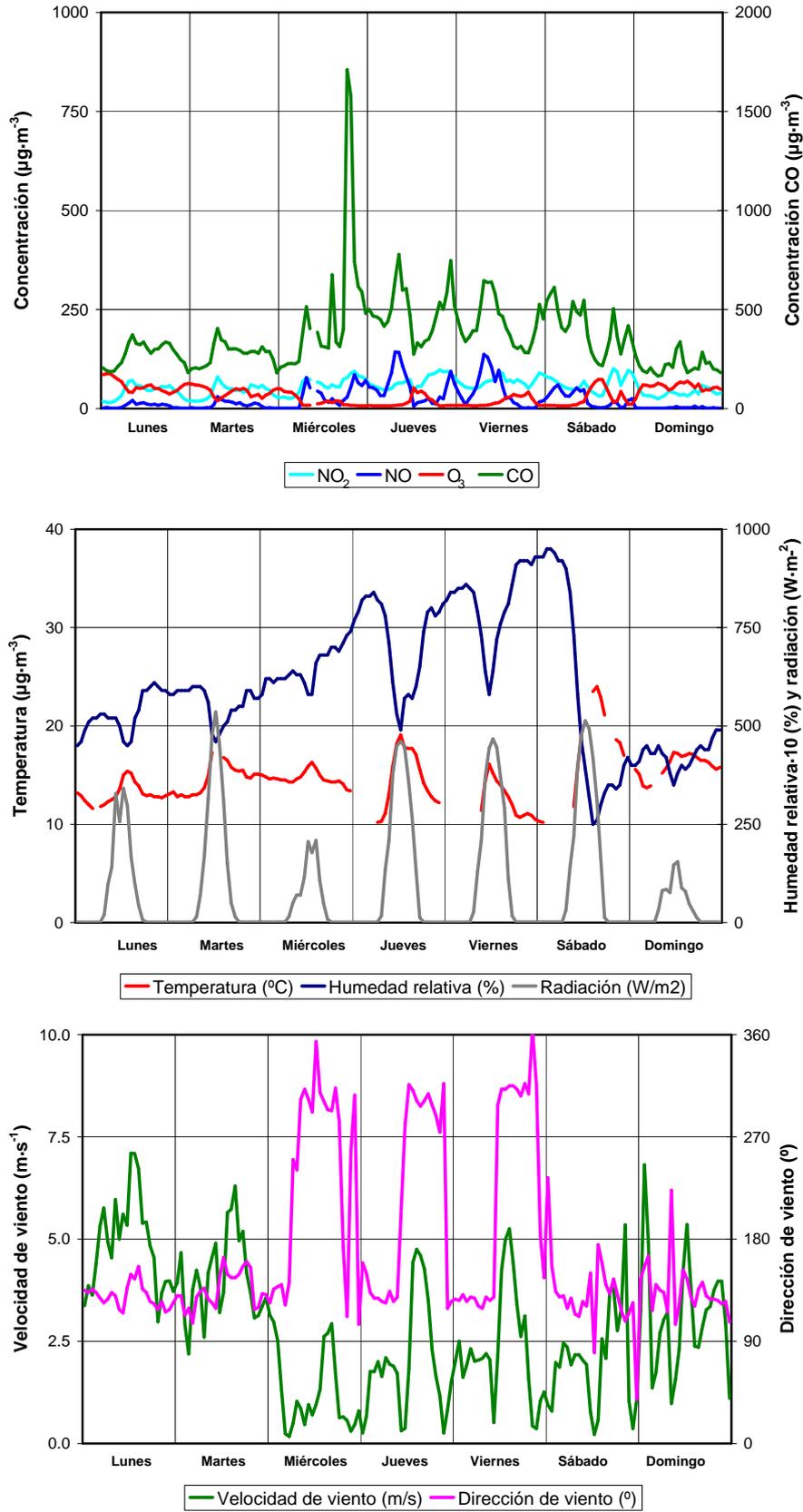


Figura 5.76. Valores promedio horario de las concentraciones de contaminantes habituales (CO , NO_2 , NO y O_3); temperatura, humedad relativa y radiación; velocidad y dirección del viento. Semana 18/02 al 24/02 de 2008.

Las emisiones del tráfico pueden ser de dos tipos: emisión por el escape o por evaporación. En los meses de invierno éstas últimas son menos importantes (Jo y Yu, 2001; Borbon et al., 2003b). Durante la semana seleccionada se alcanzan temperaturas de hasta 24.0 °C y la temperatura promedio es de 14.5 °C, lo que provoca que las pérdidas por evaporación puedan ser importantes.

Aunque en los meses de invierno no suelen registrarse episodios de ozono importantes, se puede destacar el pico de 74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ registrado el sábado 23 de febrero. El domingo 24 de febrero perduran las concentraciones de ozono en torno a 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, tras varios días de elevadas concentraciones de NO_x y COV, así como de radiación solar y temperaturas relativamente elevadas para el mes de febrero. Durante el fin de semana disminuyen tanto las concentraciones de COV como NO_x , pero cabe pensar que en la semana descrita la formación de ozono está limitada por la disponibilidad de COV, ya que las concentraciones de O_3 más elevadas se han dado el fin de semana (Blanchard y Fairley, 2001).

Por último, se puede apreciar que los días en los que la velocidad del viento es mayor (lunes, martes, sábado tarde y domingo), predominan direcciones de viento ESE, SE y SSE, de derrame a lo largo del valle Nervión-Ibaizabal. El resto de días, la velocidad de viento es menor y se observan regímenes de brisa de mar que se establecen entre las 10 y 13 UTC, con dirección NO. A última hora de la tarde, se vuelven a establecer brisas de tierra de derrame de dirección SE. Estas últimas condiciones son desfavorables para la dispersión de contaminantes, ya que se puede producir una acumulación o estancamiento y, por este motivo, las concentraciones observadas estos días son mayores que en los días en los que se dan velocidades de viento mayores sin regímenes de brisas.

En la figura 5.77 se han presentado las concentraciones promedio de algunos COV monoaromáticos en una semana de noviembre en las que se dan diferentes situaciones atmosféricas. En la figura 5.78 se han representado las concentraciones promedio horarias de los contaminantes habituales y los parámetros meteorológicos.

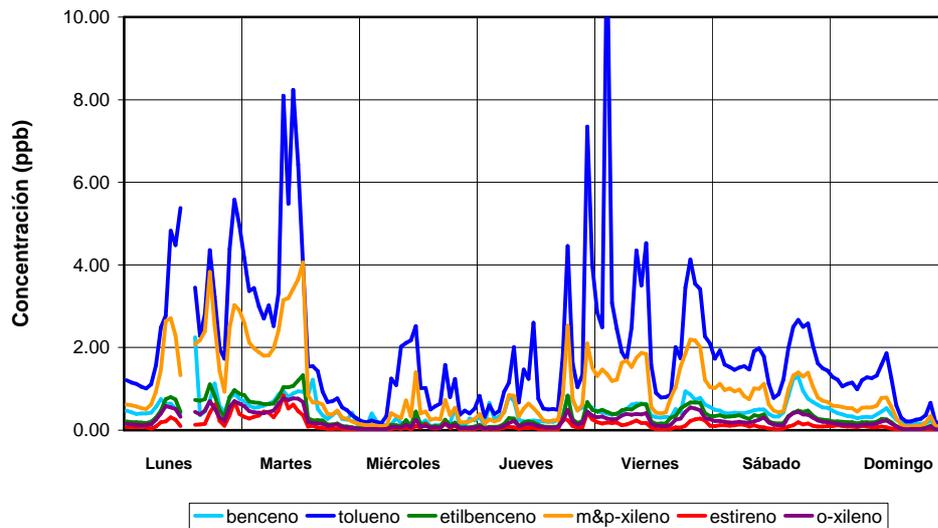


Figura 5.77. Valores promedio horarios de las concentraciones de algunos COV aromáticos durante la semana del 12/11 al 18/11 de 2007. ETSI de Bilbao.

Las condiciones anticiclónicas corresponden a días soleados, caracterizados por bajas temperaturas a primera hora de la mañana y suaves en las horas centrales del día, debido a la radiación y al calentamiento solar. Estas condiciones se observan los días 12, 16, 17 y 18 de noviembre (lunes, viernes, sábado y domingo) en los que predominan direcciones de viento ESE, SE y SSE, de derrame a lo largo del valle Nervión-Ibaizabal durante la noche y primeras horas de la mañana (figura 5.78). Las brisas de mar, se establecen entre las 10 y 13 UTC, con dirección NO. Durante estos días, la acumulación de COV aromáticos es mayor, debido a que las condiciones anticiclónicas no son favorables para la dispersión de contaminantes.

Sin embargo, los días 13, 14 y 15 de noviembre (martes, miércoles y jueves) se dan condiciones meteorológicas con temperaturas poco variables a largo del día debido a la cobertura de nubes. No se establecen brisas y sopla viento más o menos intenso de dirección NO, canalizado en la dirección del valle, lo que favorece la dispersión.

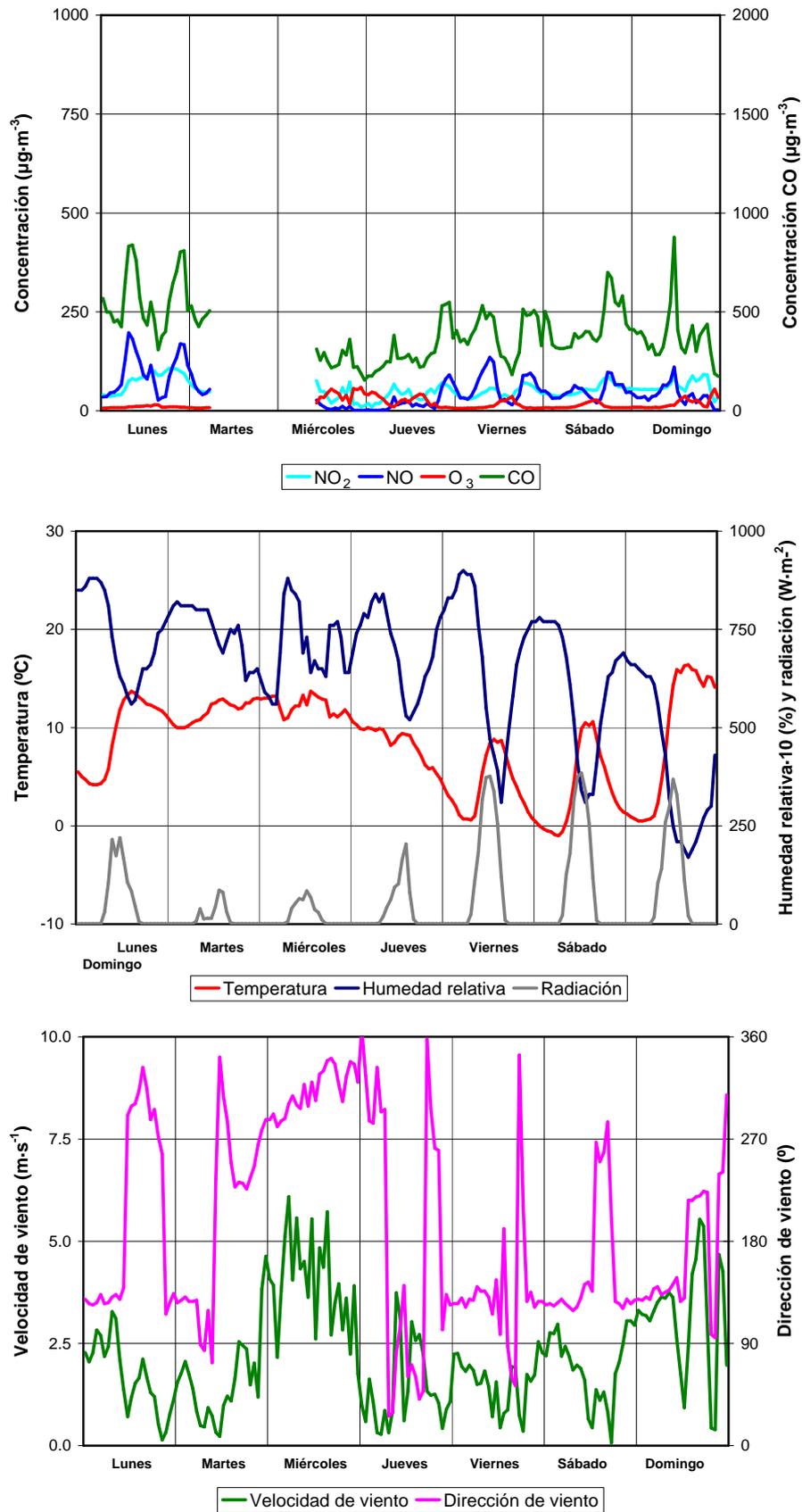


Figura 5.78. Valores promedio horario de las concentraciones de contaminantes habituales (CO , NO_2 , NO y O_3); temperatura, humedad relativa y radiación; velocidad y dirección del viento. Semana 12/11 al 18/11 de 2007.

Tanto en la figura 5.75 como en la figura 5.77 se observa que los valores de concentración de estireno suelen mantenerse relativamente constantes y no suelen observarse picos de concentración extremadamente elevados. Además, aunque su concentración correlaciona bien con la del resto de COV aromáticos, los coeficientes de correlación son algo menores, valores en torno a 0.8 (apartado 5.3.1), lo que indica otras posibles fuentes además del tráfico rodado.

Por otro lado, aunque los COV aromáticos, tienen como principal origen el tráfico rodado y estas emisiones pueden dar lugar a concentraciones elevadas de COV también se puede dar el caso en el que el origen de estas sea el uso de disolventes. A continuación se describen dos episodios de compuestos aromáticos.

En el primero de los episodios (figura 5.79), se mantiene la abundancia relativa de los COV aromáticos mayoritarios (tolueno>m&p-xileno>etilbenceno>o-xileno), excepto en las horas centrales de los días 12 y 13 de julio, miércoles y jueves; cuando únicamente se invierte la abundancia relativa tolueno/m&p-xileno. En el episodio registrado en septiembre de 2006 (figura 5.80), se invierte la abundancia relativa (m&p-xileno>etilbenceno>tolueno>o-xileno), lo que indica un origen distinto al tráfico.

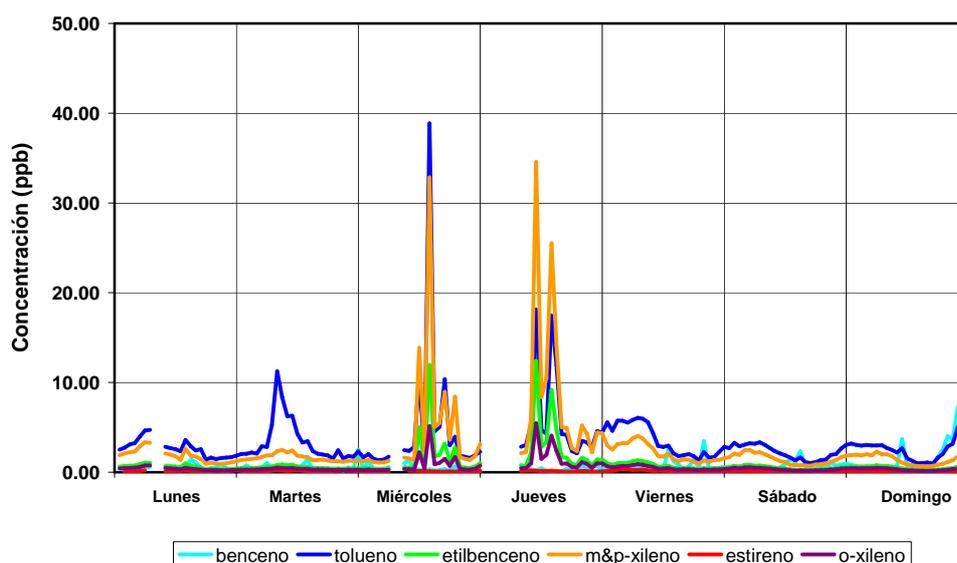


Figura 5.79. Valores promedio horarios de las concentraciones de COV aromáticos medidos durante dos la semana del 10/07 al 16/07 de 2006. ETSI de Bilbao.

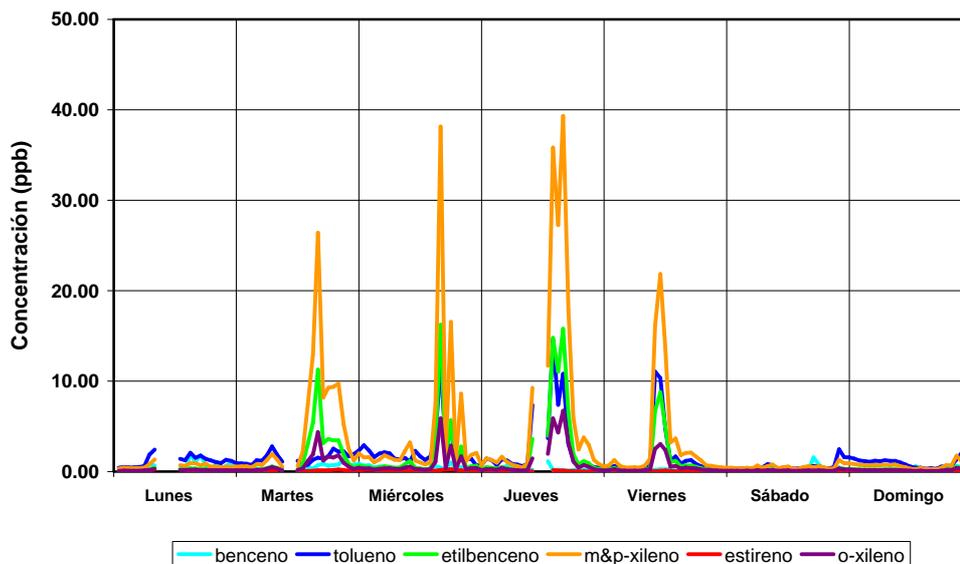


Figura 5.80. Valores promedio horarios de las concentraciones de COV aromáticos medidos durante dos la semana del 11/09 al 17/09 de 2007. ETSI de Bilbao.

El benceno puede presentar un perfil diferente al del resto de compuestos aromáticos. Por ejemplo, en la figura 5.79, los días 14, 15 y 16 de julio (viernes, sábado y domingo), el benceno presenta concentraciones mayores a las del resto de COV aromáticos, incluso mayores que las de tolueno. Esto puede deberse a emisiones de benceno de la industria cercana o al envejecimiento de masas de aire contaminadas por tráfico, ya que la reactividad del tolueno es mayor que la del benceno (Dollard et al., 2007; Gelencsér et al., 1997).

En la práctica resulta difícil establecer una relación entre la concentración de benceno y tolueno que indique su procedencia exacta, sobre todo en cuando presenta valores muy variables y existen fuentes industriales de los dos compuestos (Chan et al., 2002; Ras-Mallorquí et al., 2007), como es en este caso. Por este motivo, las relaciones benceno/tolueno disponibles en la bibliografía no son directamente aplicables para describir las fuentes de emisión en Bilbao (Navazo et al., 2003b).

Las relaciones benceno/tolueno más elevadas suelen darse con direcciones de viento ONO, cuando se establecen las brisas de mar. Por otro lado, las relaciones benceno/tolueno bajas suelen estar asociadas a la dirección del derrame y pueden indicar emisiones industriales de tolueno.

- **Alcanos, cicloalcanos y alquenos**

En las figuras 5.81-5.87 se muestra un episodio registrado la semana del 18 al 24 de febrero en la ETSI de Bilbao, con concentraciones elevadas de varios alcanos, cicloalcanos y alquenos. Se han representado las concentraciones promedio horarias obtenidas dicha semana, agrupados de la misma manera que los compuestos cuyas concentraciones están correlacionadas en el apartado 5.3.1. Los contaminantes habituales y meteorología se presentaron en la figura 5.76, donde se observa que las condiciones dispersivas más desfavorables se dan durante los días 21, 22 y 23 de febrero (jueves, viernes y sábado) días en los que se registran elevadas concentraciones de COV.

El día 21 de febrero, jueves, a las 17 UTC varios compuestos de 6 átomos de carbono han presentado concentraciones elevadas: 2,3-dimetilbutano (figura 5.81), n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, metilciclohexano (figura 5.82). Los 4 últimos compuestos parecen tener el mismo origen y sus concentraciones correlacionan con un coeficiente de correlación mayor que 0.835. Además, las concentraciones de 2,3-dimetilbutano correlacionan con las de todos estos compuestos con $R=0.626$, lo que indica que en ocasiones presenta el mismo origen, como en este caso concreto.

Las elevadas concentraciones registradas para estos COV pueden ser debidas a una fuente industrial cercana. Si su origen fuese el tráfico rodado la concentración de otros COV de similar reactividad; por ejemplo n-pentano o 2,2,4-trimetilbenceno (figura 5.81), mostrarían también un pico de elevada concentración. Además, el monóxido de carbono, utilizado en muchas ocasiones como trazador del tráfico (Lee et al., 2006b; Guo et al., 2007; Baker et al., 2008), no presenta en este caso pico de concentración. Además, en horas previas y posteriores a las 17 UTC se establecen regímenes de brisas de mar de direcciones ONO y NO, vientos de baja intensidad a lo largo del valle; lo que dificulta aún más la identificación de la procedencia de la masa de aire contaminada.

El viernes 22 de febrero a las 22 UTC, se registran concentraciones más elevadas que las habituales de varios COV de 7 átomos de carbono: 1-hepteno

(figura 5.81), 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 3-etilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano (figura 5.83) y n-heptano (figura 5.84). Las concentraciones de todos estos compuestos presentan coeficientes de correlación mayores que 0.567. Su procedencia, no siempre es el tráfico rodado, también puede ser la industria.

Por este motivo, las concentraciones de los COV de 8 átomos de carbono que correlacionan con las de n-heptano (figuras 5.84 y 5.85) siguen la misma evolución a excepción de las horas en las que se produce el episodio. Asimismo, en la figura 5.81 se puede observar que las concentraciones de los 6 COV siguen la misma evolución excepto cuando se producen los episodios de compuestos de 6 átomos de carbono (2,3-dimetilbutano) y de 7 átomos de carbono (1-hepteno).

Las elevadas concentraciones registradas pueden ser debidas a la acumulación de contaminantes durante horas anteriores, ya que entre las 11 y 21 UTC del viernes día 22 de febrero se establecen regímenes de brisas de mar de direcciones ONO y NO, con una intensidad que alcanza un máximo a las 14 UTC y que disminuye hasta alcanzar la situación de calma a las 20 UTC. En horas posteriores a las 22 UTC, se establece el derrame a lo largo del valle en dirección SE, con velocidades de viento mayores que provocan una disminución de la concentración de los contaminantes acumulados.

Las concentraciones de los alcanos incluidos en el grupo VI también siguen la misma evolución (figuras 5.86 y 5.87). Las concentraciones de n-octano correlacionan bien con las del resto de hidrocarburos lineales de entre 9 y 11 átomos de carbono, excepto cuando aumenta la concentración de n-octano sin aumentar la del resto de compuestos incluidos en el grupo: el día 18 de febrero, lunes, a las 10 UTC y el día 22 de febrero, viernes, a las 9 UTC (figura 5.86). En ambos casos, puede ser debido a una fuente de n-octano diferente del tráfico rodado, posiblemente industrial. Por otro lado, las concentraciones de los alcanos ramificados de 9 y 10 átomos de carbono también siguen la evolución descrita para el n-octano (figura 5.87), si bien suelen mostrar valores de concentración bastante bajos.

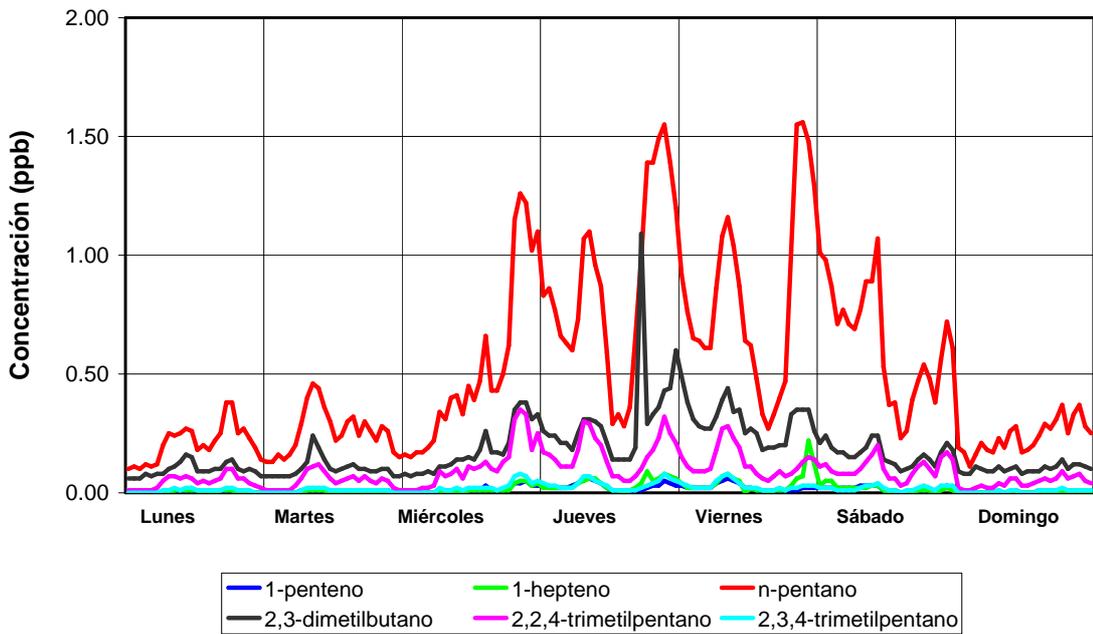


Figura 5.81. Concentraciones de los COV incluidos en el grupo II. Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.

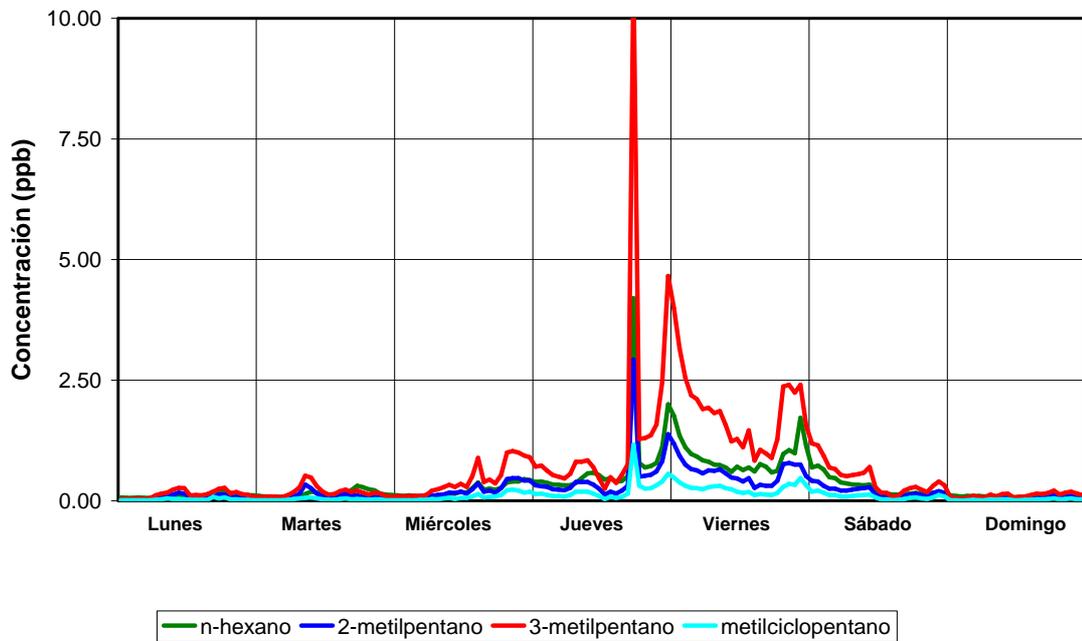
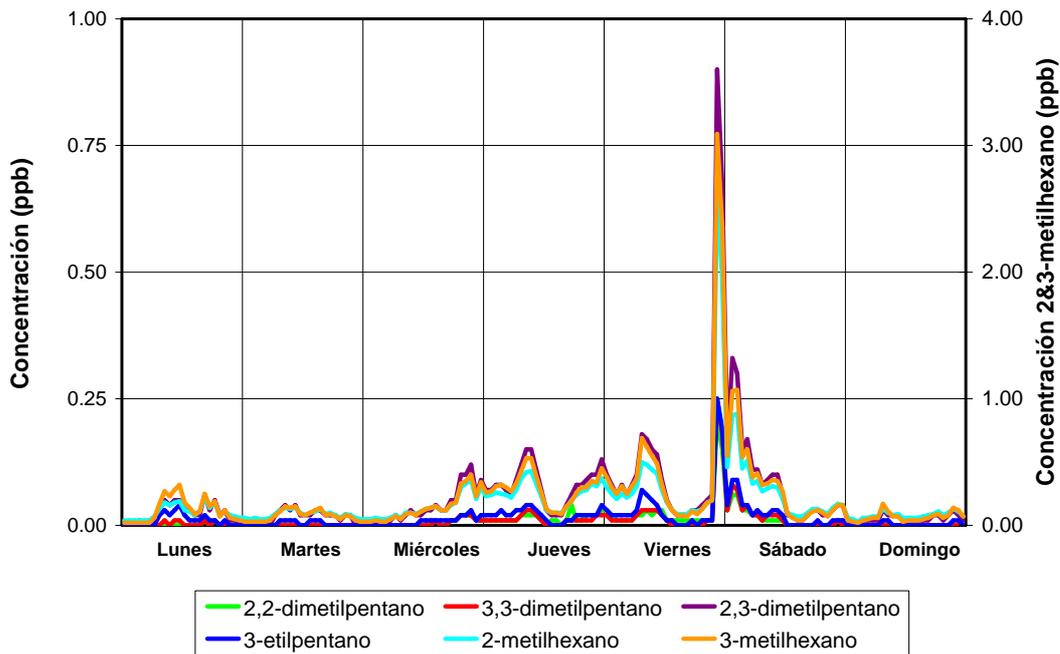
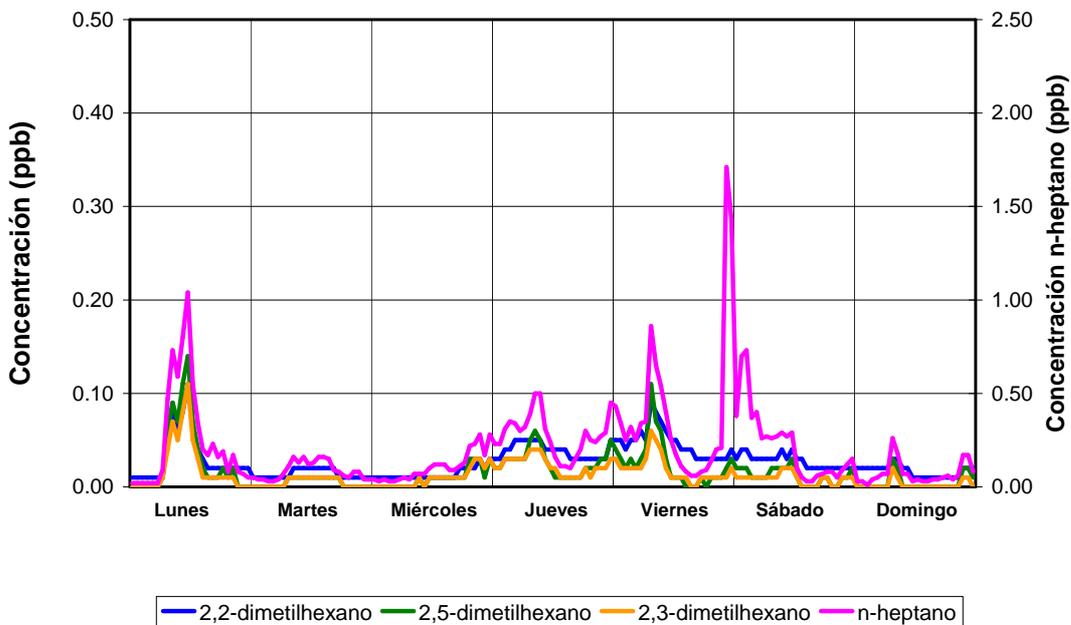


Figura 5.82. Concentraciones de los COV incluidos en el grupo III (C₆) Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.



**Figura 5.83. Concentraciones de los COV incluidos en el grupo IV (C₇)
Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.**



**Figura 5.84. Concentraciones de varios COV incluidos en el grupo V (C₇ y C₈).
Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.**

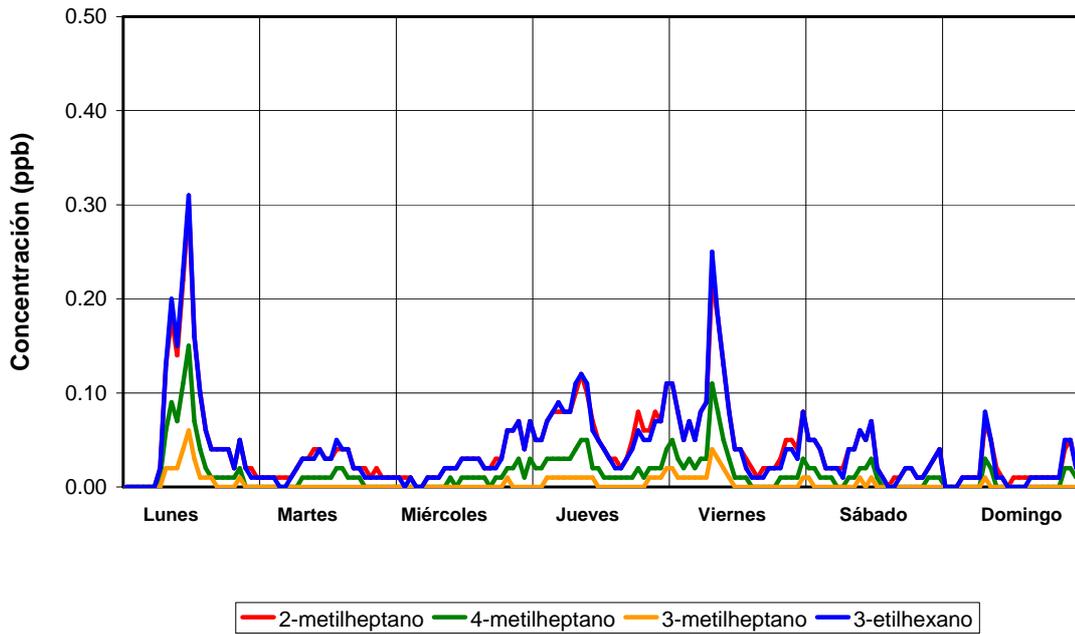


Figura 5.85. Concentraciones de varios COV incluidos en el grupo V (C_8). Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.

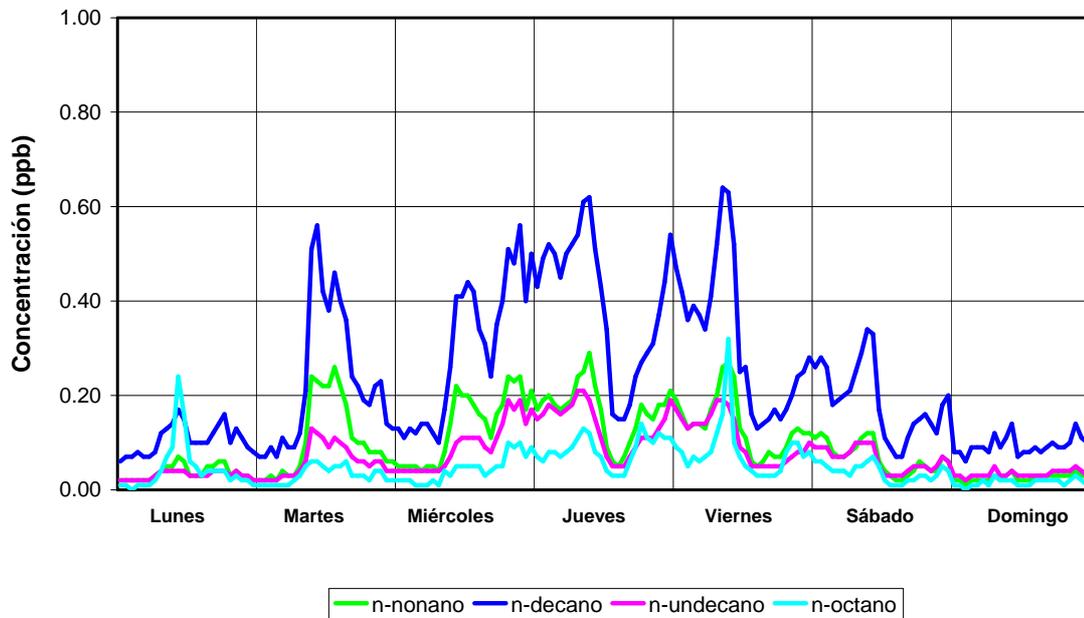


Figura 5.86. Concentraciones de los alcanos lineales incluidos en el grupo VI (C_8 - C_{11}). Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.

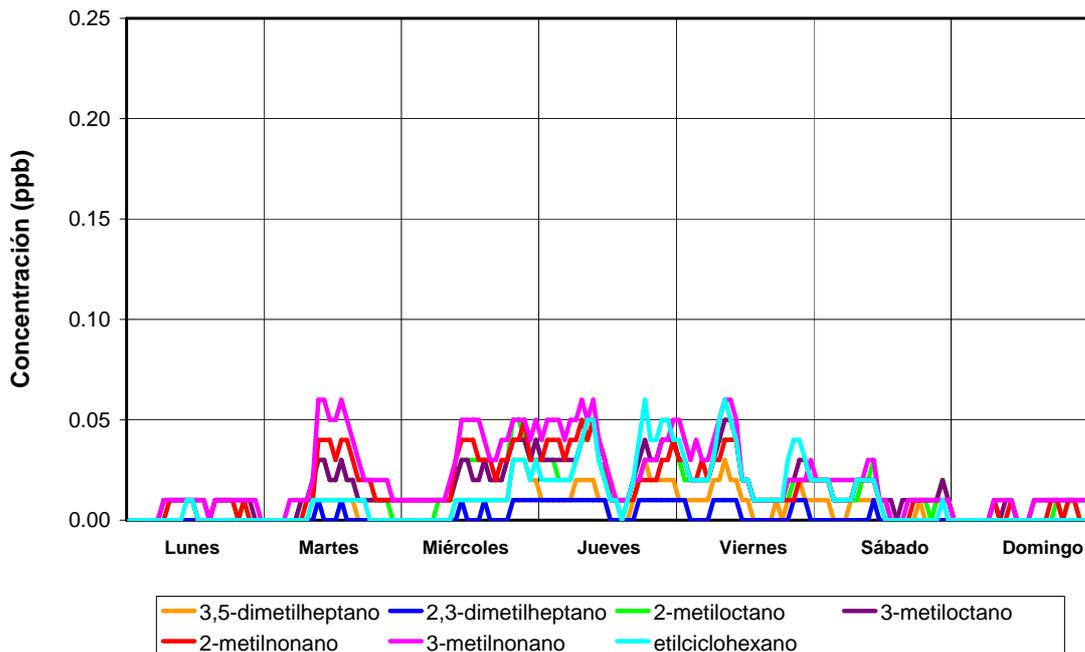


Figura 5.87. Concentraciones de los alcanos ramificados incluidos en el grupo VI (C_9 y C_{11}). Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.

▪ Cicloalcanos

En el apartado 5.3 se mostró la correlación entre las concentraciones de algunos cicloalcanos y alcanos lineales y ramificados: el metilciclopentano, con las de los COV de 6 átomos de carbono y el etilciclohexano con los de 8, 9, 10 y 11 átomos de carbono.

Además, las concentraciones de los cicloalcanos están correlacionadas; aunque las de ciclohexano en menor medida; ya que según algunos autores las emisiones industriales de este compuesto pueden ser significativas (Chang et al., 2009)

En la figura 5.88 se muestran las concentraciones promedio horarias de los cicloalcanos la semana del 18 al 24 de febrero de 2008. En la figura 5.76 se mostraron los contaminantes habituales y la meteorología para la semana seleccionada.

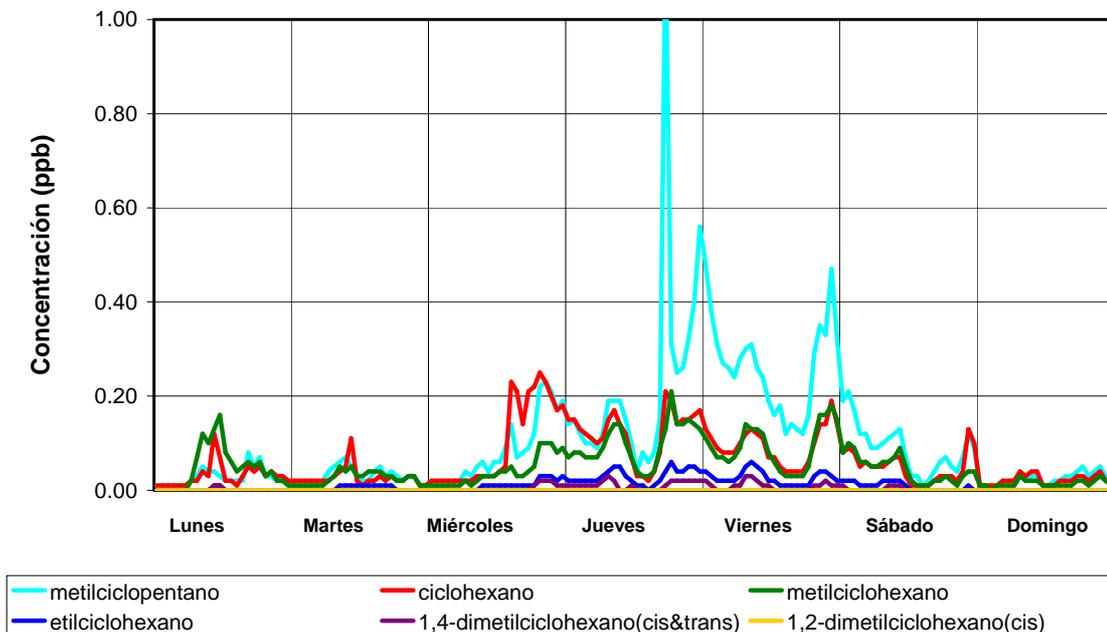


Figura 5.88. Concentraciones de los cicloalcanos. Semana del 18/02 al 24/02 de 2008. ETSI de Bilbao.

Se observa que la concordancia entre las series es buena, excepto cuando se registran episodios de ciclohexano, probablemente de origen industrial. En estas situaciones, la concentración de ciclohexano suele superar a la de metilciclopentano, por ejemplo el martes día 19 a las 10 UTC.

▪ Clorados

Las series temporales de la figura 5.89 muestran las concentraciones promedio horarias de COV clorados registradas mediante GC-MS durante la semana del 12 al 18 de noviembre de 2007. Se observa que la concordancia entre las series es nula, ya que el origen de los tres compuestos parece ser diferente. En la figura 5.78 se presentaron los contaminantes habituales y la meteorología para la semana seleccionada.

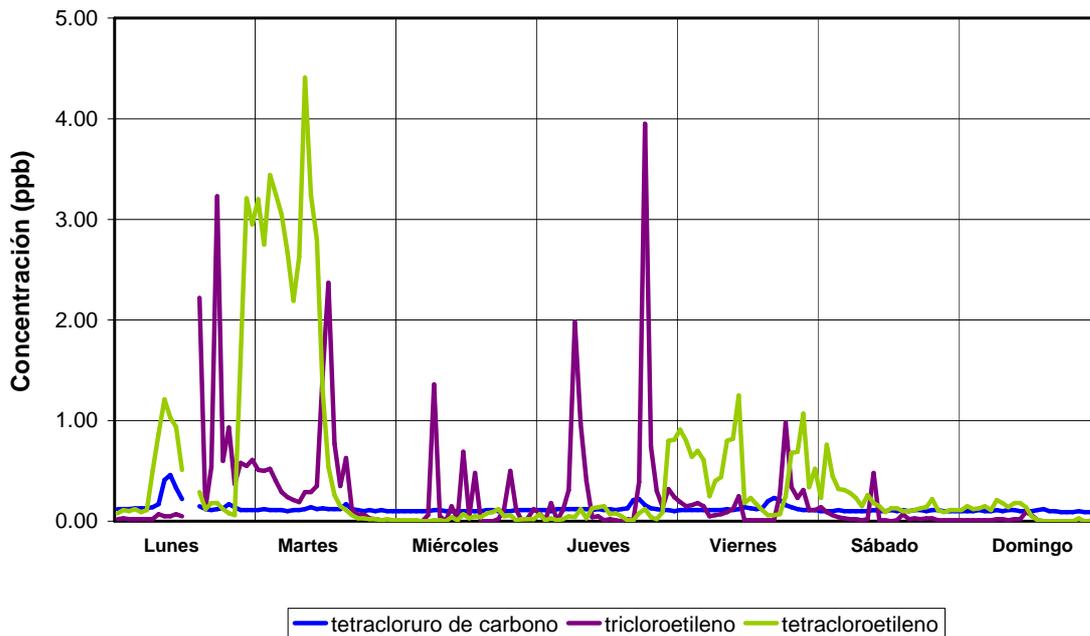


Figura 5.89. Valores promedio horarios de las concentraciones de los COV clorados. Semana del 12/11 al 18/11 de 2007. ETSI de Bilbao.

La concentración de tetracloruro de carbono se mantiene prácticamente constante a lo largo de toda la semana, en concentraciones en torno a 0.10 ppb y no se registran picos de concentración extremadamente elevados (figura 5.89). Los picos de concentraciones más elevadas se registran el lunes a las 9 UTC, con 0.46 ppb, y jueves y viernes a las 17 UTC, con 0.22 y 0.23 ppb respectivamente; lo que puede deberse a la acumulación de tetracloruro de carbono por condiciones dispersivas desfavorables.

En la figura 5.90 se muestran las concentraciones promedio horarias de tetracloruro de carbono durante el mes de noviembre de 2007; donde se aprecia la poca variabilidad de su concentración. No obstante, según algunos autores la tendencia de la concentración de tetracloruro de carbono en la troposfera parece ser decreciente desde su prohibición en 1987 (Koppmann., 2007).

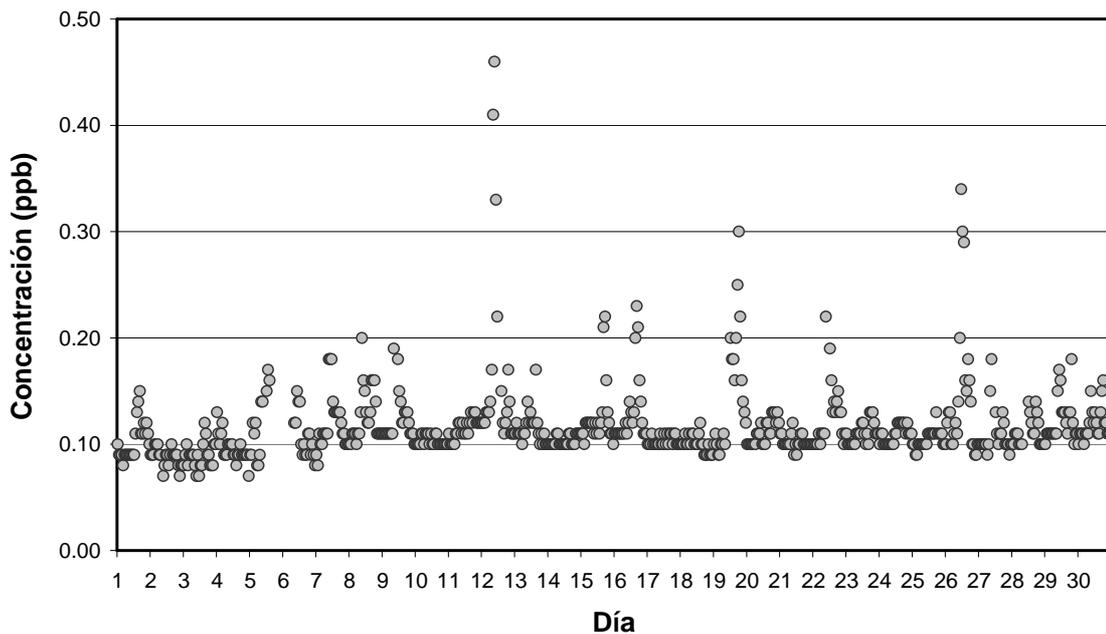


Figura 5.90. Valores promedio horarios de las concentraciones de tetracloruro de carbono medidos el mes de noviembre de 2007 en la ETSI de Bilbao, N=685

En la figura 5.89 se observa que el tricloroetileno presenta picos de concentración elevados relacionados con emisiones industriales que se producen a diferentes horas del día e incluso durante la noche. Para la semana representada en la figura 5.89, los picos de altas concentraciones de tricloroetileno están asociados a direcciones de viento ONO, NO y NNO, tal y como se concluyó en el apartado 5.6.1.

El tetracloroetileno también presenta picos de elevadas concentraciones relacionadas con emisiones industriales que se producen a diferentes horas del día y la noche. Sin embargo, su procedencia es diferente a la del tricloroetileno, ya que los picos de elevadas concentraciones se producen con direcciones de viento ENE, SE y ESE.

Por último, aunque las condiciones dispersivas mejoren los días 13, 14 y 15 de noviembre (martes, miércoles y jueves), las concentraciones de tricloroetileno y tetracloroetileno no disminuyen; probablemente debido al elevado tiempo de vida de los COV clorados en la atmósfera (Atkinson et al., 2008b).

▪ Benceno y naftaleno

El naftaleno es un compuesto semivolátil que, de momento, no ha podido ser cuantificado mediante GC-MS; por lo que su evolución temporal se analiza en términos de respuesta. En el apartado 5.3 se observó que la respuesta de naftaleno correlaciona con la concentración de benceno. En la figura 5.91 se muestra la evolución de la respuesta de naftaleno y la concentración de benceno la semana del 10 al 16 de diciembre de 2007. Los contaminantes habituales y la meteorología se presentan en la figura 5.92.

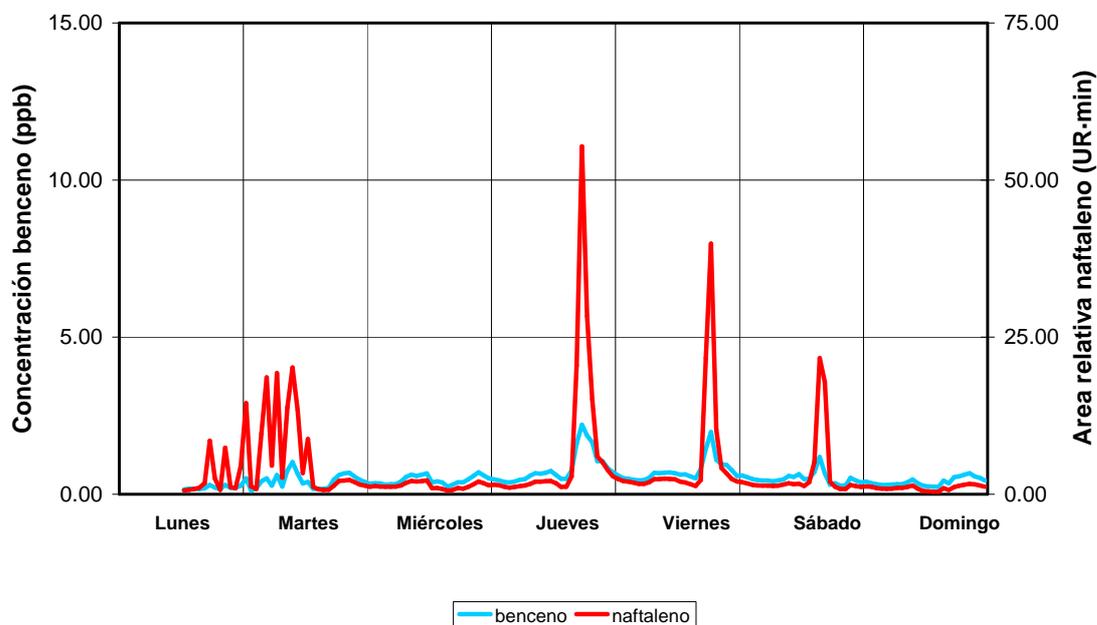


Figura 5.91. Concentración de benceno y área relativa de naftaleno. Semana del 10/12 al 16/12 de 2007. ETSI de Bilbao.

La concordancia entre ambas series es buena, ya que benceno y naftaleno tienen como origen el tráfico rodado y, sobre todo, se generan en los procesos de combustión de vehículos diesel (Nelson et al., 2008), coincidiendo con picos de elevada concentración de CO. Además, ambos pueden ser emitidos por fuentes industriales, como la preparación de alquitrán de carbón, tratamiento de superficies o producción de colorantes.

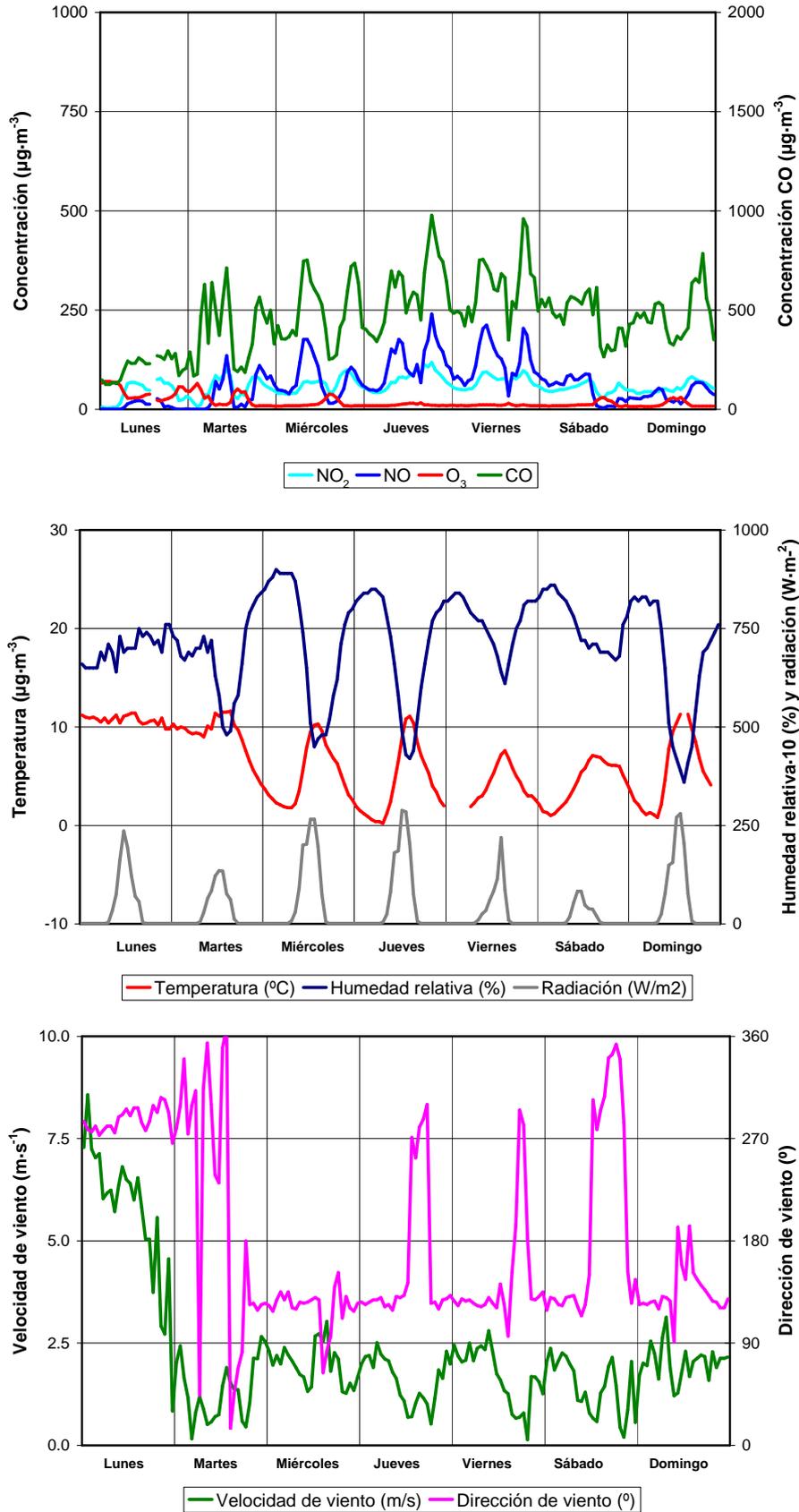


Figura 5.92. Valores promedio horarios de las concentraciones de contaminantes habituales (CO , NO_2 , NO y O_3); temperatura, humedad relativa y radiación; velocidad y dirección del viento. Semana 10/12 al 16/12 de 2007.

Los picos de elevadas concentraciones de benceno y naftaleno coinciden con direcciones de viento del ONO y NO, correspondientes a brisas de mar, tal y como mostraban las rosas de contaminantes analizadas en el apartado 5.6.1. Se producen cuando las condiciones dispersivas son desfavorables, los días 13, 14 y 15 de noviembre, (jueves, viernes y sábado), cuando prevalecen las condiciones anticiclónicas y se establecen regímenes de brisas de mar durante el día y vientos de derrame la noche que provocan la acumulación de contaminantes.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En el desarrollo de la presente tesis doctoral se ha operado un equipo GC-MS de manera continua, en línea y prácticamente desatendida durante meses, para la identificación y cuantificación de COV en aire ambiente en concentraciones sub-ppb. A continuación se sintetizan las conclusiones más significativas:

1) De la técnica de análisis y de su validación se desprenden las siguientes conclusiones:

- La respuesta del equipo es muy estable cuando opera de manera continua durante varias semanas, pero es necesario calibrar el equipo una vez por semana para detectar posibles variaciones en la respuesta.
- Se han identificado 68 COV entre 5 y 11 átomos de carbono con el GC-MS. Mediante los índices de retención se han identificado 27 nuevos compuestos entre 7 y 11 átomos de carbono con el GC-FID, pasando de 62 a 89 compuestos identificados entre 2 y 11 átomos de carbono.
- La cuantificación rutinaria de COV se lleva a cabo con el método SIR, mientras que la identidad de cada compuesto debe verificarse mediante su espectro masas en el método full-Scan.

El método SIR, muestra mayor repetitividad, linealidad y selectividad; aunque menor sensibilidad que el método full-Scan. Los límites de detección del GC-MS en el método SIR se encuentran en algunos casos por debajo de 0.01 ppb, siendo más bajos que los del GC-FID.

- Los COV presentes en el gas patrón del NPL se cuantifican de manera directa y el resto mediante factores de respuesta. Hasta el momento, no ha sido posible cuantificar el naftaleno, un compuesto semivolátil que presenta problemas de condensación en el muestreo.
- Cuando el equipo opera de manera rutinaria se genera un gran volumen de datos (24 horas al día y los 365 días del año suponen 8760 archivos al año con datos de 68 compuestos). Por este motivo, se han puesto a punto metodologías específicas de adquisición, procesado y control de datos para simplificar estas etapas.
- La comparación de los métodos de muestreo directo y en tubos rellenos de Tenax TA y Carbotrap, ha permitido su validación. La elección del adsorbente adecuado depende de las condiciones del muestreo, las concentraciones y el número de átomos de carbono de los compuestos a determinar.
- Las series de concentraciones promedio horarias obtenidas de manera simultánea con el GC-MS y el GC-FID muestran muy buena concordancia. Los compuestos para los que no ha sido así son:
 - ♦ 2,4-dimetilpentano y tricloroetileno, que es posible identificar e integrar con el GC-MS pero no con el GC-FID, ya que en ocasiones están presentes en concentraciones por debajo del límite de detección de este último equipo,
 - ♦ i-propilbenceno, cuya identificación con el GC-FID era incorrecta,
 - ♦ 1,2,3-trimetilbenceno, m-dietilbenceno y p-dietilbenceno, que el método SIR del GC-MS es capaz de resolver y que con el GC-FID coeluyen en un solo pico cromatográfico, y
 - ♦ 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano, que muestran distribuciones del error absoluto sesgadas.

2) De los resultados de la aplicación del sistema de medida se desprenden las siguientes conclusiones:

- En el periodo de medidas entre enero de 2006 y febrero de 2008, los compuestos aromáticos han presentado los mayores valores promedio.

Los siguientes compuestos han estado presentes en todas las muestras de aire ambiente analizadas: 3-metilpentano, n-hexano, benceno, tolueno, etilbenceno, m&p-xileno, m-etiltolueno y 1,2,4-trimetilbenceno.

Las concentraciones máximas más elevadas corresponden a los COV más abundantes. Otros compuestos como tricloroetileno y tetracloroetileno, que no se encuentran entre los compuestos más abundantes, presentan picos de concentración máxima considerables.

- La concentración de benceno en el punto de medida se ha reducido prácticamente a la mitad desde 1998 hasta la actualidad. Las concentraciones del resto de COV son similares durante el periodo analizado, excepto las de los compuestos aromáticos más abundantes, que han aumentado ligeramente.
- La mayor parte de COV estudiados tienen como fuente principal el tráfico rodado y sus máximos de concentración suelen producirse a primeras horas de la mañana y por las tardes. Los COV que parecen ser de origen principalmente industrial y/o comercial son tricloroetileno y tetracloroetileno que presentan un perfil diario no definido.

Algunos COV proceden, además del tráfico rodado, de alguna de las siguientes fuentes:

- ♦ La evaporación de disolventes, como tolueno, etilbenceno y xilenos
- ♦ Fuentes industriales, por ejemplo, ciclohexano, estireno, benceno y naftaleno. Estos dos últimos compuestos tienen un origen industrial común.

La fuente de benceno y tolueno más influyente en el punto de medida es el tráfico rodado, pero existen otras fuentes; por lo que en Bilbao las relaciones benceno/tolueno disponibles en la bibliografía no son directamente aplicables para establecer su origen.

- Las concentraciones máximas de COV suelen estar asociadas a brisas de mar, de dirección ONO-NO que suelen ser más frecuentes en horas próximas al mediodía, y a brisas de tierra de dirección ESE-SE a última hora de la tarde y durante la noche. Estos casos corresponden a situaciones anticiclónicas, cuando las condiciones dispersivas son más desfavorables.
- Las concentraciones de tetracloruro de carbono se mantienen prácticamente constantes y en torno a 0.16 ppb, durante el periodo estudiado. Además, la rosa de tetracloruro de carbono muestra que la variabilidad de la concentración con la dirección de viento es casi nula, lo que indica que se encuentra bien mezclado en toda la atmósfera.
- Las concentraciones promedio de COV en el interior del punto de medida tienden a ser mayores que en el exterior. Existen fuentes interiores de algunos compuestos, para los que se registran cocientes de concentración interior y exterior mayores que 5. Por ejemplo, n-heptano o tolueno.

El riesgo de exposición de COV por inhalación es mayor en el interior. Según los valores de dosis de referencia y factores de potencia utilizados, la exposición a las concentraciones promedio de COV en aire interior y exterior no supone un riesgo importante de efectos adversos en la salud, pero sí un incremento significativo del riesgo carcinogénico.

PERSPECTIVAS

En la línea de investigación de la presente tesis doctoral, en un futuro se pretende:

- Emplear patrones gaseosos para la identificación de nuevos COV y para la cuantificación de algunos COV que no han podido ser cuantificados hasta ahora. Por ejemplo la fase gaseosa del naftaleno.
- Optimizar el muestreo en tubos rellenos de adsorbente, utilizando lechos multiadsorbente para cubrir un amplio rango de volatilidades y muestrear en lugares donde las concentraciones de COV sean peligrosas (zonas industriales o algunos ambientes interiores).
- Ampliar el estudio de situaciones en las que se registran elevadas concentraciones de COV en aire interior, para detectar posibles fuentes en el interior de los edificios.

REFERENCIAS

- Ackman, R.J. (1968). The flame ionization detector: further comment on molecular breakdown and fundamental group response. *Journal of Gas Chromatography* 6, 497-501.
- Adahchour, M., Brandt, M., Baier, H., Vreuls, R.J.J., Batenburg, A.M., Brinkman, U. A. Th. (2005). Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications. *Journal of Chromatography A* 1067, 245-254.
- Adahchour M., Beens J., Vreuls R.J.J, Brinkman, U.A.Th. (2006). Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC). Modulation and detection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25, 540-553.
- Adsorbent Resins Guide. <http://www.sisweb.com/index/referenc/resins.htm>. Última visita, septiembre 2009.
- AEA Technology. Odour Threshold Values for VOCs. <http://www.aeat.co.uk/cms/>. Última visita: julio de 2009.
- Agencia de Protección del Medio Ambiente de California. California Environmental Protection Agency. Air Resources Board (2009). Definitions of VOC and ROG. http://www.arb.ca.gov/ei/speciate/voc_rog_dfn_1_09.pdf. Última visita: julio de 2009.
- Alonso, L., Navazo, M., Durana, N., García, J.A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C. (1999a) Medidas de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en la C.A.P.V. I. Técnicas de medida y presentación de resultados. Servicio central de publicaciones del Gobierno Vasco. ISBN: 84-457-1506-2.
- Alonso, L., Navazo, M., García, J.A., Ilardia, J.L. (1999b). Determination of volatile organic compounds in the atmosphere using two complementary analysis techniques. *Journal of the Air & Waste Management Association* 49, 916-924.
- Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., Millán, M.M., Mantilla, E. (2000). Transport of tropospheric ozone over the bay of Biscay and the eastern cantabrian coast of Spain. *Journal of Applied Meteorology*, 39, 475-486.
- Arthur, C.L, Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 62, 2145 - 2148.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., Arey, J. (2003). Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews* 103, 4605-4638.

- Atkinson, R., Arey, J., Aschmann, M. (2008a). Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments. *Atmospheric Environment* 42, 5859-5871.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., Wallington, T.J. (2008b). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 4141-4496.
- ATSDR, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (1995). Toxicological Profile for Naphthalene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R. (2005). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Science of the Total Environment* 337, 223–239.
- Babushok, V.I., Linstrom, P.J., Reed, J.J., Zenkevich, I.G., Brown, R.L, Mallard, W.G., Stein, S.E. (2007). Development of a database of gas chromatographic retention properties of organic compounds. *Journal of Chromatography A* 1157, 414-421.
- Badjagbo, K., Moore, S., Sauvé, S. (2007). Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 931-940.
- Baker, A.K., Beyersdorf, A.J., Doezema, L.A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I.J., Blake, D.R., Rowland, F.S. (2008). Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmospheric Environment* 42, 170-182.
- Barletta, B., Meinardi, S., Rowland, F.S., Chan, C., Wang, X., Zou, S., Chan, L.Y., Blake, D.R. (2005). Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment* 39, 5979-5990.
- Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I.J., Haider, A.K., Blake, D.R., Rowland, F.S., (2002) Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment* 36, 3429-3443.
- Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.C. (2004). An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 378, 1815-1824.
- Barro, R., Regueiro, J., Llompert, M., Garcia-Jares, C. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A* 1216, 540-566.
- Bartenbach, S., Williams, J., Plass-Dülmer, C., Berresheim, H., Lelieveld, J. (2007). In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC-FID): use in estimating HO and NO₃. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 1–14.
- Bates, D. V. (1989). Ozone, myth and reality: a review. *Environmental Research* 50, 230-37.

- Bates M.S., Gonzalez-Flesca N., Sokhi R., Cocheo V. (2000). Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation. *Environmental Monitoring and Assessment* 65, 89-97.
- Belpomme, D., Irigaray, P., Hardell, L., Clapp, R., Montagnier, L., Epstein, S., Sasco, A.J. (2007). The multitude and diversity of environmental carcinogens. *Environmental Research* 105, 414-429.
- Blake, R.S., Christopher Whyte, C., Hughes, C.O., Ellis, A.M., Monks, P.S. (2004). Demonstration of Proton-Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry for Real-Time Analysis of Trace Volatile Organic Compounds. *Analytical Chemistry* 76,3841-3845.
- Blanchard, C.L., Fairley, D. (2001) Spatial mapping of VOC and NO_x-limitation of ozone formation in central California. *Atmospheric Environment* 35, 3861-3873.
- Boeglin M.L., Wessels D., Henshel D. (2006). An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties. *Environmental Research* 100, 242-254.
- Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R. (2001). An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmospheric Environment* 35, 3749-3760.
- Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R. (2002). Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *The Science of the Total Environment* 292, 177-191.
- Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C. (2003a). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air-Part I: source identification. *Atmospheric Environment* 37, 4051-4064.
- Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C. (2003b). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air- Part II: source apportionment. *Atmospheric Environment* 37, 4065-4076.
- Bowman, F.A., Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1995). Ozone and aerosol productivity of reactive organics. *Atmospheric Environment* 29, 579-589.
- Brown, R.H. (2000). Internet an other sources of methods for the assessment of workplace air quality. *Pure and Applied Chemistry* 72, 1471-1481.
- Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., Ventrone, I. (1997). Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment* 31, 557-566.
- Broderick, B.M., Marnane, I.S. (2002) A comparison of the C₂-C₉ hydrocarbon compositions of vehicle fuels and urban air in Dublin, Ireland. *Atmospheric Environment* 36, 975-986.
- Brown, R.H. (2000). Internet an other sources of methods for the assessment of workplace air quality. *Pure and Applied Chemistry* 72, 1471-1481.

- Budahegyi, M.V., Lombosy, E.R., Lombosi, T.S., Meszaros, S.Y., Nyiredy, Sz., Tarjan, G., Timar, I., Takacs, J.M. (1983). 25th anniversary of the retention index system in gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography* 271, 213-307.
- Camel, V., Caude, M. (1995). Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A* 710, 3-19.
- Cantu, A., Pophal, G., Hall, S., Laush, C.T. (1998). A unique application of an extractive FTIR ambient air monitoring system for the simultaneous detection of multiple-ppb-level VOCs. *Applied Physics B-Lasers and Optics* 67, 493-496,
- Carter, W. P. I. (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association* 44, 881-899.
- Carter, W. P. I. (1995). Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 29, 2513-2527.
- Carter, W. P. L. (2007). Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales. Final report to the California Air Resources Board Contract No. 03-318.
- Carter, W. P. I., Atkinson, R. (1987). An experimental study of incremental Hydrocarbon Reactivity. *Environmental Science & Technology* 21, 670-679.
- Carter, W. P. I., Atkinson, R. (1989). Computer Modeling Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity. *Environmental Science & Technology* 23, 864-880.
- Carter, W. P. I., Pierce, J.A., Luo, D., Malkina, I. L. (1995). Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 29, 2499-2511.
- Caselli, M., de Gennaro, G., Saracino, M.R., Tutino, M. (2009). Indoor contaminants from newspapers: VOCs emissions in newspaper stands. *Environmental Research* 109, 149-157.
- Caserini, S., Giugliano, M., Pastorello, C. (2008). Traffic emission scenarios in Lombardy region in 1998-2015. *The Science of the Total Environment* 189/190, 401-407.
- CEN. European Committee for Standardization. EN 14662:2005 (2005). Calidad del aire ambiente - Método normalizado para la medida de la concentración de benceno. <http://www.cen.eu/eseach/extendedsearch.aspx>. Última visita: enero de 2009.
- Chai, M., Pawliszyn, J. (1995) Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 29, 693 - 701.
- Chan, C.Y., Chan, L.Y., Wang, X.M., Liu, Y.M., Lee, S.C., Zou, S.C., Sheng, G.Y., Fu, M. J. (2002). Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong. *Atmospheric Environment* 36, 2039-2047.

- Chan, C.Y., Chan, L.Y., Wang, X.M., Liu, Y.M., Lee, S.C., Zou, S.C., Sheng, G.Y., Fu, M. J. (2002). Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong. *Atmospheric Environment* 36, 2039-2047.
- Chang, C., Loa, J., Wang, J. (2001) Assessment of reducing ozone forming potential for vehicles using liquefied petroleum gas as an alternative fuel. *Atmospheric Environment* 35, 6201-6211.
- Chang, C.C., Wang, J.L., Candice Lung, S.C., Liu, S.C., Shiu, C.J. (2009). Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis. *Atmospheric Environment* 43, 1771-1778.
- Chao, C.Y., Chan, G.Y. (2001). Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 35, 5895-5913.
- Christensen, J.H., Mortensen, J., Hansen, A.B., Andersen, O. Chromatographic preprocessing of GC-MS data for analysis of complex chemical mixtures (2005). *Journal of Chromatography A* 1062, 113-123.
- Christian, T.J., Kleiss, B., Yokelson, R.J., et al. (2004). Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 2. First intercomparison of open-path FTIR, PTR-MS, and GC-MS/FID/ECD. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 109: D02311.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W. (2004). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science* 303, 1173-1176.
- Clarke, A.G., Ko, Y.H. (1996). The relative significance of vehicular emissions and other emissions of volatile organic compounds in the urban area of Leeds, UK. *The Science of the Total Environment* 189/190, 401-407.
- Clement, R.E., Yang, P.W., Koester, C.J. (2001). *Environmental Analysis. Analytical Chemistry* 73, 2761-2790.
- Clemittshaw, K.C. (2004) *Critical Reviews in Environmental Science & Technology* 34, 1-108.
- Colbeck, I., MacKenzie, A. R. (1994). Air pollution by photochemical oxidants. Air quality monographs, vol. 1. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994, ISBN 0-444-88542-0.
- Creaser, C.S., Stygall, J.W. (1998). Recent developments in analytical ion trap mass spectrometry. *TrAC Trends in analytical chemistry* 17, 583-593.
- Cuadros-Rodríguez, L., Bagur-González, M.G., Sánchez-Viñas, M., González-Casado, A., Gómez-Sáez, A.M. (2007). Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences. *Journal of Chromatography A* 33, 1038.
- Dallüge, J., Beens, J., Brinkman, U.A.T. (2003). Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. *Journal of Chromatography A* 1000, 69-108.

- de Blas, M., Durana, N., Navazo, M., Alonso, L., Gómez, M.C., Gangoiti, G., García, J.A. (2008). Avances recientes en el proceso de identificación y cuantificación de COV atmosféricos mediante un sistema GC-MS automático en línea. Actas del XI Congreso de Ingeniería Ambiental GEO2, pp. 225-237. ISBN: 978-84-612-3011-9.
- de Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C., Fall, R. (2003). Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 223-224, 365-382.
- Delfino R.J. (2002). Epidemiologic evidence for asthma and exposure to air toxics: linkages between occupational, indoor, and community air pollution research. *Environ Health Perspectives* 110, 573-589.
- Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Van Langenhove, H. (2007). Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A* 1153, 130-144.
- Demeestere, K., Dewulf, J., De Roo, K., De Wispelaere, P., Van Langenhove, H. (2008). Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1186, 348-357.
- Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, Gobierno Vasco (2009). Información de la calidad del aire en Euskadi. http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-n82/es/vima_ai_vigilancia/indice.apl?lenguaje=c. Última visita: febrero de 2009.
- Departamento de Transportes y Obras Públicas Gobierno Vasco (1999). 2º Plan General de Carreteras del País Vasco 1999 / 2010. Diagnóstico de la red funcional de carreteras. http://www.garraioak.ejgv.euskadi.net/r41-430/es/contenidos/informacion/7319/es_4137/es_15821.html. Última visita: marzo de 2009.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E. (1991). Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe. *Atmospheric Environment Part A* 25, 1661-1678.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M. (1996). Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment* 30, 181-199.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J. (1998). Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a Master Chemical Mechanism. *Atmospheric Environment* 32, 2429-2441.
- Derwent, R.G., Davies, T. J., Delaney, M., Dollard, G.J., Field, R.A., Dumitrean, P., Nason, P.D., Jones, B.M.R., Pepler, S.A. (2000). Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment* 34, 297-312.

- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Passant, N.R., Pilling, M.J. (2007a). Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a Master Chemical Mechanism. *Atmospheric Environment* 41, 2570–2579.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., N.R. Passant, N.R., Pilling M.J. (2007b). Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Environmental Science & Policy*, 10, 445-453.
- Desauziers, V. (2004). Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 23, 252-260.
- Destailats, H., Maddalena, R.L., Singer, B.C., Hodgson, A.T., McKone, T.E. (2008). Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs. *Atmospheric Environment* 42, 1371-1388.
- Dettmer, K., Felix, U., Engewald, W., Mohnke, M. (2000). Application of a Unique Selective PLOT Capillary Column for the Analysis of Oxygenated Compounds in Ambient Air. *Chromatographia* 51, 221-227.
- Dettmer, K., Engewald, W. (2002). Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373, 490-500.
- Dewulf, J., Van Langehove, H. (1999). Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. *Journal of Chromatography A* 843, 163-177.
- Dewulf, J., Van Langenhove, H. (2002). Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *TrAC Trends in analytical chemistry* 21, 637, 646.
- Dewulf, J., Huybrechts, T., Van Langenhove, H. (2006). Developments in the analysis of volatile halogenated compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25, 300-309.
- Dimitriades, B., Joshi, S.B. (1977). Application of reactivity criteria in oxidant-related control in the U.S.A. In: *Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its Control Vol 2*. U.S. EPA Report EPA-600/3-77-001b, Research Triangle Park, North Carolina.
- Diputación Foral de Bizkaia (2006). Área funcional de Bilbao Metropolitano. http://www.bizkaia.net/hirigintza/lurraldekozatiegitasmoa/areas.asp?idarea=1&Tem_Codigo=3723&Idioma=CA. Última visita: abril de 2009.
- Diputación Foral de Bizkaia (2007). Evolución del tráfico en las carreteras de Bizkaia. http://www.bizkaia.net/herri_lanak/pdf/aforos2007/Aforos_07.pdf. Última visita: marzo de 2009.
- Dodson, R.E., Levy, J.I., Spengler, J.D., Shine, J.P., Bennett, D.H. (2008). Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations. *Atmospheric Environment* 42, 1569-1581.

- Dollard, G.J., Dumitrean, P., Telling, S., Dixon J., Derwent, R.G. (2007). Observed trends in ambient concentrations of C₂-C₈ hydrocarbons in the United Kingdom over the period from 1993 to 2004. *Atmospheric Environment* 41, 2559-2569.
- Donahue, N., Robinson, A.L., Pandis, S.N. (2009). Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 43, 94-106.
- Doskey, P.V., Porter, J.A. and Scheff, P.A. (1992). Source fingerprints for volatile non-methane hydrocarbons. *Journal of Air and Waste Management Association* 42, 1437-1445.
- Durana, N., Navazo, M., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., M., Gomez, M.C. and Gangoiti, G. (2002). On-line hourly determination of 62 VOCs in ambient air. System evaluation and comparison with another two analytical techniques. *Journal of the Air & Waste Manage Association*. 52, 1176-1185.
- Durana, N., Navazo, M., Gómez, M.C., Alonso, L., García J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J. (2006a). Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources. *Atmospheric Environment* 40, 2860-2872.
- Durana, N., de Blas, M., Navazo, M., Alonso, L., Ilardia, J.L., García, J.A., Gangoiti, G., J. Iza, J. (2006b). Hourly determination of C₆-C₁₂ atmospheric VOCs using an automatic on-line GC-MS system. *Proceedings Chemical Analysis of Emerging Pollutants. 1st Thematic Workshop of the EU Project NORMAN. 27-28 Noviembre. Mahón.*
- Durana, N., de Blas, M., Navazo, N., Alonso, L., Ilardia, J.L., Peña I (2006c). Determinación objetiva de COV atmosféricos mediante un sistema GC-MS automático en línea: principales ventajas y limitaciones. *Actas X Congreso de Ingeniería Ambiental-Proma 2006*, pp. 313-324. ISBN 84-611-3374-9. Ed. BEC - ETSI/UPV-EHU, Bilbao.
- Durana, N., Navazo, M., de Blas, M., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Rodríguez, B (2008). Niveles de COV en el aire interior y exterior de un edificio. Relación con episodios de contaminación. *Actas del XI Congreso de Ingeniería Ambiental GEO2*, 239-248. ISBN: 978-84-612-3011-9.
- Edwards R.D., Jurvelin J., Saarela K., Jantunen M. (2001a). VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 35, 4531-4543
- Edwards R.D., Jurvelin J., Koistinen K, Saarela C.K., Jantunen M.J. (2001b) VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 35, 4829-4841.
- EEA, Agencia Europea de Medio Ambiente (2003). *European Environment & Health. European Environment and Health Strategy.* <http://ec.europa.eu/environment/health/strategy.htm>. Última visita: abril de 2009.

- EEA, Agencia Europea de Medio Ambiente (2005). Air pollution by ozone in Europe in summer 2005. Overview of exceedances of EC ozone threshold values during April-September 2005. Technical report No 3/2005. ISSN 1725-2237.
- EEA, Agencia Europea de Medio Ambiente (2007). EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory guidebook-2007. <http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5>. Última visita: febrero de 2009.
- Eiceman, G.A., Gardea-Torresdey, J., Overton, E., Carney, K., Dorman, F. (2004). Gas Chromatography. Analytical Chemistry 76, 3387-3394.
- Eiceman, G.A., Gardea-Torresdey, J., Dorman, F., Overton, E., Bhushan, A., Dharmasena, H.P. (2006). Gas Chromatography. Analytical Chemistry 78, 3985-3996.
- EIONET, Environment Information and Observation Network. <http://www.eionet.europa.eu/>. Última visita: abril de 2009.
- Elbir, T., Cetin, B., Cetin, E., Bayram, A., Odabasi, M. (2007). Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey. Environmental Monitoring. Assessment 133, 149-160.
- Etiopie, G. (1997). Evaluation of a micro gas chromatographic technique for environmental analyses of CO₂ and C₁-C₆ alkanes. Journal of Chromatography 775, 243-249.
- EuroAirnet. European Air Quality monitoring Network. <http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/EuroAirnet/index.html>. Última visita: marzo de 2009.
- Europa. El portal de la Unión Europea. (2003) Estrategia en materia de medio ambiente y salud, denominada iniciativa SCALE (Science Children Awareness Legal instrument Evaluation), <http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l28133.htm>. Última visita: enero de 2009.
- Fenger, J. (1999) Urban air quality. Atmospheric Environment 33, 4877-4900.
- Fenger, F. (2009). Air pollution in the last 50 years - From local to global. Atmospheric Environment 43, 13-22.
- Fernández-Villarrenaga, V., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E., Tomás, X. (2004) C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. Science of the Total Environment 334- 335, 167-176.
- Fischer, P.H., Hoek, G., van Reeuwijk, H., Briggs, D.J., Lebret, E., van Wijnen, J. H., Kingham, S., Elliott, P.E. (2000). Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam. Atmospheric Environment 34, 3713-3722.
- Fraga, C.G. (2003). Chemometric approach for the resolution and quantification of unresolved peaks in gas chromatography-selected-ion mass spectrometry data. Journal of Chromatography A 1019, 31-42.

- Freund, J. E., Smith, R. M. (1989). Estadística. Editor: Naucalpan de Juárez (México): Prentice Hall Hispanoamericana. ISBN: 968-8-801577.
- Fujita, E.M., Watson, J.G., Chow, J.C., Lu, Z. (1994). Validation of the chemical mass balance receptor model applied to hydrocarbon source apportionment in the Southern California Air Quality Study. *Environmental Science & Technology* 28, 1633-1649.
- Gamo M., Oka T., Nakanishi J. (2003). Ranking the risks of 12 major environmental pollutants that occur in Japan. *Chemosphere* 53, 277-284.
- Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., García, J.A., Millán, M.M. (2002). Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmospheric Environment* 36, 1349-1361.
- Gangoiti, G., Albizuri, A., Alonso, L., Navazo, M., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J.A., Millán, M.M. (2006). Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1469-1484.
- Gautrois, M., Koppmann, R. (1999). Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. *Journal of Chromatography A* 848, 239-249.
- Gelencsér, A., Siszler, K., Hlavay, J., (1997). Toluene-Benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources. *Environmental Science & Technology* 31, 2869-2872.
- Gómez, M.C, Durana, N., Navazo, M., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L. (2004). Application of validation data tests from an on-line volatile organic compound analyser to the detection of air pollution episodes in urban areas. *Analytica Chimica Acta* 524, 41-49.
- Google Earth (2007). <http://earth.google.es/>. Última visita: abril de 2009.
- Guenther, A., Hewitt, C., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100, 8873-8892.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R. (2000). Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* 34, 2205-2230.
- Guenther, A. (2002). The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere* 49, 837-844.
- Guo, H., Lee, S.C., Li, W.M., Cao, J.J. (2003). Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 73-82.

- Guo H., Lee S.C., Chan L.Y., Li W.M. (2004). Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. *Environmental Research* 94, 57-66.
- Guo, H., Wang, T., Louie., P.K.K. (2004b). Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. *Environmental Pollution* 129, 489-498.
- Guo, H., Wang, T., Blake, D.R., Simpson, I.J., Kwok, Y.H., Li, Y.S. (2006). Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 40, 2345–2359.
- Guo, H., So, KL, Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D.R. (2007). C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. *Atmospheric Environment* 41, 1456-1472.
- Haagen-Smit, A.J., Fox, M.M. (1954). Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust. *Journal of Air Pollution Control Association* 4, 105-109.
- Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellén, H., Keronen, P. (2003). Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmospheric Environment*, Volume 37, 1623-1634.
- Hali J. L. Forstner, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld (1997). Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition. *Environmental Science & Technology* 31, 1345-1358.
- Hamilton, J.F., Lewis, A.C. (2003). Monoaromatic complexity in urban air and gasoline assessed using comprehensive GC and fast GC-TOF/MS. *Atmospheric Environment* 37, 589-602.
- Hansel, A., Jordan, A., Hozilger, R., Prazeller, P., Vogel, W., Lindinger, W. (1995). Proton- Transfer Reaction Mass-Spectrometry – online trace gas-analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry* 149, 609-619.
- Harper, M. (2000). Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 885, 129-151.
- Harrison, R.M., Holman, C.D. (1979). The contribution of middle- and long-range transport of tropospheric photochemical ozone to pollution at a rural site in North-West England. *Atmospheric Environment* 13, 1535-1545.
- Heinrich-Ramm R., Jakubowski M., Heinzow B., Christense M., Olsen E., Hertel O. (2000). Biological monitoring for exposure to volatile organic compounds (VOCs). *Pure and Applied Chemistry* 72, 385-436.
- Helmig, D., Vierling, L. (1995). Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C y Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases. *Analytical Chemistry* 67, 4380-4386.

- Helmig, D. (1996). Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air. *Journal of Chromatography A* 732, 414-417.
- Helmig, D. (1999). Air analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 843, 129-146.
- Herber, R.M., Duffus, J.H., Christensen, J.M., Olsen, E., Park, M.V. (2001). Risk assessment for occupational exposure to chemicals. A review of current methodology (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 73, 993-1031.
- Hertel, O., De Leeuw, F.A.A.M., Raaschou-Nielsen, O., Jensen, S.S., Gee, D., Herbarth, O., Pryor, S., Palmgren, F., Olsen, E. (2001). Human exposure to outdoor air pollution. *Pure and Applied Chemistry* 73, 933-958.
- Hewitt, C.N. (1999). *Reactive Hydrocarbons in the atmosphere*. Academic Press. ISBN: 0-12-346240-1.
- Hinwood A.L., Berko H.N., Farrar D., Galbally I.E., Weeks I.A. (2006). Volatile organic compounds in selected micro-environments, *Chemosphere* 3, 421-429.
- Hubbard, R., Bayarri, M.J. (2003). P Values are not Error Probabilities. <http://ftp.isds.duke.edu/WorkingPapers/03-26.pdf>. Última visita: enero de 2009.
- Huess, J.M., Glasson, W.A. (1968). Hydrocarbon reactivity and eye irritation. *Environmental Science & Technology* 2, 1109-1116.
- IARC. Agencia Internacional de Investigación del Cáncer <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. Última visita: julio de 2009.
- INE, Instituto Nacional de Estadística (2008). INEbase / Nomenclátor. Relación de unidades poblacionales. <http://www.ine.es/>. Última visita: marzo de 2009.
- IPCC Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (2007). Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- IUPAC, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (1990). Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure and Applied Chemistry*. 62, 2167-2219. Compiled and prepared for publication by J. G. Calvert.
- IUPAC, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (1997). Compendium of Chemical Terminology. Retention index (in column chromatography). <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html> Última visita: diciembre de 2007.
- IUPAC, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (2009). IUPAC Gold Book <http://goldbook.iupac.org/G02578.html>. Última visita: enero de 2009.

- Jacob, D. J., Horowitz, L. W., Munger, J. W., Heikes, B. G, Dickerson, R. R., Artz, R. S., Keene, W. C. (1995). Seasonal transition from NO_x- to hydrocarbon - limited conditions for ozone production over the eastern United States in September. *Journal of Geophysical Research* 100, 9315–9324.
- Jacob, D.J. (1999). *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press. Princeton, New Jersey. <http://www-as.harvard.edu/people/faculty/djj/book/> Última visita: abril de 2009.
- Jacob, D.J. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34, 2131-2159.
- Jacobson, M.Z. (2002). *Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation*. Cambridge University Press, Cambridge. ISBN: 9780521010443.
- Jenkin, M.E., Clemitshaw, K.C. (2000) Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 2499-2527.
- Jia, C., Batterman, S., Chernyak, S. (2006). Development and comparison of methods using MS scan and selective ion monitoring modes for a wide range of airborne VOCs. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1029-1042.
- Jia, C., Batterman, S., Godwin, C. (2008a). VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. *Atmospheric Environment* 42, 2083-2100.
- Jia, C., Batterman, S., Godwin, C. (2008b). VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods-Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations. *Atmospheric Environment* 42, 2101-2116.
- Jo, W.-H., Yu, C.-H. (2001). Public Bus and Taxicab Drivers' Exposure to Aromatic Work-Time Volatile Organic Compounds. *Environmental Research Section A* 86, 66-72.
- Jobson, B. T., Parrish, D. D., Goldan, P., Kuster, W., and Fehsenfeld, F. C. (1998). Spatial and temporal variability of nonmethane hydrocarbon mixing ratios and their relation to photochemical lifetime, *Journal of Geophysical Research*, 103, 13 557-13 567.
- Jobson, B.T., Alexander, M.L., Maupin, G.D., Muntean, G.G. (2005). On-line analysis of organic compounds in diesel exhaust using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* 245, 78–89
- Jones, A.P. (1999). Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment* 33, 4535-4564.
- Kaiser, H.F. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23, 187-200.
- Kaiser, H.F (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological* 20, 141–151.

- Kalabokas, P.D., Hatziaianestis, J., Bartzis, J.G., Papagiannakopoulos, P. (2001). Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. *Atmospheric Environment* 35, 2545-2555.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., et al. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.
- Karbiwnyk, C.M., Mills, C.S., Helmig, D., Birks, J.W. (2002). Minimization of water vapor interference in the analysis of nonmethane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling. *Journal of Chromatography A* 958, 219-229.
- Karl, T., Crutzen, P.J., Mandl, M., Staudinger, M., Guenther, A., Jordan, A., Fall, R., Lindinger, R. (2001). Variability-lifetime relationship of VOCs observed at the Sonnblick Observatory 1999-estimation of HO-densities. *Atmospheric Environment* 35, 5287.
- Karlik, J.F, McKay, A.H., Welch, J.M, Winer A.M. (2002) A survey of California plant species with a portable VOC analyzer for biogenic emission inventory development. *Atmospheric Environment* 36, 5221-5233.
- Katritzky, A.R., Gordeevat, E.V. (1993). Traditional Topological Indices vs Electronic, Geometrical, and Combined Molecular descriptors in QSAR/QSPR Research. *Journal of chemical information and computer sciences* 33, 835-857.
- Katritzky, A. R., Ignatchenko, E. S., Barcock, R.A., Lobanov, V. S., Karelson, M. (1994). Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure property relationship treatment, *Analytical Chemistry* 66, 1799–1807.
- Kawashima, H., Minami, H., Hanai, Y., Fushimi, A. (2006) Volatile organic compound emission factors from roadside measurements. *Atmospheric Environment* 40, 2301-2312.
- Kelly, T.J., Holdren, M.W. (1995). Applicability of canisters for sample storage in the determination of Hazardous air pollutants. *Atmospheric Environment* 29, 2595-2608.
- Kerwin, R.A., Crill, P.M., Talbot, R.W., Hines, M.E., Shoter, J.H., Kolb, C.E., Harriss, R.C. (1996). *Analytical Chemistry* 68, 899-903.
- Kesselmeier, J., Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* 33, 23-88.
- Kim Y.M., Harrad S, Harrison RM. (2001). Concentrations and Sources of VOCs in Urban Domestic and Public Microenvironments. *Environmental Science & Technology* 35, 997-1004.
- Kim, K.-H., Oh, S.-I., Choi, Y.-J. (2004). Comparative analysis of bias in the collection of airborne pollutants: Tests on major aromatic VOC using three types of sorbent-based methods. *Talanta* 64, 518-527.
- Kirchstetter, T.W., Singer, B.C., Harley, R.A. (1999a). Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 1. Mass Emission Rates. *Environmental Science & Technology* 33, 318 -328.

- Kirchstetter, T.W., Singer, B.C., Harley, R.A. (1999b). Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatile Organic Compound Speciation and Reactivity. *Environmental Science & Technology* 33,329-336.
- Knobloch, Th., Asperger, A., Engewald, W. (1997). Volatile organic compounds in urban atmospheres: Long-term measurements of ambient air concentrations in differently loaded regions of Leipzig. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359, 189-197.
- Koppmann, R. (2007) *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing. ISBN: 978-1-4051-3115-5.
- Kornacki, W., Fastyn, P., Gawlowski, J., Gierczak, T., Niedzielski, J. (2005). Chemical transformations of alcohols sampled with the use of adsorptive enrichment on the carbon adsorbent traps followed by thermal desorption. *Analyst* 130, 632-636.
- Kornacki, W., Fastyn, P., Gierczak, T., Gawlowski, J., Niedzielski, J. (2006). Reactivity of Carbon Adsorbents Used to Determine Volatile Organic Compounds in Atmospheric Air. *Chromatographia* 63, 67-71.
- Korytár, P., Haglund, P., de Boer, J., Brinkman, U.A.Th. (2006). Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of organohalogenated micro-contaminants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25, 373-393.
- Kourtidis, K.A., Ziomas, I.C., Rappenglueck, B., Proyou, A., Balis, D. (1999). Evaporative traffic hydrocarbon emissions, traffic CO and speciated HC traffic emissions from the city of Athens. *Atmospheric Environment* 33, pp. 3831-3842.
- Kovats, E. (1958). Characterization of organic compounds by gas chromatography. Part 1. Retention. indices of aliphatic halides, alcohols, aldehydes and ketones. *Helvetica Chimica Acta* 41, 1915-32.
- Krzyscin J., Krizan, P., Jarosawski, J. (2007). Long-term changes in the tropospheric column ozone from the ozone soundings over Europe. *Atmospheric Environment* 41, 606-616.
- Kumar, A., Viden, I. (2007). Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air. *Environmental Monitoring Assessment* 131, 301-321.
- Kuntasal, Ö.O, Karman, D., Tuncel, G. (2003). Measurement of traffic related toxic air pollutants in an urban atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3, 175-192.
- Kuntasal, Ö.O, Karman, D., Wang, D., Tuncel, S.G., Tuncel, G. (2005). Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A* 1099, 43–5.
- Kuo, H.-W., Wei, H.-C., Liu, C.-S., Lo, Y.-Y., Wang, W.-C., Lai, J.-S., Chan, C.C. (2000). Exposure to volatile organic compounds while commuting in Taichung, Taiwan. *Atmospheric Environment* 34, 3331-3336.

- Lai, H.K., Kendall, M., Ferrier, H., Lindup, I., Alm, S., Hänninen, O, Jantunen, M., Mathys, P., Colvile, R., Ashmore, M.R., Cullinan, P., Nieuwenhuijsen, M.J. (2004a). Personal exposures and microenvironment concentrations of PM_{2.5}, VOC, NO₂ and CO Oxford, UK. *Atmospheric Environment* 38, 6399-6410.
- Lai, C.H., Chen, K.S., Ho, Y.T., Chou, M.S. (2004b). Characteristics of C₂-C₁₅ hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. *Atmospheric Environment* 38, 1997-2011.
- Lai, C.H., Chen, K.S., Ho, Y.T., Peng, Y.P., Youn-Min Chou, Y. (2005). Receptor modeling of source contributions to atmospheric hydrocarbons in urban Kaohsiung, Taiwan. *Atmospheric Environment* 39, 4543-4559.
- Lee, C., Choi, Y.J., Jung, J.S., Lee, J.S., Kim, K.H., Kim, Y.J. (2005). Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy: comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air. *Atmospheric Environment* 39, 2225-2234.
- Lee, J. H., Batterman, S. A., Jia, C., Chernyak, S. (2006a). Ozone Artifacts and Carbonyl Measurements Using Tenax GR, Tenax TA, Carbopack B, and Carbopack X Adsorbents. *Journal of Air & Waste Management Association* 56, 1503-1517.
- Lee, B.H., Munger, J.W., Wofsy, S.C., Goldstein, A.H. (2006b). Anthropogenic emissions of nonmethane hydrocarbons in the northeastern United States: Measured seasonal variations from 1992-1996 and 1999-2001. *Journal of Geophysical research* 111, D20307.
- Lelieveld, J., Dentener, F.D. (2000) What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research* 105, 3531-3551.
- Lelieveld, J., Dentener, F.J., Peters, W., Krol, M.C. (2004). On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 2337-2344.
- Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, D.A. (2004). Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science* 30, 1-32.
- Lewis, A.C., Carslaw, N., Marriott, P.J., Kinghorn, R.M., Morrison, P., Lee, A.L., Bartle, K.D., Pilling, M.J. (2000). A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres. *Nature* 405, 778-781.
- Li, H., Zhang, Y.X., Xu, L. (2005). The study of the relationship between the new topological index Am and the gas chromatographic retention indices of hydrocarbons by artificial neural networks. *Talanta* 67, 741-748.
- Lin, T., Sree, U., Tseng, S., Chiu, H., Wu, C., Lo, J. (2004). Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. *Atmospheric Environment* 38, 4111-4122.

- Lindinger, W., Hansel, A. Jordan, A. (1998). On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 173, 191-241.
- Lippmann, M. (1991). Health effects of tropospheric ozone. *Environmental Science & Technology* 25, 1954-1962.
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D. (2008a). Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmospheric Environment* 42, 6247-6260.
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D. (2008b). Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: Part II. *Atmospheric Environment* 42, 6261-6274.
- Loh, M.M, Houseman E. H, Gray G.M., Levy J. I., Bennet D.H. (2006) .Measured concentration of VOCs in several non-residential microenvironments in the USA. *Environmental Science & Technology* 40, 6903-6911.
- Lovelock, J.E. (1958). A sensitive detector for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1, 35-46
- Maione, M., Arduini, J., Mangani, G., Geniali, A. (2004). Evaluation of an automatic sampling Gas chromatographic-mass spectrometric instrument for continuous monitoring of trace antropogenic gases. *Analytical Chemistry* 84, 241-253.
- Mangani, G., Berloni, A. , Maione, M. (2003). "Cold" solid-phase microextraction method for the determination of volatile halocarbons present in the atmosphere at ultra-trace levels. *Journal of Chromatography A* 988, 167-175.
- Marriott, P., Shellie, R. (2002). Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC Trends in analytical chemistry* 21, 573-583.
- Martin, N.A., Marlow, D.J., Henderson, M.H., Goody, B.A., Quincey, P.G. (2003). Studies using the sorbent CarbopackX for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers. *Atmospheric Environment* 37, 871-879.
- Martin, N.A., Duckworth, P., Henderson, M.H., Swann, N.R.W., Granshaw, S.T., Lipscombe, R.P., Brian A. Goody, B.A. (2005). Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X. *Atmospheric Environment* 39, 1069–1077.
- Martin, N.A., Barber, N.L.A.S., Black, J.K., Lipscombe, R.P., Taig, C.A. (2007). A comparison of gas- and liquid-loaded sorbent standards for the calibration of measurements of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 41, 7666-7671.
- Massold, E. (2007). Perdeuterated n-alkanes for improved data processing in thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry: I. Retention indices for identification *Journal of Chromatography A* 1154, 342-352.

- Masters, G.M., Ela, W.P. (2008). *Introducción a la ingeniería medioambiental*. Pearson. Prentice Hall. ISBN 978-84-8322-444-1.
- Maštovská, K., Lehotay, S.J. (2003). Practical approaches to fast gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1000, 153-180.2003.
- Matisová, E., Šrabáková, S. (1995). Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *Journal of Chromatography A* 707, 145-179.
- McClenny, W.A., Colon, M. (1998). Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17 Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A* 813, 101-111.
- McClenny, W.A., Jacumin, H.H., Oliver, K. D., Daughtrey, E. H., Whitaker, D. A. (2006). Comparison of 24 h averaged VOC monitoring results for residential indoor and outdoor air using Carbopack X-filled diffusive samplers and active sampling—a pilot study. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 263-269.
- McLaren, R., Singleton, D.L., Lai, J. Y. K., Khouw, B., Singer, E., Wu, Z., Niki, H. (1996). Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the Southern Ontario Oxidants Study. *Atmospheric Environment* 30, 2219–2232.
- Millán, M.M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M.J., Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M. (2000). Ozone cycles in the western Mediterranean basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology* 39, 487-508.
- Mohamed, M.F., Kang, D., Aneja, V.P. (2002). Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere* 47, 863-882.
- Mol, W.J.A., van Hooydonk, P.R. de Leeuw, F.A.A.M (2008). European exchange of monitoring information and state of the air quality in 2006. ETC/ACC Technical paper 2008/1 June 2008. European Topic Centre on Air and Climate Change.
- Möller, L, Schuetzle, D., Autrup, H. (1994). Future Research Needs Associated with the Assessment of Potential Human Health Risks from Exposure to Toxic Ambient Air Pollutants. *Environmental Health Perspectives* 102, 193-210.
- Monod, A., Barkley, C. Sive, C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Rowland, F.S. (2001). Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment* 35, 135-149.
- Mulligan, C.C., Justes, Noll, R.J., Sanders, N.L., Laughlin, B.C., Cooks, R.G. (2006). Direct monitoring of toxic compounds in air using a portable mass spectrometer. *Analyst* 131, 556-567.
- Munson, M.S.B., Field, F.H (1966). *Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction*. *Journal of the American Chemical Society* 88, 2621-2630.
- Murphy, C. F., Allen, D.T. (2005). Hydrocarbon emissions from industrial release events in the Houston-Galveston area and their impact on ozone formation. *Atmospheric Environment* 39, 3785-3798.

- Na, K., Kim, Y.P., Moon, K., Moon, I., Fung, K. (2001) Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmospheric Environment* 35, 2747-2756.
- NIST, Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (2005). Libro del Web de Química del NIST. Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69 - Publicada en Junio, 2005. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Última visita: enero de 2008.
- Namieśnik, J; Wardencki, W. (1999). Water Vapour Removal from Gaseous Samples Used for Analytical Purposes. A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 73, 269-280.
- Navazo, M., Durana N., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gómez M.C. (2001). Medida sistemática de COV especiados en una atmósfera urbana. Análisis de los resultados de las campañas 1997 a 2000. *Actas del VII Congreso Internacional de Ingeniería Ambiental PROMA 01*, 367-379.
- Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C. Gangoiti, G. (2003a). Caracterización de Compuestos Orgánicos Volátiles atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales de la C.A.V. 1995-2003. *Jornada técnica sobre contaminación atmosférica*.
- Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C., Gangoiti, G. (2003b). Volatile organic compounds in urban and industrial atmospheres: measurement techniques and data analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 83, 199-217.
- Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., Gómez, M.C., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J., de Blas, M. (2006). Tres años de medida continua de precursores de ozono con alta resolución temporal en un área de fondo rural. *Actas X Congreso de Ingeniería Ambiental-Proma 2006*, pág. 325-340. ISBN 84-611-3374-9 Ed. BEC - ETSI/UPV-EHU, Bilbao.
- Navazo, M., Durana, N., Alonso, A., Iza, J., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G, de Blas, M. (2007). High temporal resolution measurements and numerical simulation of ozone precursors in a rural background station. *Proceedings of 29th NATO/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application*. 654-655. Aveiro (Portugal).
- Navazo, M., Durana, N. Alonso, L., Gómez, M.C., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J. (2008). High temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study. *Environmental Monitoring and Assessment* 136, 53-68.
- Nelson, P.F., Tibbett, A.R., Day, S.J. (2008). Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmospheric Environment* 42, 5291-5303.
- NJ-DEP, New Jersey Department of Environmental Protection. Air Quality Permitting Program, AQPP (2007). <http://www.nj.gov/dep/aqpp/risk.html>. Última visita: enero de 2009.

- North Carolina State University, NCSU (2006). Southern oxidants study (SOS). Sos news you can use. Scientific Findings from the southern oxidants study 1988-2005. <http://www.ncsu.edu/sos/pubs.html>. Última visita: enero 2009.
- Obermeyer, G., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J. (2009). Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment*, In Press. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.015.
- Ochiai, N., Tsuji, A., Nakamura, N., Daishima, S., Cardin, D.B. (2002). Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 879-889.
- Odum, J., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1996) Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science & Technology* 30,2580-2585.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H (1997a). The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science* 276, 96-99.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1997b) Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology* 31, 1890-1897.
- Oğuz, Ö., Karman, D., Tuncel, G. (2003). Measurements of traffic related toxic air pollutants in an urban atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3, 175-192.
- Ohura T, Amagai T, Senga Y, Fusaya M. (2006). Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks.. *Science of the Total Environment* 366 485-499.
- OMS, Organización mundial de la salud (2000). Air Quality guidelines for Europe. Second edition. The regional Office for Europe. ISBN 92 890 1358 3. <http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf>. Última visita Julio de 2006.
- OMS, Organización mundial de la salud (2005). Air Quality guidelines for Europe. Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide. The regional Office for Europe. ISBN 92 820 2192. http://www.euro.who.int/InformationSources/Publications/Catalogue/20070323_1. Última visita: febrero de 2009.
- Ouyang, G., Pawliszyn, J. (2006). Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25, 692-703.
- Ozone Secretariat. United Nations Environment Programme (2006). Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Seventh edition. http://ozone.unep.org/Publications/MP_Handbook/. Última visita: febrero de 2009.
- Pankow, J.F., Luo, W., Bender, D.A., Isabelle, L.M., Hollingsworth, J.S.,¹ Chen, C., Asher, W.E., Zogorski, J.S. (2003). Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmospheric Environment* 37, 5023-5046.

- Parrish D.D., Trainer M., Young V., Goldan P.D., Kuster W.C., Jobson B.T., Fehsenfeld F.C., Lonneman W.A., Zika R.D., Farmer C.T., Riemer D.D., Rodgers M.O. (1998). Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere. *Journal Geophysical Research* 103, 339-359.
- Pastor, P. (2008). Gestión de la Calidad Ambiental en Interiores: Proceso de Inspección de Calidad Ambiental en Interiores. *Actas del XI Congreso de Ingeniería Ambiental GEO2*, pp. 363-372. ISBN: 978-84-612-3011-9.
- Perkin Elmer, 2006a. TurboMass Software. User's Guide. PerkinElmer, Inc. March 2006.
- Perkin Elmer, 2006b. Clarus 500 MS Tutorial. User Assistance, PerkinElmer, Inc. February 2006.
- Pierce, K.M., Hoggard, J.C., Mohler, R.E., Synovec, R.E. (2008). Recent advancements in comprehensive two-dimensional separations with chemometrics. *Journal of Chromatography A* 1184, 341-352.
- Platt, U., Perner, D., Pätz, H. (1979). Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research* 84, 6329-6335.
- Poisson, N., Kanakidou, M., Crutzen, P.J. (2000). Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results. *Journal of Atmospheric Chemistry* 36, 157-230.
- Pollmann, J., Helmig, D., Hueber, J., Tanner, D., Tans, P. (2006). Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping-gas chromatographic analysis of atmospheric C₂-C₆ non-methane hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 1134, 1-15.
- Prazen, B.J., Bruckner, C.A., Synovec, R.A., Kowalski, B.R. (1999). Enhanced Chemical Analysis Using Parallel Column Gas Chromatography with Single-Detector Time-of-Flight Mass Spectrometry and Chemometric Analysis. *Analytical Chemistry* 71, 1093-1099.
- Pun, K.B., Seigneur, C. (1999) Understanding particulate matter formation in the California San Joaquin Valley: conceptual model and data needs. *Atmospheric Environment* 33, 4865-4875.
- Qin, Y., Walk, T., Gary, R., Yao, X., Elles, S. (2007). C₂-C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA-Seasonal trends and diurnal characteristics. *Atmospheric Environment* 41, 6018-6032.
- Ragunathan, N., Krock, K.A., Klawun, C., Sasaki, T.A., Wilkins, C.L. (1999). Gas chromatography with spectroscopic detectors. *Journal of Chromatography A* 856, 349-397.
- Rappaport S.M., Kupper L.L. (2004). Variability of environmental exposures to volatile organic compounds. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14, 92-107.

- Rappenglück, B., Apel, E., Bauerfeind, M., Bottenheim, J., Brickell, C., Čavolka, P., Cech, J., Gatti, L., Hakola, H., Honzak, J., Junek, R., Martin, D., Noone, C., Plass-Dülmer, Ch., Travers, D., Wang, D. (2006). The first VOC intercomparison exercise within the Global Atmosphere Watch (GAW). *Atmospheric Environment* 40, 7508–7527.
- Ras-Mallorquí, M.R., Marcé-Recasens, R.M, Borrull-Ballarín, F. (2007). Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 72, 941-950.
- Ras, M.R., Borrull, F., Marcé; R.M. (2008). Sampling and preconcentration techniques to the determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 28, 347-361.
- Rasschou-Nielsen O., Hertel O., Thomsen B.L., Olsen J.H. (2001). Air pollution from traffic at residences of children with cancer, *American Journal of Epidemiology* 139, 589-598.
- Regener, V.H. (1957). Vertical Flux of atmospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* 62, 221-228.
- Reimann, S., Calanca, P., Hofer P. (2000). The anthropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere. *Atmospheric Environment* 34, 109-115.
- Reissell, A., MacDonald, C., Roberts, P., Arey, J. (2003) Characterization of biogenic volatile organic compounds and meteorology at Azusa during the SCOS97-NARSTO. *Atmospheric Environment* 37, 181-196.
- Richardson, R.D. (2001). Mass Spectrometry in Environmental Sciences. *Chemical Review*, 101, 211-254.
- Richmond, R. (1996). Calibrated salvage of gas chromatography capillary column retention indices. *Journal of Chromatography A* 742, 131-134.
- Richmond, R. (1997). Database of structures and their gas chromatography retention indices, tagged with individual search windows. *Journal of Chromatography A* 758, 319-323.
- Rivett, A.C., Martin, D., Nickless, Simmonds, P.G., O'Doherty, S.J., Gray, D.J., Shallcross, D.E. (2003). In situ gas chromatographic measurements of halocarbons in an urban environment. *Atmospheric Environment* 37, 2221-2235.
- Rohrer, F., Berresheim, H. (2006). Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation. *Nature* 442, 184-186.
- Rothweiler, H., Wäger, P.A., Schlatter, C. (1991). Comparison of Tenax Ta and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 25, 231-235.
- Sanchez, J.M.; Sacks, R.D. (2007). Performance characteristics of a new prototype for a portable GC using ambient air as carrier gas for on-site analysis. *Journal of Separation Science* 30, 1052-1060.

- Santos, F.J., Galceran M.T. (2002). The application of gas chromatography to environmental análisis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21, 672-685.
- Santos, F.J., Galceran, M.T. (2003). Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry based environmental analysis. *Journal of Chromatography A* 1000, 125-151.
- Sawyer, R. F., Harley, R. A., Cadle, S. H., Norbeck, J. M., Slott, R. and Bravo, H. A. (2000). Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmospheric Environment* 34, 2161-2181.
- Scanlon, J. T., Willis, D. E. (1985). Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *Journal of Chromatographic Science* 23, 334-340.
- Schlink, U., Rehwagen, M., Damm, M., Richter, M., Borte, M., Herbarth, O. (2004). Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities. *Atmospheric Environment* 38, 1181-1190.
- Schneider P., Gebefügi I., Richter K., Wölke G.W., Schneille J, Wichmann HE, Heinrich, J. (2001). Indoor and outdoor BTX levels in German cities. *Science of the Total Environment* 267, 41-51.
- Seila, R.L., Main, H.H., Arriaga, J.L., Gerardo Martínez V.G., Ramadan, A.B. (2001). Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *The Science of the Total Environment* 276, 153-169.
- Seinfeld, J. H. (1986). *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley & Sons. ISBN: 0471828572.
- Sexton K., Adgate J.L., Ramachandran G., Pratt G.C., Mongin S.J., Stock T.H., Morandi M.T. (2004) Comparison of Personal, Indoor, and Outdoor Exposures to Hazardous Air Pollutants in Three Urban Communities. *Environmental Science & Technology* 38, 423-430.
- SGE Analytical Sciences, Analysis of Gasoline Range Hydrocarbons on BP1-PONA column. <http://www.sge.com/>. Última visita: enero de 2007.
- Siegl, W.O., Hammerle, R.H., Herrmann, H.M., Wenclawiak, B.W. and Luers-Jongen, B. (1999). Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. *Atmospheric Environment* 33, 797-806.
- Sillman, S. (1999). The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment* 33, 1821-1845.
- Sin, D. W-M., D., Wong, Y-C., Sham, W-C., Wang, D. (2001). Development of an analytical technique and stability evaluation of 143 C₃-C₁₂ volatile organic compounds in Summa® canisters by gas chromatography-mass spectrometry. *The Analyst*, 126, 310-322.
- Skoog, D. A., Leary, J. J. (1994). *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, cuarta edición, México. ISBN: 84-481-0191-X.

- Smith P.A., Koch D., Hook G.L., Erickson R.P., Jackson Lepage C.R., Wyatt H.D.M., Betsinger G., Eckenrode B.A. (2004). Detection of gas-phase chemical warfare agents using field-portable gas chromatography-mass spectrometry systems: Instrument and sampling strategy considerations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 23, 296-306.
- So, K.L., Wang, T. (2004). C₃-C₁₂ non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity. *Science of Total Environment* 328, 161-174.
- Son, B., Breyse, P., Yang, W. (2003). Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea. *Environment International* 29, 79-85.
- Song, C., Na, K., Cocker, D.R. (2005). Impact of the Hydrocarbon to NO_x Ratio on Secondary Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology* 39, 3143-3149.
- Spicer, C.W., Buxton, B.E., Holdren, M.W., Smith, D.L., Kelly, T.J., Rust, S.W., Pate, A.D., Sverdrup, G.M., Chuang, J.C. (1996). Variability of hazardous air pollutants in an urban area. *Atmospheric Environment* 30, 3443-3456.
- Srivastava, A., Joseph, A.E., Patil, S., More, A., Dixit, R.C., Prakash, M. (2005) Air toxics in ambient air of Delhi. *Atmospheric Environment* 39, 59-71.
- Srivastava, A., Joseph, A.E., Devotta, S. (2006). Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai-India. *Atmospheric Environment* 40, 892-903.
- Steeghs, M.M.L., Sikkens, C., Crespo, E., Cristescu, S.M., Harren, F.J.M. (2007). Development of a proton-transfer reaction ion trap mass spectrometer: Online detection and analysis of volatile organic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry* 262, 16-24.
- Steffen, B., Müller, K.P., Komenda, M., Koppmann, R., Schaub, A. (2005). A new mathematical procedure to evaluate peaks in complex chromatograms. *Journal of Chromatography A* 1071, 239-246.
- Stein, A. F., Mantilla, E., Millán, M. M. (2005). Using measured and modeled indicators to assess ozone-NO_x-VOC sensitivity in a western Mediterranean coastal environment. *Atmospheric Environment* 39, 7167-7180.
- Stocco, C., MacNeill, M., Wang, D., Xu, X., Guay, M., Brook, J., Wheeler, A.J. (2008). Predicting personal exposure of Windsor, Ontario residents to volatile organic compounds using indoor measurements and survey data. *Atmospheric Environment* 42, 5905- 5912.
- Strandberg, B., Sunesson, A.L., Sundgren, M., Levin, J-O., Sällsten, G., Barregard, L. (2006). Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air. *Atmospheric Environment* 40, 7686-7695.
- Strum, M., Cook, R., Thurman, J., Ensley, D., Pope, A., Palma, T., Mason, R., Michaels, H., Shedd, S. (2006). Projection of hazardous air pollutant emissions to future years. *Science of the Total Environment* 366, 590-601.

- Sun, J., Ariya, P.A. (2006) Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment* 40, 795-820.
- Tam B.N., Neumann C.M. (2004). A human health assessment of hazardous air pollutants in Portland, OR. *Journal of Environmental Management* 73, 131-145.
- Tanaka, M., Tsujimoto, Y., Miyazaki, T., Warashina, M., Wakamatsu, S. (2001). Peculiarities of volatile hydrocarbon emissions from several types of vehicles in Japan. *Chemosphere Global Change Science* 3, 185-197.
- Tang, J.H., Chan, L.Y., Chan, C.Y., Li, Y.S., Chang, C.C., Wang, X.M., Zou, S.C., Barletta, B., Blake, D.R., Wu, D (2008). Implications of changing urban and rural emissions on non-methane hydrocarbons in the Pearl River Delta region of China. *Atmospheric Environment* 42, 3780-3794.
- Tang, J.H., Chan, L.Y., Chang, C.C., Liu, S., Li, Y.S. (2009). Characteristics and sources of non-methane hydrocarbons in background atmospheres of eastern, southwestern, and southern China. *Journal of Geophysical Research* 114, D03304, doi:10.1029/2008JD0.
- Tanner, D., Helmig, D, Hueber, J., Goldan, P. (2006). Gas chromatography system for the automated, unattended, and cryogen-free monitoring of C₂ to C₆ non-methane hydrocarbons in the remote troposphere. *Journal of Chromatography A* 1111, 76-88.
- Torrent Laboratory, Inc. Air analysis Questions. <http://www.torrentlab.com/torrent/Home/ResourceCenter/FAQs/AirFAQ.html>.
Última visita: febrero 2009.
- Touma, J.S, Cox, W.M., Tikvart, J.A. (2006). Spatial and Temporal Variability of Ambient Air Toxics Data. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, 1716-1725.
- Tovalin-Ahumada H., Whitehead L. (2007). Personal exposures to volatile organic compounds among outdoor and indoor workers in two Mexican cities. *Science of the Total Environment* 376, 60-71.
- Tran N.K, Steinberg, S.M., Johnson, B.J. (2000) Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in the Southwestern US *Atmospheric Environment* 34, 1845-1852.
- Trapp, D., Cooke K.M., Fischer H., Bonsang B., Zitzelsberger R.U., Seuwen R., Schiller C., Zenker T., Parchatka U., Nunes T.V., Pio C.A., Lewis A.C., Seakins P.W., Pilling M.J. (2001). Isoprene and its degradation products methyl vinyl ketone, methacrolein and formaldehyde in a eucalyptus forest during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal. *Chemosphere-Global Change Science* 3, 295-307.
- Tsigradis, K., Kanakidou, M. (2007). Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere. *Atmospheric Environment* 41, 4682-4692.

- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1994). Method 18 - Measurement of Gaseous organic compound emissions by gas chromatography. Text of Test Method 18, 40 CFR Part 60, Appendix A - VOC by GC. <http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method18.html>. Última visita: marzo de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1996). Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS). PAMS WORKBOOK. 1996 List of PAMS Target Volatile Organic Compounds. <http://www.epa.gov/air/oaqps/pams/analysis/toc.html>. Última visita: enero de 2008.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1998). Technical Assistance Document (TAD) for Sampling and Analysis of Ozone Precursors; EPA/600-R-98/161. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/pams.html>. Última visita: julio de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999a). National Air Toxics Program: The Integrated Urban Strategy Related Material <http://www.epa.gov/EPA-AIR/1999/July/Day-19/a17774.htm>. Última visita: enero de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999b). Compendium Method TO-14A. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268. <http://www.epa.gov/ttnamti1/airtox.html>. Última visita: febrero de 2008.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999c). Compendium Method TO-15. Determination of Volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268. <http://www.epa.gov/ttnamti1/airtox.html>. Última visita: febrero de 2008.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999d). EPA Compendium Method TO-17 Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Second Edition (January 1997). Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268. <http://www.epa.gov/ttnamti1/airtox.html>.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999e). Compendium Method TO-12. Method for the determination of non-methane organic compounds (NMOC) in ambient air using cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection (PDFID). Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268. <http://www.epa.gov/ttnamti1/airtox.html>. Última visita: febrero de 2008.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999f). Compendium Method TO-16. Long-path open-path fourier transform infrared monitoring of atmospheric gases. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268. <http://www.epa.gov/ttnamti1/airtox.html>. Última visita: febrero de 2008.

- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999g). Compendium Method TO-11. Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [Active sampling methodology]. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268. <http://www.epa.gov/ttnamti1/airtox.html>. Última visita: febrero de 2008.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2005). Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. EPA/630/P-03/001B. Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. Integrated Risk Information System (IRIS) www.epa.gov/iris/cancer032505.pdf. Última visita: enero de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos. (2006a). Air Toxics Website. The original list of hazardous air pollutants. <http://www.epa.gov/ttn/atw.html>. Última visita Julio de 2006.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2006b). Clean Air Act. <http://www.epa.gov/air/caa/>. Última visita: abril de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2007a). Smog - Who Does it Hurt? <http://www.epa.gov/air/ozonepollution/health.html>. Última visita: enero de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2007b). Method 8260b. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS). <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8260c.pdf>. Última visita: enero de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2008). Code of Federal Regulations. Title 40--Protection of Environment. Chapter I-Environmental Protection Agency. Part 136: Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants. Appendix B to Part 136--Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit--Revision 1.11. http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_08/40cfr136_08.html Última visita: enero de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2009a). Code of Federal Regulations. Title 40--Protection of Environment. Chapter I-Environmental Protection Agency. Part 51—Requirements for preparation, adoption and submittal of implementation plans. 51.100. Definitions. http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm. Última visita: julio de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2009b). Waste and Cleanup Risk Assessment Glossary. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/glossary.htm#s>. Última visita: Julio de 2009.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (2009c). IRIS (Integrated Risk Information System) database. <http://www.epa.gov/iris/>. Última visita: julio de 2009.

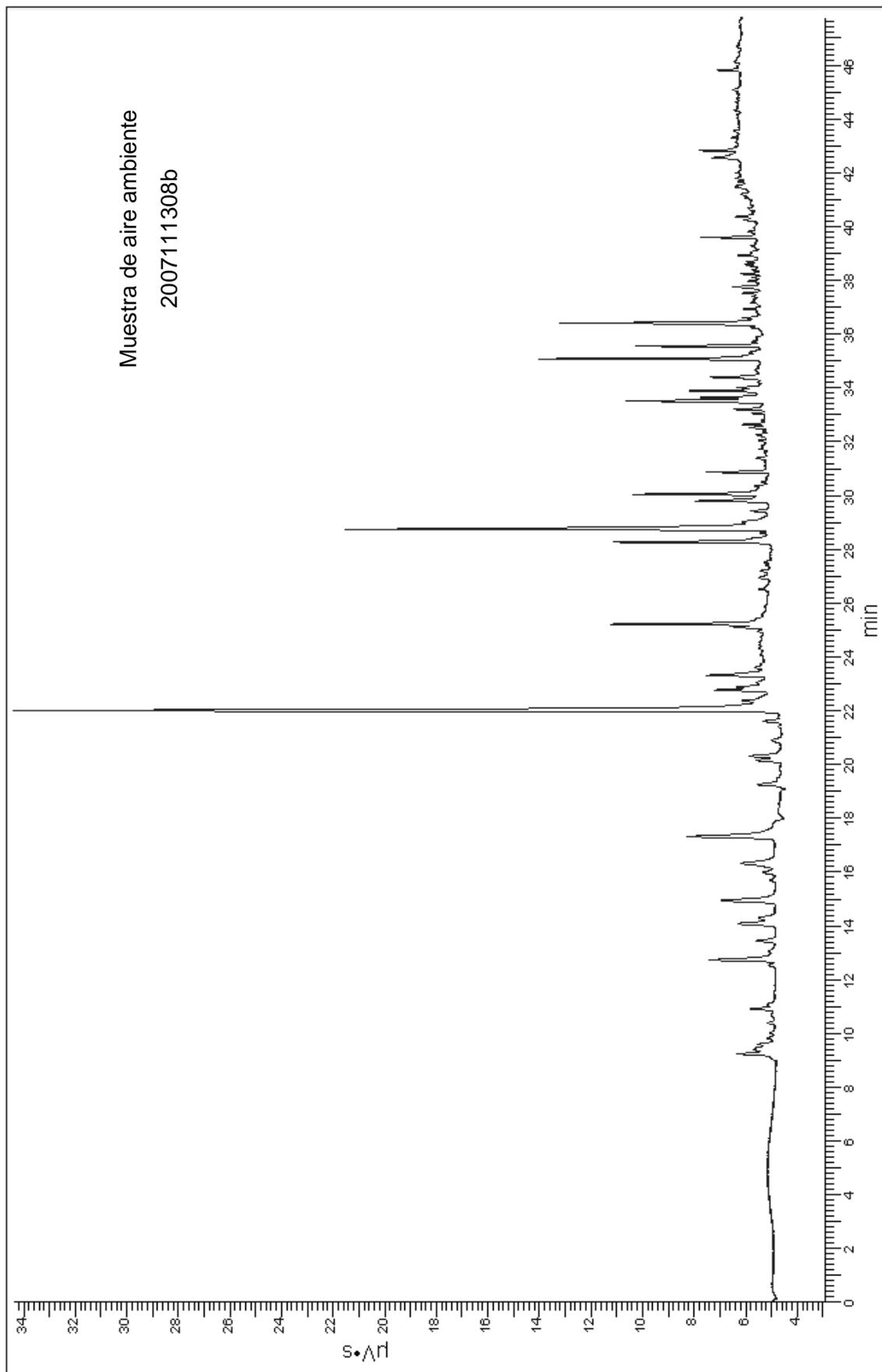
- Valor, I., Martínez, J.V., Cortada, C. (2004). Una Norma española para medir el olor: UNE-EN-13725. *Ingeniería Química* 412, 111-116.
- Wallace, L.A. (2001). Human exposure to volatile organic pollutants: Implications for Indoor Air Studies. *Annual Review of Energy and the Environment* 26, 269-301.
- Wang, C.-H., Chang, C.-C., Wang, J.L. (2005). Peak tailoring concept in gas chromatographic analysis of volatile organic pollutants in the atmosphere. *Journal of Chromatography A*, 1087, 150-157.
- Wang, D.K.W., Austin, C.C. (2006). Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 1089-1098.
- Wang, J.-L., Chen, S.-W., Chew, C. (1999). Automated gas chromatography with cryogenic/sorbent trap for the measurement of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Chromatography A* 863, 183-193.
- Wang, J.-L., Ding, W., Chen, T. (2000). Source determination of light non-methane hydrocarbons by simultaneous multi-site sampling in a metropolitan area. *Chemosphere: Global Change Science* 2, 11-22.
- Wang, J.-L., Din, G.-Z., Chan, C.-C. (2004). Validation of a laboratory-constructed automated gas chromatograph for the measurement of ozone precursors through comparison with a commercial analogy. *Journal of Chromatography* 1027, 11-18.
- Wang, S-W., Majeed, M.A., Chu, P.L., Lin, H-C. (2009). Characterizing relationships between personal exposures to VOCs and socioeconomic, demographic, behavioral variables. *Atmospheric Environment* 43, 2296-2302.
- Warneke, C., de Gouw, J.A., Lovejoy, E.R., Murphy, P.C., Kuster, W.C. (2005). Fall. Development of Proton-Transfer Ion Trap Mass Spectrometry: On-line Detection and Identification of Volatile Organic Compounds in Air. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 16, 1316–1324.
- Wedel, A., Müller, K-P., Ratte, M., Rudolph, J. (1998). Measurements of Volatile Organic Compounds (VOC) During POPCORN 1994: Applying a New On-Line GC-MS-Technique. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31, 73-103.
- Weschler, C.J. (2009). Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment* 43, 153-169.
- Wienhold, F.G., Fischer, H., Hoor, P., Wagner, V., Königstedt, R., Harris, G.W., Anders, J., Grisar, R., Knothe, M., Riedel, W.J., Lübken, F.J., Schilling, T. (1998). TRISTAR - a tracer in situ TDLAS for atmospheric research. *Applied Physics B* 67, 411-417.
- Williams, J., Fischer, H., Harris, G. W., Crutzen, P. J., Hoor, P. J. (2000). Variability-lifetime relationship for organic trace gases: A novel aid to compound identification and estimation of HO concentrations. *Journal of Geophysical Research* 105, 20473–20486.
- Williams, J. (2004). Organic Trace Gases in the Atmosphere: An Overview. *Environmental Chemistry* 1, 125-136.

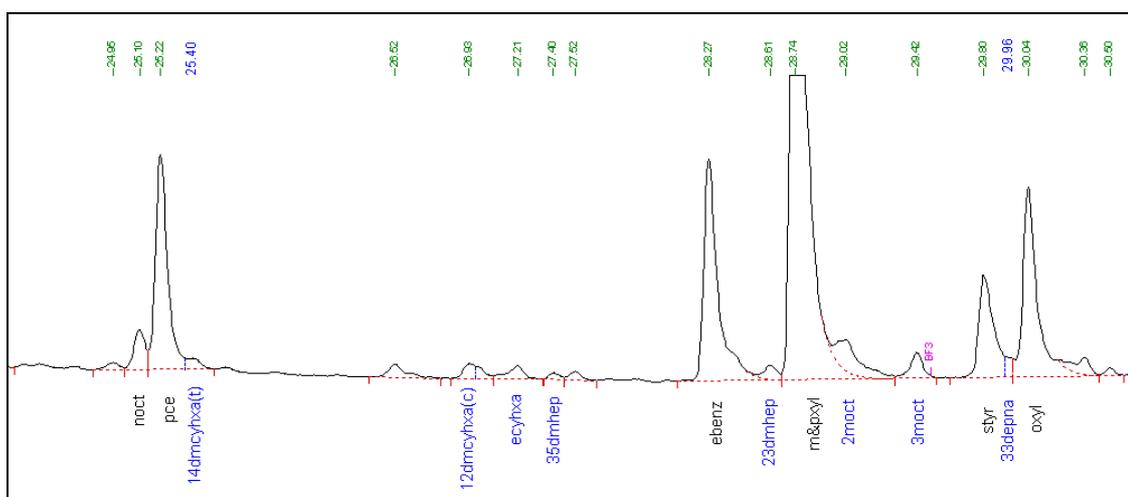
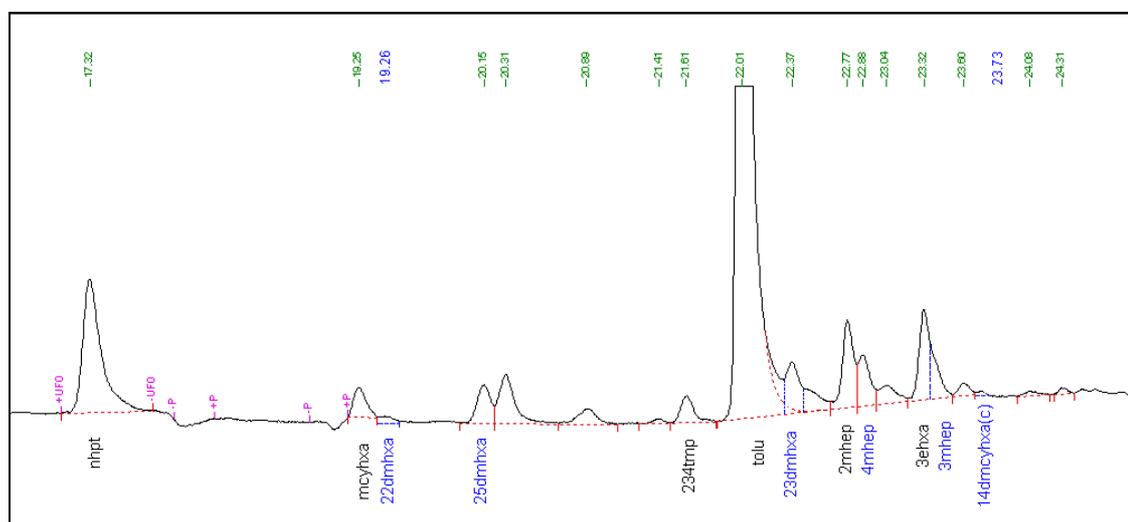
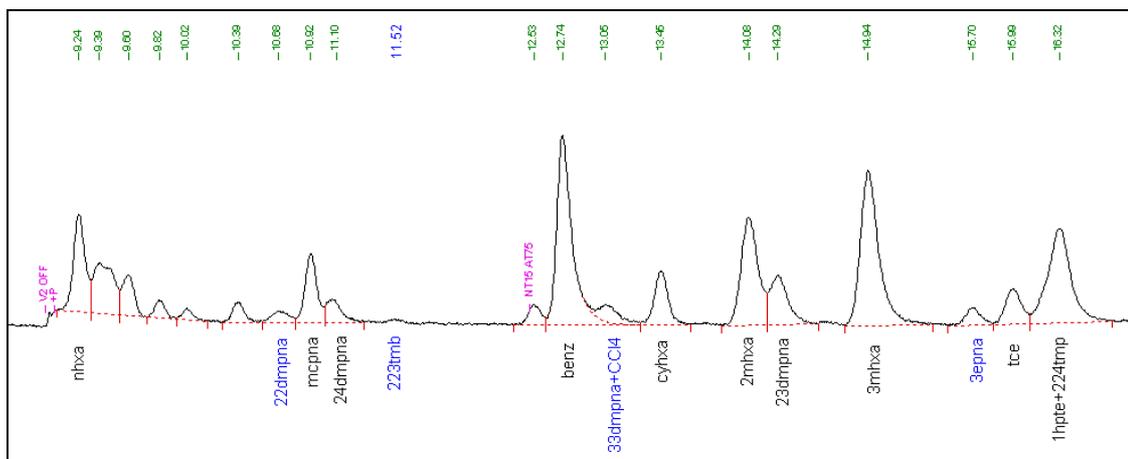
- Winebrake, J.J., Deaton, M.L. (1999). Hazardous air pollution from mobile sources: a comparison of alternative fuel and reformulated gasoline vehicles. *Journal of Air and Waste Management Association* 49, 576–581.
- Wolkoff, P., Nielsen, G.D. (2001). Organic compounds in indoor air-their relevance for perceived indoor air quality? *Atmospheric Environment* 35, 4407-4417.
- WMO, World Meteorological Organization (2003). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 47, Geneva.
- Wu, C.-H., Feng, C.-T., Lo, Y.-S., Lin, T.-Y., Lo, J.-G. (2004). Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS. *Chemosphere* 56, 71-80.
- Xu, X., Williams, J., Plass-Dülmer, C., Berresheim, H., Salisbury, G., Lange, L., Lelieveld, J. (2003). GCxGC measurements of C7–C11 aromatic and n-alkane hydrocarbons on Crete, in air from Eastern Europe during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1461–1475.
- Yassaa N., Meklati B.Y., Brancaleoni E., Frattoni M., Ciccioli P. (2001). Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmospheric Environment* 35, 787-801.
- Yassaa, N., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Ciccioli, P. (2006). Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using b-cyclodextrin capillary chromatography coupled with thermal desorption and mass spectrometry. *Chemosphere* 63, 502-508.
- Zaatar, Y., Bechara, J., Khoury, A., Zaouk, D., Charles, J.-P. (2000). Diode laser sensor for process control and environmental monitoring. *Applied Energy* 65, 107-113.
- Zenkevich, I. G. (1998). Reciprocally unambiguous conformity between GC retention indices and boiling points within two- and multidimensional taxonomic groups of organic compounds. *Journal of High Resolution Chromatography* 21, 565-568.
- Zhang, C. (2007). *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. Willey Interscience. ISBN 978-0-471-71097-4.
- Zhong, Q., Steinecker, W.H., Zellers, E.T. (2009). Characterization of a high-performance portable GC with a chemiresistor array detector. *Analyst* 134, 283-293.
- Zhu, X., Fan, Z., Wu, X, Meng, Q., Wang, S., Tang, X. Ohman-Strickland, P., Georgopoulos, P., Zhang, J., Bonanno, L., Held, J., Lioy, P. (2008). Spatial variation of volatile organic compounds in a "Hot Spot" for air pollution. *Atmospheric Environment* 42, 7329-7338.

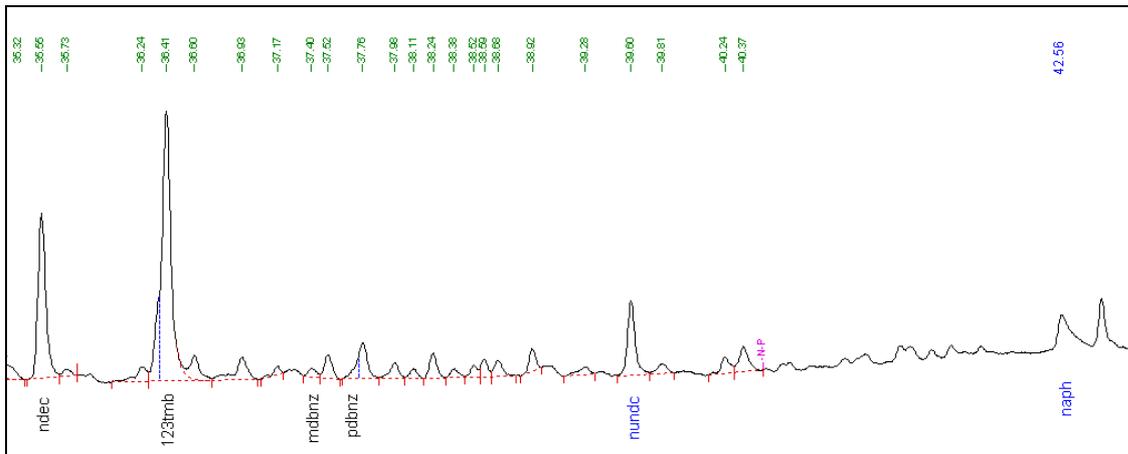
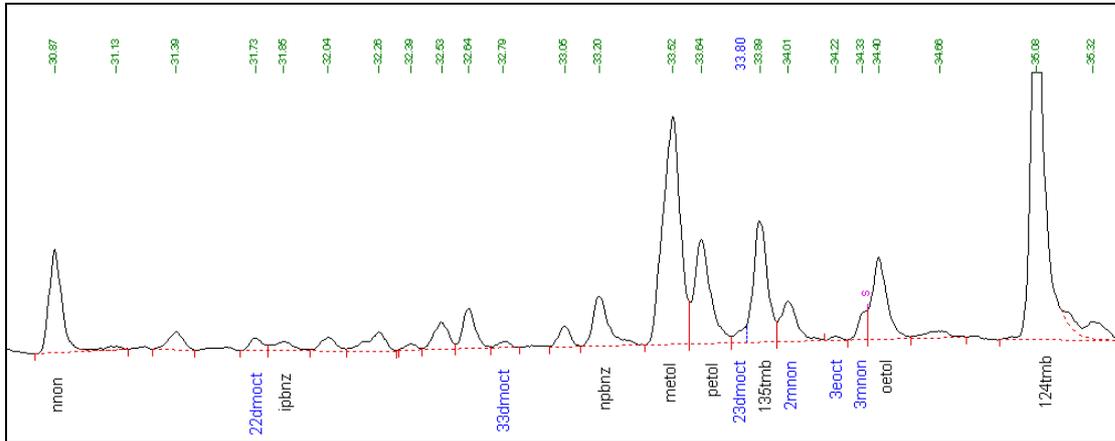
ANEXO I

**Ejemplo de una muestra de aire ambiente
analizada mediante GC-FID:**

**Cromatograma completo para todo el tiempo de
análisis y separado por intervalos de tiempo**

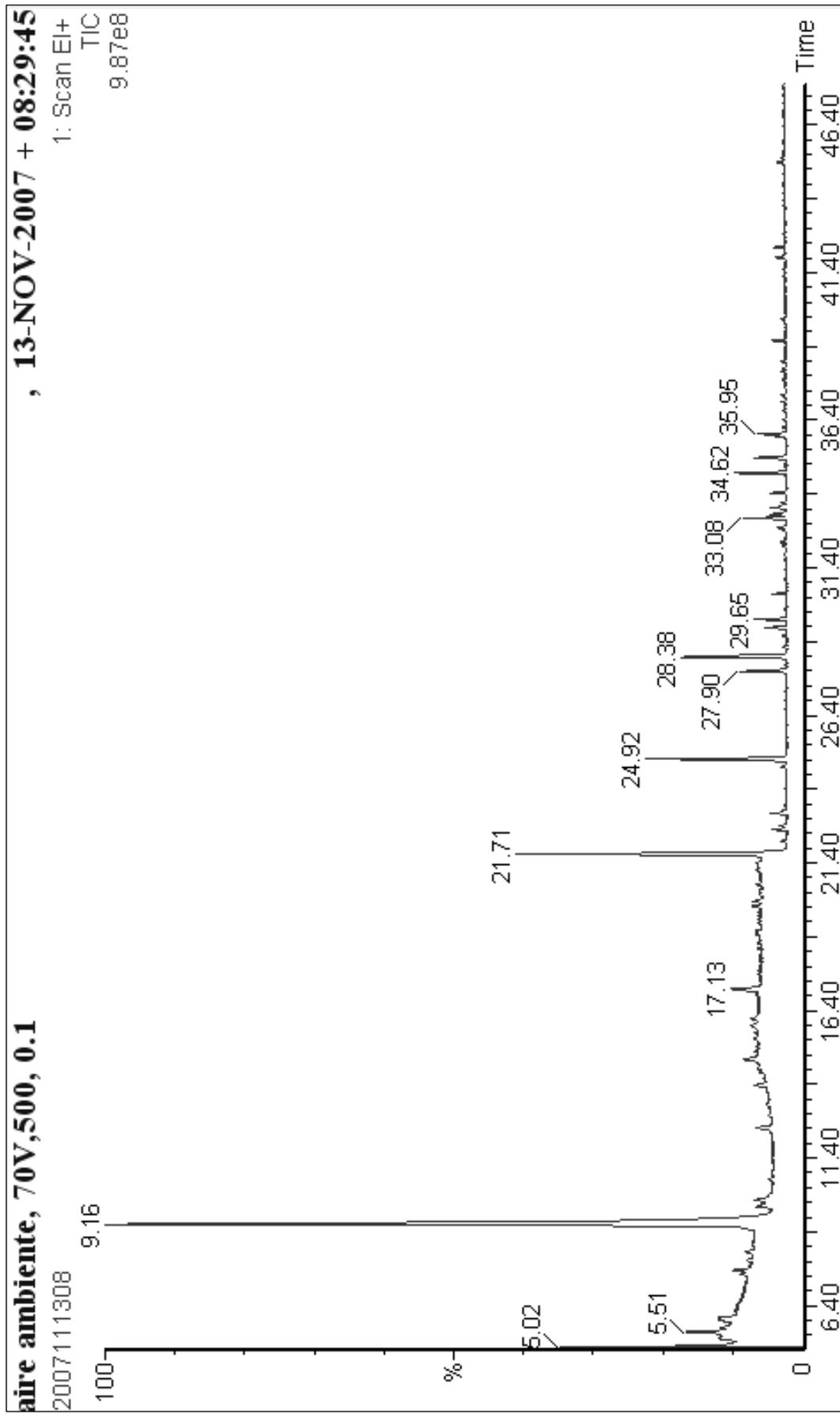


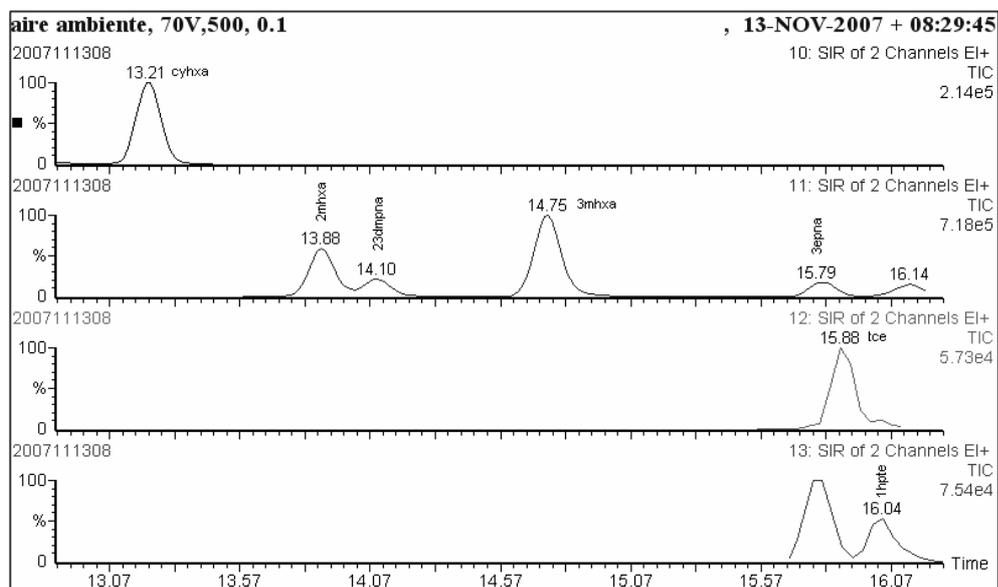
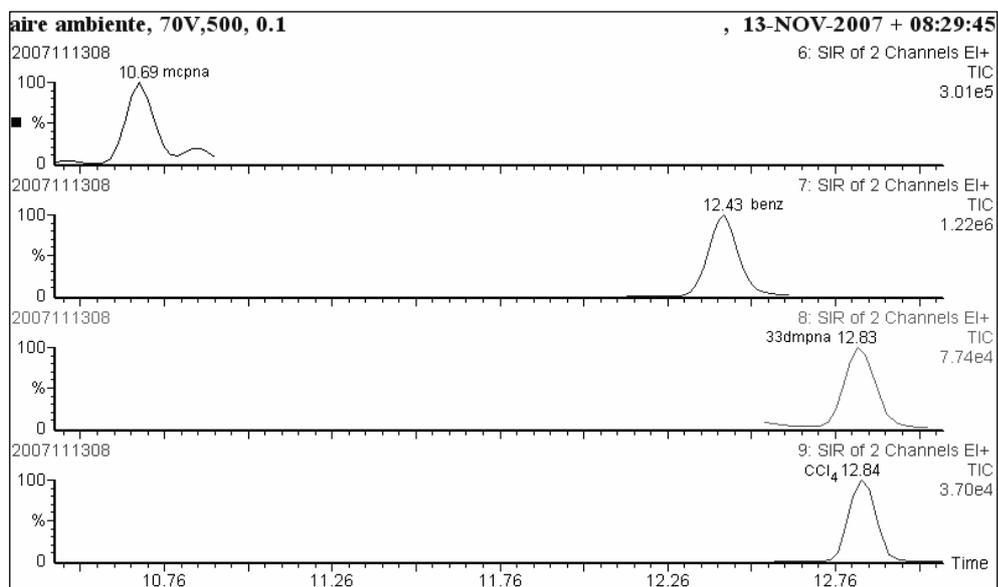
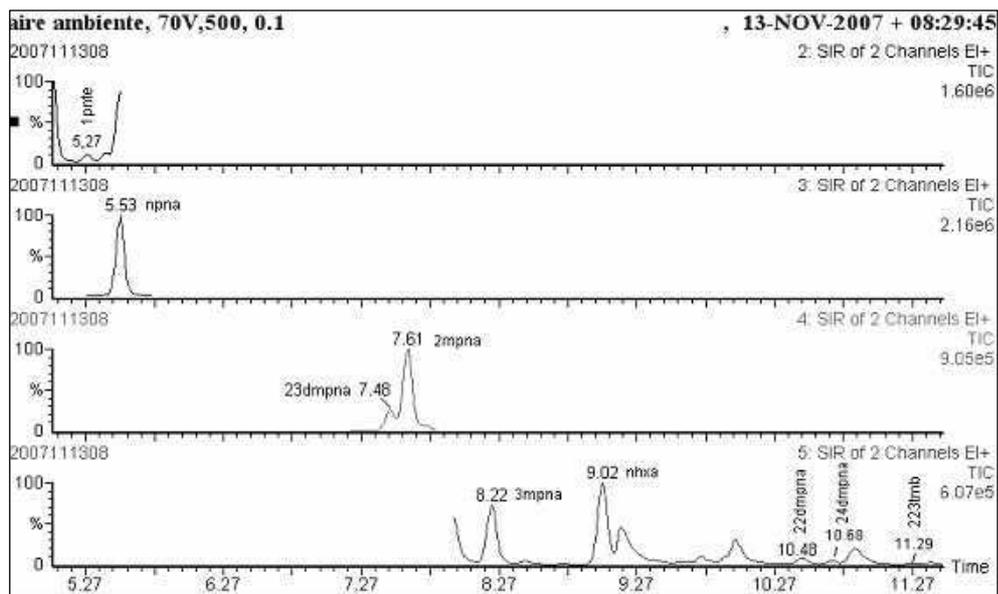


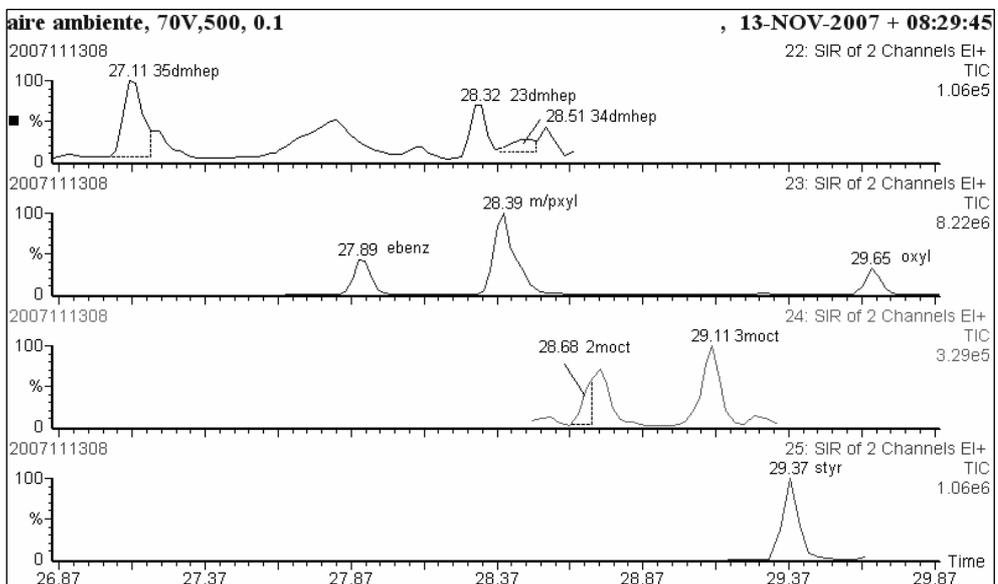
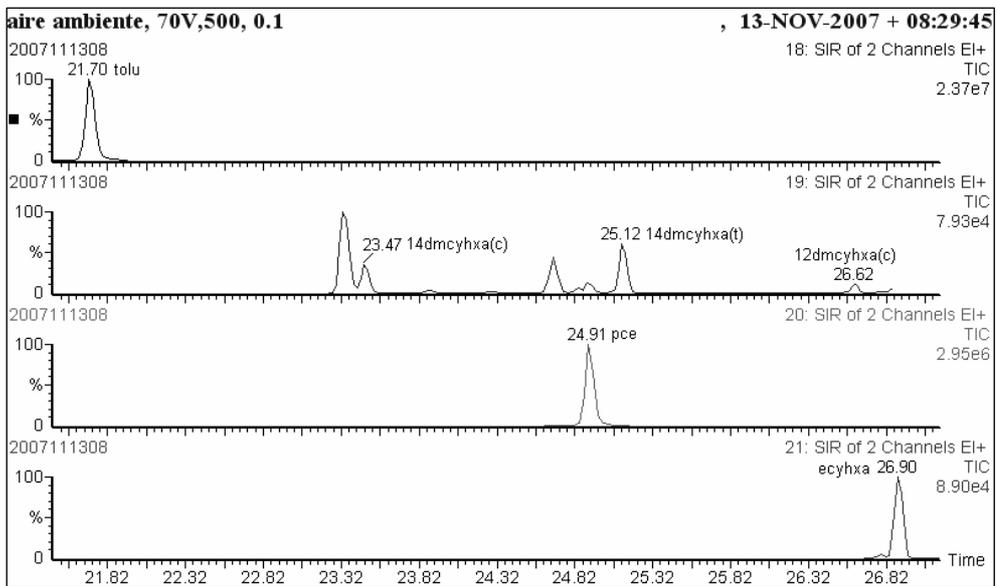
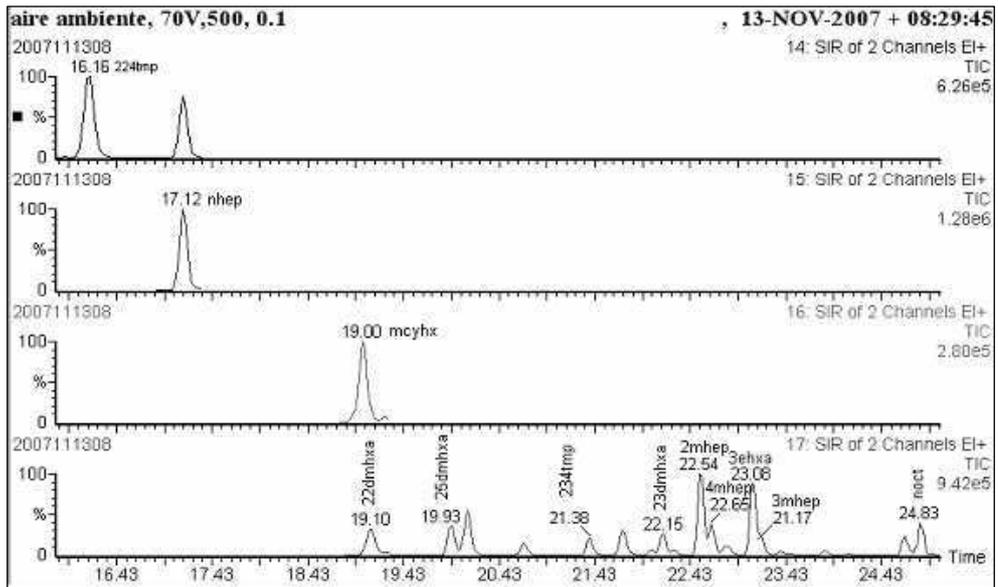


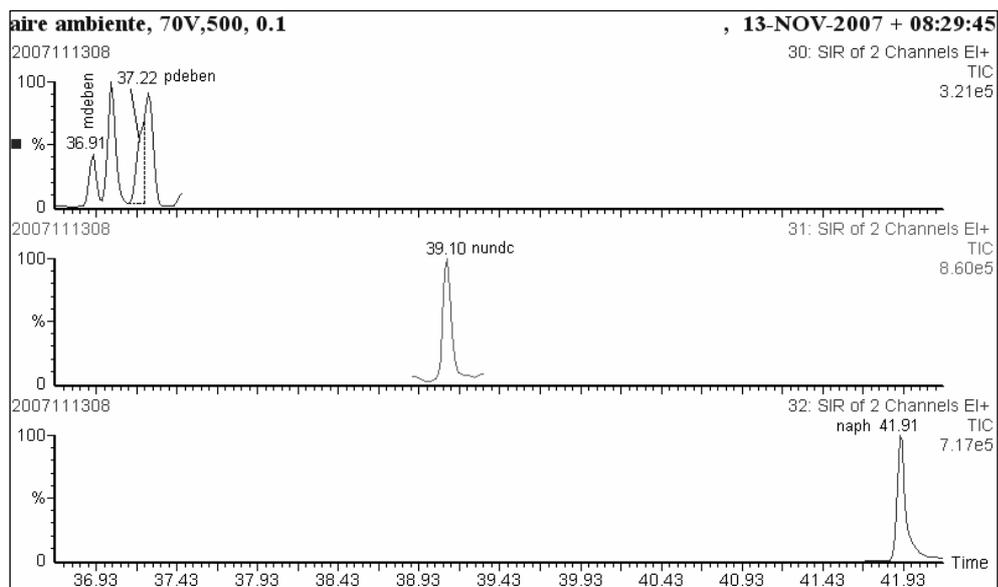
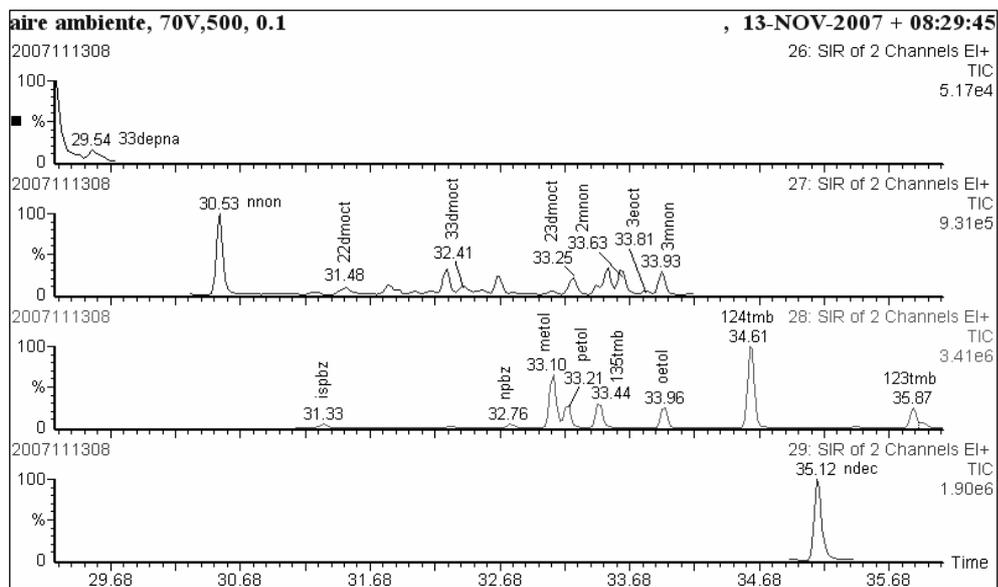
ANEXO II

**Ejemplo de una muestra de aire ambiente
analizada mediante GC-MS:
Cromatograma full-Scan y 31 funciones SIR**









ANEXO III

Tablas

Tabla III.1: Muestras patrón analizadas para la cuantificación de las muestras tomadas en tubos rellenos de adsorbentes.

**Tablas III.2a, III.2b, III.2c y III.2d: Concentraciones
obtenidas en el periodo simultáneo de muestreo
directo y muestreo en tubos rellenos de
Tenax TA y Carbotrap**

Tabla III.2a: Concentraciones obtenidas en el muestreo directo en el periodo simultáneo al muestreo en tubos rellenos de Tenax TA. Estadística: promedio (media), desviación estándar (SD), Mínimo (MIN) y máximo (MAX). Método SIR (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

N/COV	2mpna	3mpna ^a	nhexa	mcpna	benz	CCl4	cyhxa	23dmpna	3mhxa	tce	1hpnte	224tmp	nhept	tolu	noct
1	0.16	0.46	0.38	0.12	0.44	0.98	0.21	0.65	0.73	0.14	0.08	0.02	0.45	4.08	0.19
2	0.14	0.38	0.36	0.10	0.36	0.71	0.19	0.62	0.67	0.09	0.07	0.02	0.43	3.58	0.14
3	0.15	0.40	0.37	0.11	0.50	0.64	0.20	0.62	0.67	0.16	0.08	0.02	0.43	3.64	0.12
4	0.16	0.44	0.38	0.13	0.58	0.57	0.31	0.59	0.63	0.44	0.07	-	0.41	3.82	0.12
5	0.15	0.39	0.36	0.12	0.51	0.50	0.29	0.58	0.60	0.39	0.06	0.02	0.39	3.75	0.11
6	0.16	0.41	0.37	0.14	0.56	0.48	0.28	0.63	0.67	0.31	0.07	0.02	0.41	4.12	0.11
7	0.19	0.46	0.38	0.15	0.71	0.44	0.28	0.70	0.78	0.33	0.07	0.03	0.46	4.76	0.10
8	0.19	0.47	0.38	0.15	0.69	0.38	0.27	0.74	0.85	0.33	0.08	0.03	0.52	5.08	0.10
9	0.02	0.08	0.11	0.01	0.14	0.10	0.00	0.14	0.05	0.00	0.00	0.01	0.01	0.33	0.00
10	0.16	0.92	0.26	0.10	0.30	0.11	0.06	0.34	0.30	0.23	0.01	0.03	0.12	3.40	0.03
11	0.56	3.32	0.70	0.25	1.30	0.10	0.08	0.51	0.53	2.75	0.02	0.09	0.22	3.16	0.06
12	0.48	2.81	0.65	0.26	1.50	0.10	0.16	0.54	0.56	2.17	0.02	0.10	0.24	3.43	0.07
13	0.08	0.50	0.27	0.05	0.40	0.11	1.18	0.20	0.10	0.01	0.00	0.02	0.05	0.80	0.01
14	0.09	0.58	0.27	0.05	0.39	0.12	0.23	0.19	0.08	0.01	0.00	0.01	0.05	0.59	0.01
15	0.10	0.60	0.25	0.06	0.34	0.11	0.53	0.22	0.13	0.09	0.00	0.02	0.08	2.20	0.02
16	0.13	0.68	0.24	0.07	0.42	0.12	0.50	0.30	0.21	0.05	0.01	0.03	0.11	1.79	0.03
17	0.12	0.42	0.19	0.08	-	0.20	0.08	0.36	0.29	0.12	0.01	0.04	0.11	-	0.04
18	0.10	0.32	0.17	0.05	0.28	0.19	0.04	0.33	0.22	0.03	0.01	0.02	0.08	2.06	0.02
19	0.08	0.30	0.17	0.04	0.30	0.19	0.03	0.28	0.17	0.10	0.01	0.01	0.07	1.49	0.01
20	0.06	0.21	0.15	0.03	0.30	0.19	0.02	0.26	0.17	0.35	0.00	0.01	0.06	1.42	0.01
21	0.09	0.34	0.18	0.04	1.23	0.17	0.03	0.25	0.15	0.20	0.00	0.01	0.06	1.44	0.01
22	0.09	0.35	0.19	0.05	0.96	0.17	0.04	0.25	0.15	0.26	0.01	0.01	0.07	1.25	0.01
23	0.09	0.32	0.18	0.03	0.20	0.18	0.01	0.22	0.10	0.30	0.00	0.01	0.03	0.61	0.00
24	0.15	0.66	0.30	0.10	0.56	0.30	0.22	0.41	0.38	0.39	0.03	0.03	0.21	2.58	0.06
media	0.12	0.78	0.15	0.07	0.37	0.24	0.26	0.19	0.27	0.67	0.03	0.02	0.18	1.47	0.05
SD	0.02	0.08	0.11	0.01	0.14	0.10	0.00	0.14	0.05	0.00	0.00	0.01	0.01	0.33	0.00
MIN	0.56	3.32	0.70	0.26	1.50	0.98	1.18	0.74	0.85	2.75	0.08	0.10	0.52	5.08	0.19
MAX	0.16	0.46	0.38	0.12	0.44	0.98	0.21	0.65	0.73	0.14	0.08	0.02	0.45	4.08	0.19

N/COV	pce	ebenz	m/pxy	2mocc ^a	styr	oxyl	npbz ^a	metol	135tmb	oetol	124tmb	ndec	123tmb	mdbenz	naph ^a
1	0.37	1.52	4.78	1.22	0.48	1.13	5.23	2.43	1.47	1.25	4.78	1.04	1.06	0.13	1.54
2	0.30	1.42	4.51	1.01	0.49	1.04	4.85	2.38	1.38	1.18	4.48	0.93	1.09	0.12	1.54
3	0.29	1.42	4.36	0.85	0.49	1.03	4.65	2.22	1.32	1.13	4.33	0.84	1.05	0.12	1.53
4	0.27	1.57	4.85	0.87	0.48	1.15	5.23	2.58	1.47	1.26	4.74	0.80	1.12	0.12	1.50
5	0.23	1.60	4.84	0.82	0.45	1.15	5.32	2.55	1.49	1.27	4.80	0.76	1.04	0.13	1.49
6	0.22	1.69	5.19	0.76	0.46	1.20	5.55	2.58	1.55	1.30	4.92	0.72	1.17	0.13	1.51
7	0.27	1.84	5.59	0.73	0.48	1.28	5.84	2.89	1.65	1.39	5.20	0.74	1.13	0.14	1.56
8	0.49	1.95	6.22	0.66	0.51	1.34	6.04	2.99	1.71	1.44	5.37	0.73	1.15	0.14	1.51
9	0.01	0.11	0.31	0.02	0.01	0.08	0.33	0.08	0.04	0.03	0.15	0.04	0.03	0.00	0.37
10	0.10	0.65	1.74	0.30	0.27	0.49	0.88	0.20	0.10	0.09	0.32	0.32	0.07	0.01	0.73
11	0.14	0.75	2.19	0.56	0.18	0.65	1.33	0.31	0.15	0.13	0.46	0.62	0.11	0.01	3.24
12	0.12	0.73	2.26	0.51	0.80	0.63	1.48	0.36	0.19	0.15	0.54	0.44	0.13	0.02	26.93
13	0.05	0.23	0.58	0.06	0.08	0.19	0.46	0.12	0.06	0.05	0.19	0.13	0.04	0.00	0.97
14	0.05	0.17	0.44	0.08	0.07	0.12	0.50	0.13	0.06	0.05	0.21	0.11	0.05	0.00	0.74
15	0.10	1.51	4.08	0.27	0.07	0.75	4.36	1.09	0.53	0.43	1.55	0.32	0.29	0.02	0.67
16	0.17	0.76	2.42	0.20	0.23	0.68	3.51	0.78	0.40	0.34	1.27	0.31	0.29	0.03	1.09
17	0.14	0.55	1.76	0.15	0.64	0.43	1.04	0.39	0.21	0.17	0.69	0.26	0.15	0.01	9.31
18	0.05	0.44	1.39	0.15	0.12	0.33	0.75	0.30	0.15	0.13	0.51	0.35	0.11	0.00	0.60
19	0.05	0.33	1.00	0.12	0.32	0.25	0.62	0.24	0.13	0.11	0.42	0.31	0.09	0.00	0.71
20	0.03	0.34	1.09	0.07	0.18	0.27	0.60	0.23	0.13	0.11	0.45	0.24	0.10	0.00	0.67
21	0.05	0.28	0.87	0.05	0.11	0.21	0.49	0.20	0.11	0.09	0.37	0.19	0.07	0.00	10.45
22	0.03	0.24	0.79	0.06	0.10	0.19	0.49	0.21	0.11	0.09	0.37	0.17	0.08	0.00	8.14
23	0.00	0.14	0.45	0.05	0.06	0.12	0.26	0.12	0.05	0.04	0.20	0.10	0.03	0.00	0.63
24	0.15	0.88	2.68	0.42	0.31	0.64	2.60	1.10	0.63	0.53	2.01	0.46	0.45	0.05	3.37
x	0.13	0.64	1.97	0.37	0.22	0.44	2.27	1.13	0.67	0.57	2.13	0.30	0.49	0.06	5.88
SD	0.00	0.11	0.31	0.02	0.01	0.08	0.26	0.08	0.04	0.03	0.15	0.04	0.03	0.00	0.37
MIN	0.49	1.95	6.22	1.22	0.80	1.34	6.04	2.99	1.71	1.44	5.37	1.04	1.17	0.14	26.93
MAX	0.37	1.52	4.78	1.22	0.48	1.13	5.23	2.43	1.47	1.25	4.78	1.04	1.06	0.13	1.54

^a Área (UR·min)⁻¹·10⁻⁴

Tabla III.2b Concentraciones obtenidas en el muestreo en tubos rellenos de Tenax TA en el periodo simultáneo al muestreo directo. Estadística: promedio (media), desviación estándar (SD), Mínimo (MIN) y máximo (MAX). Método SIR (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

N/COV	2mpna	3mpna ^a	nhexa	mcpna	benz	CCl4	cyhxa	23dmpna	3mhxa	tce	1hpte	224tmp	nhept	tolu	noct
1	0.09	0.35	0.39	0.09	0.33	0.72	0.19	0.76	0.63	0.08	0.06	0.02	0.44	3.50	0.22
2	0.08	0.34	0.36	0.09	0.33	0.55	0.19	0.81	0.64	0.11	0.07	0.02	0.43	3.35	0.19
3	0.10	0.41	0.37	0.11	0.43	0.50	0.21	0.82	0.66	0.18	0.08	0.02	0.46	3.79	0.20
4	0.11	0.43	0.41	0.13	0.47	0.46	0.33	0.81	0.64	0.47	0.07	-	0.42	3.93	0.18
5	0.10	0.40	0.42	0.13	0.44	0.42	0.32	0.81	0.63	0.41	0.07	0.05	0.43	4.09	0.17
6	0.11	0.44	0.48	0.15	0.55	0.42	0.34	0.90	0.76	0.32	0.09	0.05	0.47	4.86	0.17
7	0.14	0.52	0.51	0.17	0.70	0.39	0.34	0.98	0.88	0.36	0.10	0.08	0.53	5.77	0.17
8	0.15	0.53	0.52	0.18	0.69	0.34	0.34	1.04	0.98	0.37	0.11	0.06	0.61	6.19	0.17
9	0.01	0.18	0.08	0.01	0.14	0.10	0.01	1.11	0.17	0.00	0.14	0.01	0.06	0.44	0.06
10	0.13	0.77	0.35	0.09	0.31	0.09	0.07	0.88	0.34	0.23	0.03	0.04	0.18	3.53	0.15
11	0.42	2.76	0.73	0.20	0.97	0.08	0.10	1.87	0.50	2.63	0.10	0.08	0.24	2.78	0.21
12	0.40	2.16	0.56	0.21	1.11	0.09	0.16	1.18	0.47	1.54	0.07	0.13	0.21	2.70	0.13
13	0.05	0.43	0.21	0.04	0.31	0.09	1.00	0.76	0.14	0.04	0.02	0.02	0.06	0.75	0.05
14	0.06	0.51	0.17	0.04	0.37	0.08	0.25	0.74	0.13	0.01	0.02	0.03	0.05	0.53	0.04
15	0.07	0.55	0.20	0.05	0.35	0.08	0.48	0.72	0.17	0.08	0.02	0.01	0.07	1.76	0.04
16	0.10	0.64	0.24	0.07	0.40	0.09	0.49	0.77	0.23	0.07	0.03	0.05	0.10	1.41	0.05
17	0.05	0.24	0.09	0.04	0.59	0.12	0.03	0.43	0.18	0.11	0.01	0.01	0.07	-	0.04
18	0.04	0.18	0.12	0.02	0.24	0.10	0.02	0.59	0.17	0.06	0.02	0.01	0.06	1.59	0.03
19	0.03	0.19	0.11	0.02	0.20	0.10	0.01	0.40	0.13	0.06	0.01	0.00	0.04	1.07	0.03
20	0.02	0.16	0.08	0.01	0.23	0.10	0.01	0.54	0.15	0.20	0.01	0.00	0.04	1.04	0.01
21	0.05	0.25	0.10	0.02	0.97	0.10	0.02	0.40	0.12	0.13	0.00	0.00	0.03	1.02	0.01
22	0.06	0.29	0.12	0.03	0.74	0.10	0.03	0.46	0.14	0.14	0.01	0.01	0.05	0.90	0.03
23	0.06	0.30	0.11	0.03	0.20	0.11	0.01	0.35	0.12	0.23	0.01	0.01	0.03	0.49	0.01
24	0.11	0.57	0.29	0.08	0.48	0.23	0.22	0.79	0.39	0.34	0.05	0.03	0.22	2.52	0.10
media	0.10	0.62	0.19	0.06	0.27	0.20	0.23	0.33	0.28	0.59	0.04	0.03	0.20	1.77	0.08
SD	0.01	0.16	0.08	0.01	0.14	0.08	0.01	0.35	0.12	0.00	0.00	0.00	0.03	0.44	0.01
MIN	0.42	2.76	0.73	0.21	1.11	0.72	1.00	1.87	0.98	2.63	0.14	0.13	0.61	6.19	0.22
MAX	0.09	0.35	0.39	0.09	0.33	0.72	0.19	0.76	0.63	0.08	0.06	0.02	0.44	3.50	0.22

N/COV	pce	ebenz	m/pxy	2mooct ^a	styr	oxyl	npbz ^a	metol	135tmb	oetol	124tmb	ndec	123tmb	mdbenz	naph ^a
1	0.32	1.45	4.37	0.47	0.55	1.05	5.03	2.45	1.45	1.19	4.64	0.89	1.10	0.09	1.83
2	0.29	1.48	4.50	0.49	0.82	1.02	5.53	2.63	1.49	1.27	4.99	1.03	1.16	0.17	2.34
3	0.32	1.44	5.28	0.50	0.72	-	5.50	2.71	1.58	-	5.40	1.11	1.24	0.15	2.20
4	0.32	1.70	5.33	0.47	1.61	1.18	6.16	2.97	1.69	1.40	5.57	1.11	1.27	-	2.08
5	0.27	1.73	5.45	0.59	0.62	1.19	6.19	2.97	1.76	1.46	5.60	0.96	1.29	0.14	1.99
6	0.26	1.99	6.69	0.54	0.68	1.32	7.35	3.42	2.01	1.69	6.48	1.03	1.45	0.17	2.16
7	0.35	2.27	7.12	0.63	0.82	1.49	7.93	3.80	2.19	1.82	6.95	1.07	1.56	0.15	2.43
8	0.59	2.39	7.46	0.58	0.80	1.57	8.13	3.91	2.29	1.88	7.11	1.10	1.64	0.15	2.25
9	0.03	0.24	0.82	0.12	0.20	0.21	2.90	0.79	0.38	0.37	1.62	0.28	0.37	0.03	2.75
10	0.14	0.91	2.63	0.35	0.89	0.65	4.07	0.90	0.42	0.41	1.76	0.48	0.39	0.07	2.79
11	0.17	0.74	2.19	0.46	0.49	0.61	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-
12	0.12	0.64	2.10	0.43	0.83	0.54	3.18	0.82	0.36	0.34	1.50	0.45	0.33	0.05	15.55
13	0.06	0.20	0.72	0.10	0.16	0.19	1.48	0.40	0.19	0.19	0.84	0.20	0.19	0.03	2.53
14	0.06	0.13	0.44	0.10	0.14	0.12	1.22	0.31	0.15	0.16	0.68	0.17	0.16	0.03	1.92
15	0.09	1.11	3.10	0.22	0.18	0.58	4.26	1.08	0.52	0.47	1.84	0.31	0.37	0.03	2.03
16	0.17	0.55	1.87	0.17	0.26	0.49	2.99	0.69	0.34	0.32	1.25	0.27	0.28	0.03	1.94
17	0.08	0.37	1.51	0.11	0.44	0.24	1.70	0.63	0.29	0.29	1.20	0.23	0.23	0.01	4.83
18	0.05	0.50	1.58	0.12	0.29	0.37	1.95	0.69	0.34	0.33	1.34	0.29	0.27	0.02	1.01
19	0.03	0.31	1.04	0.09	0.30	0.25	1.76	0.61	0.25	0.26	1.21	0.31	0.22	0.01	1.16
20	0.02	0.29	0.96	0.10	0.34	0.24	1.43	0.49	0.22	0.23	1.03	0.26	0.20	0.01	1.12
21	0.03	0.18	0.66	0.10	0.13	0.17	0.93	0.34	0.17	0.18	0.75	0.23	0.15	0.01	6.96
22	0.02	0.16	0.58	0.09	0.14	0.16	1.01	0.37	0.18	0.18	0.80	0.23	0.16	0.00	5.80
23	0.00	0.06	0.29	0.09	0.10	0.08	0.49	0.18	0.09	0.10	0.42	0.16	0.09	0.01	0.89
24	0.16	0.91	2.90	0.30	0.50	0.62	3.57	1.51	0.83	0.69	2.86	0.55	0.64	0.06	3.12
x	0.15	0.75	2.35	0.20	0.36	0.49	2.46	1.29	0.78	0.63	2.39	0.38	0.56	0.06	3.15
SD	0.00	0.06	0.29	0.09	0.10	0.08	0.49	0.18	0.09	0.10	0.42	0.16	0.09	0.00	0.89
MIN	0.59	2.39	7.46	0.63	1.61	1.57	8.13	3.91	2.29	1.88	7.11	1.11	1.64	0.17	15.55
MAX	0.32	1.45	4.37	0.47	0.55	1.05	5.03	2.45	1.45	1.19	4.64	0.89	1.10	0.09	1.83

^a Área (UR·min)⁻¹·10⁻⁴

Tabla III.2c: Concentraciones obtenidas en el muestreo directo en el periodo simultáneo al muestreo en tubos rellenos de Carbotrap. Estadística: promedio (media), desviación estándar (SD), Mínimo (MIN) y máximo (MAX). Método SIR (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

N/COV	2mpna	3mpna ^a	nhexa	mcpna	benz	CCl4	cyhxa	23dmpna	3mhxa	tce	1hpte	224tmp	nhept	tolu	noct
1	0.08	0.22	0.11	0.03	0.14	0.10	0.09	0.43	0.48	0.35	0.01	0.01	0.12	2.28	0.01
2	0.06	0.19	0.11	0.02	0.23	0.09	0.02	0.22	0.22	1.23	0.00	0.01	0.07	1.04	0.00
3	0.04	0.10	0.07	0.01	0.08	0.09	0.02	0.23	0.22	-	0.00	0.01	0.06	0.86	0.00
4	0.03	0.06	0.07	0.01	0.07	0.09	0.01	0.18	0.16	-	-	0.01	0.04	0.62	0.00
5	0.01	0.02	0.05	0.00	0.29	0.08	0.01	0.15	0.13	-	-	0.01	0.03	0.58	0.00
6	0.01	0.01	0.04	0.00	0.37	0.08	0.03	0.13	0.10	0.00	0.00	0.01	0.03	0.53	0.00
7	0.01	0.03	0.04	-	0.17	0.09	0.11	0.11	0.07	-	-	0.01	0.02	0.39	0.00
8	0.18	0.65	0.13	0.11	0.30	0.09	0.14	0.50	0.73	0.13	0.05	0.04	0.53	2.85	0.05
9	0.18	0.76	0.30	0.08	0.54	0.66	0.10	0.35	0.43	0.95	0.07	0.01	0.29	2.44	0.07
10	0.12	0.54	0.25	0.06	0.34	0.43	0.09	0.31	0.42	0.53	0.07	0.00	0.31	2.21	0.06
11	0.10	0.43	0.21	0.05	0.33	0.26	0.07	0.30	0.40	0.28	0.07	0.00	0.30	2.20	0.06
12	0.10	0.43	0.21	0.05	0.38	0.21	0.07	0.30	0.39	0.21	0.07	0.00	0.29	2.12	0.05
13	0.11	0.49	0.23	0.06	0.41	0.24	0.07	0.37	0.49	0.24	0.08	0.00	0.35	2.50	0.06
14	0.20	0.95	0.32	0.09	0.44	0.24	0.09	0.48	0.67	0.21	0.12	0.00	0.45	3.29	0.09
15	0.55	2.34	0.56	0.17	0.51	0.21	0.12	0.55	0.78	0.15	0.14	0.01	0.51	3.85	0.12
16	0.66	2.88	0.66	0.19	0.50	0.21	0.14	0.59	0.85	0.12	0.15	0.00	0.55	4.29	0.13
17	0.20	1.03	0.28	0.05	0.15	0.10	0.02	0.08	0.05	0.04	0.00	0.02	0.05	0.86	0.05
18	0.07	0.30	0.11	0.03	0.14	0.09	0.01	0.11	0.08	0.09	0.00	0.01	0.04	0.99	0.01
19	0.05	0.19	0.09	0.02	0.10	0.09	0.01	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.60	0.00
20	0.24	0.91	0.19	0.12	0.38	0.09	0.06	0.22	0.22	0.05	0.01	0.03	0.11	2.86	0.03
21	0.18	0.76	0.18	0.09	0.33	0.09	0.05	0.28	0.35	0.29	0.02	0.02	0.31	2.26	0.04
22	0.12	0.54	0.16	0.06	0.27	0.09	0.03	0.19	0.20	0.36	0.01	0.01	0.12	2.04	0.02
23	0.11	0.50	0.16	0.05	0.21	0.09	0.04	0.14	0.13	0.10	0.00	0.01	0.08	1.83	0.01
24	0.13	0.57	0.18	0.07	0.38	0.08	0.06	0.31	0.39	0.07	0.02	0.01	0.48	1.73	0.04
media	0.15	0.62	0.20	0.06	0.29	0.16	0.06	0.28	0.33	0.27	0.04	0.01	0.22	1.88	0.04
SD	0.15	0.67	0.15	0.05	0.14	0.13	0.04	0.15	0.24	0.31	0.05	0.01	0.18	1.07	0.04
MIN	0.01	0.01	0.04	0.00	0.07	0.08	0.01	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.39	0.00
MAX	0.66	2.88	0.66	0.19	0.54	0.66	0.14	0.59	0.85	1.23	0.15	0.04	0.55	4.29	0.13

N/COV	pce	ebenz	m/pxy	2mooct ^a	styr	oxyl	npbz ^a	metol	135tmb	oetol	124tmb	ndec	123tmb	mdbenz	naph ^a
1	0.01	0.29	0.79	0.08	0.05	0.17	0.33	0.08	0.04	0.03	0.13	0.06	0.02	0.00	0.36
2	0.01	0.14	0.41	0.09	0.04	0.10	0.28	0.07	0.03	0.03	0.12	0.06	0.02	0.00	0.56
3	0.00	0.10	0.31	-	0.01	0.08	0.29	0.08	0.04	0.03	0.13	0.04	0.02	0.00	0.16
4	0.00	0.07	0.24	0.02	0.01	0.06	0.25	0.07	0.03	0.03	0.11	0.04	0.02	0.00	0.49
5	0.00	0.07	0.23	-	0.02	0.05	0.27	0.07	0.04	0.03	0.12	0.04	0.02	0.00	5.87
6	0.00	0.06	0.22	0.01	0.02	0.05	0.24	0.06	0.03	0.03	0.11	0.04	0.02	0.00	8.34
7	0.00	0.07	0.21	-	0.01	0.05	0.30	0.08	0.04	0.03	0.13	0.04	0.02	0.00	3.32
8	1.78	0.90	2.59	0.12	0.28	0.55	2.30	0.50	0.25	0.19	0.72	0.27	0.15	0.02	1.28
9	0.12	1.00	3.20	0.19	0.68	0.77	8.39	2.08	1.21	1.03	4.19	0.62	0.91	0.09	2.24
10	0.10	0.92	2.90	0.13	0.71	0.70	7.84	1.95	1.15	0.97	3.95	0.63	0.87	0.09	2.08
11	0.10	0.92	2.74	0.14	0.74	0.67	7.72	1.93	1.12	0.95	3.90	0.58	0.86	0.09	2.08
12	0.09	0.93	2.81	0.11	0.74	0.69	7.96	1.96	1.16	0.97	4.01	0.52	0.88	0.09	2.07
13	0.10	1.05	3.17	0.14	0.83	0.76	8.65	2.12	1.24	1.05	4.26	0.57	0.93	0.09	2.11
14	0.11	1.21	3.80	0.19	0.89	0.89	9.65	2.40	1.39	1.16	4.69	0.74	1.02	0.10	2.23
15	0.10	1.30	3.96	0.18	0.91	0.92	10.30	2.50	1.48	1.23	4.96	0.89	1.06	0.11	2.25
16	0.10	1.36	4.17	0.20	0.94	0.96	10.81	2.66	1.53	1.29	5.15	1.00	1.10	0.11	2.30
17	0.05	0.40	1.07	0.12	0.30	0.22	0.78	0.15	0.16	0.07	0.34	0.14	0.15	0.00	0.76
18	0.09	0.43	1.24	0.18	0.24	0.26	1.03	0.19	0.11	0.08	0.33	0.15	0.07	0.00	0.72
19	0.01	0.19	0.58	0.07	0.25	0.13	0.53	0.11	0.06	0.04	0.20	0.09	0.04	0.00	0.64
20	0.05	0.55	1.83	0.34	0.22	0.51	1.57	0.28	0.14	0.12	0.44	0.23	0.09	0.01	0.59
21	0.99	0.49	1.51	0.35	0.24	0.36	1.47	0.28	0.15	0.12	0.46	0.30	0.12	0.01	0.72
22	0.74	0.49	1.53	0.20	0.41	0.36	2.08	0.39	0.21	0.17	0.71	0.28	0.24	0.04	0.74
23	0.41	0.47	1.51	0.17	0.22	0.35	1.82	0.32	0.17	0.14	0.59	0.23	0.18	0.03	0.63
24	1.15	0.62	2.00	0.30	0.24	0.45	2.64	0.48	0.25	0.20	0.84	0.29	0.29	0.05	1.05
x	0.25	0.58	1.79	0.16	0.38	0.42	3.65	0.87	0.50	0.42	1.69	0.33	0.38	0.04	1.82
SD	0.44	0.42	1.28	0.09	0.33	0.30	3.84	0.96	0.56	0.48	1.94	0.29	0.42	0.04	1.83
MIN	0.00	0.06	0.21	0.01	0.01	0.05	0.24	0.06	0.03	0.03	0.11	0.04	0.02	0.00	0.16
MAX	1.78	1.36	4.17	0.35	0.94	0.96	10.81	2.66	1.53	1.29	5.15	1.00	1.10	0.11	8.34

^a Área (UR·min)·10⁻⁴

Tabla III.2d Concentraciones obtenidas en el muestreo en tubos rellenos de Carbotrap en el periodo simultáneo al muestreo directo. Estadística: promedio (media), desviación estándar (SD), Mínimo (MIN) y máximo (MAX). Método SIR (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2)

N/COV	2mpna	3mpna ^a	nhexa	mcpna	benz	CCl4	cyhxa	23dmpna	3mhxa	tce	1hpnte	224tmp	nhept	tolu	noct
1	0.12	0.48	0.22	-	0.16	0.05	0.11	0.48	0.39	0.27	0.07	3.65	0.13	2.29	0.04
2	0.16	0.47	0.16	-	0.24	0.02	0.04	0.37	0.19	1.03	0.03	5.05	0.08	1.17	0.02
3	0.03	0.06	0.02	-	0.05	0.03	0.01	0.18	0.16	-	0.02	0.00	0.05	0.68	0.00
4	0.03	0.11	0.05	-	0.00	0.05	0.02	0.22	0.14	-	-	1.02	0.04	0.51	0.01
5	0.02	0.04	0.00	-	0.17	0.01	0.01	0.16	0.10	-	-	0.18	0.03	0.51	0.00
6	0.18	0.48	0.09	-	0.49	0.05	0.07	0.27	0.13	0.02	0.02	2.07	0.06	0.93	0.02
7	0.01	0.02	0.00	-	0.18	0.00	0.09	0.09	0.04	-	-	0.00	0.02	0.30	0.00
8	0.15	0.43	0.09	0.11	0.34	0.05	0.11	0.46	0.50	0.09	0.03	0.54	0.36	1.91	0.04
9	0.13	0.57	0.16	0.05	0.30	0.16	0.07	0.25	0.28	0.72	0.03	0.00	0.22	2.02	0.05
10	0.11	0.41	0.15	0.05	0.37	0.26	0.07	0.27	0.31	0.44	0.04	0.00	0.25	2.02	0.06
11	0.10	0.34	0.09	0.04	0.30	0.02	0.05	0.23	0.26	0.14	0.06	0.00	0.25	1.87	0.06
12	0.09	0.35	0.10	0.04	0.45	0.12	0.05	0.25	0.28	0.18	0.04	0.06	0.24	1.79	0.05
13	0.10	0.43	0.16	0.06	0.58	0.15	0.06	0.34	0.44	0.23	0.12	0.13	0.31	2.21	0.07
14	0.20	0.73	0.26	0.08	0.70	0.12	0.08	0.43	0.57	0.20	0.08	0.10	0.39	2.78	0.09
15	0.51	1.96	0.43	0.15	0.61	0.14	0.10	0.48	0.66	0.17	0.12	0.15	0.46	3.38	0.12
16	0.57	2.30	0.52	0.17	0.58	0.11	0.13	0.55	0.76	0.12	0.14	0.14	0.51	3.80	0.14
17	0.16	0.76	0.15	0.04	0.09	0.00	0.02	0.09	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.69	0.02
18	0.04	0.19	0.04	0.02	0.20	0.04	0.01	0.16	0.06	0.09	0.01	0.02	0.03	0.86	0.01
19	0.02	0.13	0.03	0.01	0.05	0.03	0.00	0.17	0.04	0.00	0.01	0.01	0.02	0.55	0.01
20	0.14	0.51	0.14	0.06	0.33	0.03	0.04	0.54	0.16	0.02	0.02	0.05	0.07	1.54	0.03
21	0.16	0.59	0.13	0.07	0.20	0.04	0.04	0.54	0.23	0.12	0.03	0.03	0.18	1.62	0.04
22	0.10	0.37	0.11	0.04	0.14	0.03	0.03	0.48	0.16	0.19	0.02	0.02	0.11	1.58	0.03
23	0.09	0.37	0.09	0.04	0.11	0.04	0.03	0.34	0.10	0.10	0.04	0.05	0.08	1.61	0.03
24	0.11	0.40	0.09	0.05	0.18	0.03	0.04	0.42	0.25	0.06	0.04	0.02	0.30	1.50	0.04
media	0.14	0.52	0.14	0.06	0.28	0.07	0.05	0.32	0.26	0.21	0.05	0.55	0.18	1.59	0.04
SD	0.13	0.53	0.12	0.04	0.19	0.06	0.04	0.14	0.20	0.25	0.04	1.24	0.15	0.89	0.04
MIN	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.30	0.00
MAX	0.57	2.30	0.52	0.17	0.70	0.26	0.13	0.55	0.76	1.03	0.14	5.05	0.51	3.80	0.14

N/COV	pce	ebenz	m/pxy	2mocl ^a	styr	oxyl	npbz ^a	metol	135tmb	oetol	124tmb	ndec	123tmb	mdbenz	naph ^a
1	0.17	0.54	1.49	0.08	0.64	0.34	3.20	0.73	0.31	0.29	1.12	0.21	0.21	0.14	1.09
2	0.04	0.27	0.75	0.05	0.67	0.17	1.04	0.28	0.12	0.10	0.31	0.05	0.07	0.12	0.09
3	0.00	0.09	0.27	-	0.01	0.08	0.52	0.10	0.08	0.06	0.30	0.07	0.07	0.00	0.41
4	0.00	0.08	0.23	0.02	0.02	0.06	0.45	0.12	0.06	0.05	0.16	0.05	0.04	0.02	0.23
5	0.00	0.15	0.35	-	0.08	0.08	1.04	0.20	0.08	0.08	0.30	0.04	0.05	0.04	4.36
6	0.03	0.34	0.61	0.02	0.46	0.17	2.42	0.24	0.11	0.10	0.30	0.02	0.07	0.08	6.19
7	0.00	0.10	0.29	-	0.13	0.07	0.80	0.17	0.10	0.08	0.31	0.03	0.06	0.07	1.72
8	1.09	0.72	2.09	0.10	0.41	0.45	2.88	0.61	0.32	0.27	1.01	0.20	0.22	0.15	0.79
9	0.09	0.84	2.62	0.16	0.59	0.60	7.23	1.64	1.00	0.84	3.43	0.53	0.73	0.07	1.55
10	0.08	0.86	2.56	0.21	0.82	0.66	7.85	1.74	1.04	0.90	3.57	0.48	0.77	0.08	1.47
11	0.08	0.80	2.48	0.13	0.72	0.58	6.96	1.61	0.98	0.82	3.30	0.51	0.71	0.08	1.64
12	0.08	0.81	2.38	0.10	0.70	0.62	7.25	1.66	1.00	0.85	3.41	0.40	0.72	0.08	1.38
13	0.09	0.94	2.88	0.19	0.97	0.68	8.12	1.87	1.16	0.95	4.02	0.60	0.87	0.57	2.38
14	0.09	1.05	3.31	0.22	0.83	0.75	8.68	1.95	1.21	1.03	3.99	0.61	0.83	0.06	1.73
15	0.09	1.21	3.80	0.21	1.04	0.84	10.18	2.35	1.39	1.18	4.64	0.72	0.98	0.16	1.85
16	0.09	1.25	3.75	0.22	1.10	0.91	10.39	2.35	1.45	1.22	4.73	0.85	1.01	0.16	1.79
17	0.07	0.29	1.01	0.19	0.47	0.18	1.35	0.34	0.19	0.17	0.66	0.12	0.14	0.07	0.95
18	0.09	0.31	1.05	0.23	0.28	0.21	0.90	0.29	0.19	0.15	0.61	0.16	0.15	0.15	0.73
19	0.03	0.16	0.58	0.15	0.23	0.12	0.42	0.18	0.12	0.11	0.34	0.08	0.09	0.02	0.83
20	0.06	0.39	1.31	0.51	0.33	0.33	2.43	0.56	0.39	0.31	1.44	0.52	0.34	0.48	1.45
21	0.41	0.37	1.19	0.42	0.23	0.28	2.40	0.50	0.35	0.30	1.23	0.28	0.30	0.08	1.04
22	0.39	0.34	1.16	0.36	0.18	0.26	1.76	0.46	0.30	0.25	1.05	0.25	0.28	0.00	1.03
23	0.34	0.42	1.42	0.27	0.54	0.32	2.81	0.50	0.28	0.24	1.05	0.25	0.26	0.13	1.43
24	0.62	0.40	1.41	0.27	0.14	0.30	1.70	0.43	0.28	0.23	0.98	0.25	0.28	0.03	1.33
x	0.17	0.53	1.62	0.20	0.48	0.38	3.87	0.87	0.52	0.44	1.76	0.30	0.39	0.12	1.56
SD	0.25	0.36	1.11	0.12	0.33	0.26	3.40	0.78	0.48	0.40	1.60	0.24	0.34	0.14	1.29
MIN	0.00	0.08	0.23	0.02	0.01	0.06	0.42	0.10	0.06	0.05	0.16	0.02	0.04	0.00	0.09
MAX	1.09	1.25	3.80	0.51	1.10	0.91	10.39	2.35	1.45	1.22	4.73	0.85	1.01	0.57	6.19

^a Área (UR·min)^{·4}

**Tablas III.3a y III.b: Matrices de correlación de los
COV medidos en aire exterior e interior**

Tabla III.3a. Matriz de correlación de los COV medidos en aire exterior. Octubre de 2007-febrero de 2008. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2).

R	1pnte	npna	23dmb	2mpna	3mpna	nhexa	22dmp	mcpna	24dmp	223tmb
npna	0.890									
23dmb	0.809	0.845								
2mpna	0.695	0.776	0.891							
3mpna	0.486	0.584	0.752	0.933						
nhexa	0.404	0.519	0.626	0.835	0.921					
22dmp	0.514	0.547	0.616	0.592	0.498	0.510				
mcpna	0.682	0.803	0.844	0.929	0.906	0.846	0.642			
24dmp	0.513	0.547	0.559	0.429	0.391	0.333	0.322	0.523		
223tmb	0.148	0.180	0.241	0.219	0.163	0.167	0.631	0.269	0.040	
benz	0.588	0.593	0.518	0.528	0.460	0.479	0.319	0.533	0.390	0.031
33dmp	0.561	0.589	0.576	0.498	0.346	0.367	0.874	0.535	0.289	0.603
ccl4	0.038	0.052	0.041	0.083	0.098	0.105	0.050	0.117	-0.007	0.057
cyhxa	0.369	0.432	0.472	0.424	0.401	0.389	0.500	0.551	0.299	0.317
2mhxa	0.691	0.722	0.698	0.585	0.422	0.421	0.874	0.642	0.451	0.541
23dmp	0.691	0.719	0.687	0.584	0.407	0.404	0.862	0.622	0.395	0.542
3mhxa	0.701	0.724	0.680	0.576	0.408	0.409	0.823	0.620	0.423	0.494
3epna	0.691	0.697	0.646	0.542	0.368	0.359	0.742	0.565	0.421	0.415
tce	0.208	0.167	0.321	0.370	0.366	0.330	0.339	0.296	0.111	0.167
1hpte	0.826	0.861	0.782	0.659	0.436	0.367	0.618	0.658	0.400	0.322
224tmp	0.857	0.880	0.804	0.700	0.478	0.352	0.496	0.676	0.350	0.200
nhep	0.609	0.625	0.539	0.486	0.358	0.362	0.567	0.530	0.388	0.265
mcyhx	0.764	0.835	0.736	0.706	0.557	0.536	0.596	0.758	0.489	0.244
22dmhxa	0.445	0.409	0.426	0.342	0.269	0.281	0.333	0.376	0.416	0.089
25dmhxa	0.672	0.646	0.569	0.478	0.329	0.271	0.377	0.489	0.453	0.107
234tmp	0.868	0.860	0.803	0.669	0.435	0.314	0.479	0.628	0.368	0.190
tolu	0.770	0.758	0.756	0.703	0.547	0.488	0.566	0.691	0.392	0.248
23dmhxa	0.700	0.663	0.598	0.498	0.324	0.266	0.391	0.482	0.370	0.118
2mhhep	0.650	0.634	0.558	0.470	0.335	0.287	0.373	0.494	0.467	0.094
4mhhep	0.609	0.577	0.508	0.413	0.274	0.225	0.337	0.421	0.424	0.077
3ehxa	0.641	0.617	0.543	0.447	0.309	0.257	0.358	0.464	0.461	0.082
3mhhep	0.531	0.496	0.438	0.348	0.228	0.181	0.299	0.355	0.419	0.057
noct	0.824	0.846	0.749	0.699	0.513	0.483	0.497	0.697	0.405	0.156
pce	0.417	0.393	0.342	0.319	0.230	0.203	0.289	0.330	0.173	0.044
12dmcyhxa (c)	0.389	0.342	0.383	0.290	0.158	0.122	0.262	0.220	0.086	0.140
ecyhxa	0.772	0.754	0.709	0.659	0.488	0.461	0.501	0.643	0.350	0.169
35dmhep	0.849	0.867	0.808	0.703	0.518	0.425	0.511	0.708	0.602	0.140
ebenz	0.778	0.750	0.745	0.707	0.556	0.509	0.543	0.676	0.380	0.183
23dmhep	0.720	0.696	0.687	0.609	0.444	0.393	0.461	0.578	0.404	0.141
m/pxy	0.778	0.751	0.746	0.708	0.551	0.499	0.528	0.671	0.364	0.183
34dmhep	0.227	0.220	0.250	0.227	0.165	0.134	0.211	0.188	0.102	0.138
2moct	0.838	0.855	0.795	0.711	0.530	0.445	0.511	0.712	0.509	0.172
3moct	0.843	0.844	0.786	0.725	0.545	0.487	0.525	0.716	0.461	0.175
styr	0.664	0.652	0.619	0.603	0.470	0.436	0.469	0.585	0.334	0.159
33depna	0.059	0.066	0.051	0.041	0.032	0.015	0.023	0.045	0.147	-0.006
oxyl	0.847	0.829	0.795	0.730	0.556	0.499	0.535	0.706	0.410	0.182
nnon	0.766	0.744	0.718	0.646	0.481	0.435	0.480	0.629	0.409	0.158
ispbz	0.819	0.780	0.724	0.645	0.461	0.404	0.475	0.620	0.408	0.149
22dmoct	0.315	0.297	0.277	0.245	0.176	0.141	0.190	0.227	0.285	0.050
33dmoct	0.169	0.208	0.271	0.208	0.253	0.252	0.184	0.322	0.223	0.046
npbz	0.780	0.736	0.688	0.615	0.443	0.395	0.461	0.592	0.397	0.128
metol	0.756	0.713	0.670	0.597	0.437	0.394	0.447	0.584	0.395	0.123
23dmoct	0.526	0.500	0.461	0.420	0.313	0.272	0.325	0.407	0.401	0.079
petol	0.750	0.710	0.671	0.596	0.440	0.397	0.449	0.586	0.409	0.122
135tmb	0.739	0.694	0.648	0.584	0.432	0.392	0.439	0.573	0.383	0.110
2mnon	0.772	0.752	0.705	0.648	0.478	0.421	0.481	0.629	0.424	0.155
3eoct	0.193	0.199	0.242	0.201	0.153	0.091	0.179	0.195	0.179	0.087
3mnon	0.752	0.730	0.681	0.625	0.467	0.424	0.467	0.612	0.451	0.140
oetol	0.768	0.728	0.678	0.607	0.443	0.402	0.451	0.591	0.392	0.123
124tmb	0.721	0.679	0.633	0.568	0.422	0.388	0.428	0.563	0.373	0.110
ndec	0.754	0.744	0.688	0.643	0.478	0.432	0.471	0.629	0.364	0.145
123tmb	0.720	0.674	0.621	0.555	0.406	0.374	0.426	0.551	0.369	0.107
mdeben	0.751	0.717	0.664	0.588	0.421	0.366	0.466	0.572	0.405	0.130
pdeben	0.764	0.742	0.685	0.627	0.471	0.443	0.487	0.625	0.432	0.138
nundc	0.791	0.783	0.708	0.676	0.515	0.467	0.493	0.670	0.367	0.148
naph	0.273	0.175	0.233	0.245	0.208	0.185	0.177	0.182	0.133	0.016
14dmcyhxa(c&t)	0.791	0.773	0.774	0.617	0.427	0.340	0.563	0.598	0.427	0.220

R	benz	33dmp	ccl4	cyhxa	2mhxa	23dmp	3mhxa	3epna	tce	1hpte
33dmp	0.246									
ccl4	0.044	0.020								
cyhxa	0.315	0.411	0.057							
2mhxa	0.342	0.946	0.029	0.465						
23dmp	0.321	0.964	0.028	0.440	0.986					
3mhxa	0.325	0.943	0.029	0.431	0.980	0.987				
3epna	0.295	0.898	0.038	0.365	0.931	0.946	0.973			
tce	0.356	0.242	0.066	0.160	0.233	0.235	0.219	0.207		
1hpte	0.415	0.718	-0.016	0.392	0.781	0.812	0.795	0.775	0.105	
224tmp	0.463	0.554	0.078	0.350	0.655	0.672	0.654	0.630	0.139	0.868
nhep	0.274	0.715	0.183	0.289	0.778	0.776	0.846	0.888	0.163	0.617
mcyhx	0.495	0.659	0.220	0.419	0.756	0.754	0.780	0.784	0.242	0.751
22dmhxa	0.174	0.402	0.237	0.201	0.522	0.463	0.530	0.578	0.119	0.349
25dmhxa	0.296	0.530	0.189	0.249	0.627	0.630	0.704	0.781	0.134	0.627
234tmp	0.457	0.568	0.015	0.332	0.659	0.686	0.671	0.659	0.149	0.907
tolu	0.492	0.604	0.152	0.408	0.679	0.685	0.692	0.674	0.339	0.707
23dmhxa	0.303	0.559	0.115	0.257	0.640	0.657	0.720	0.791	0.129	0.686
2mhep	0.290	0.532	0.162	0.260	0.634	0.631	0.716	0.794	0.133	0.601
4mhep	0.236	0.519	0.130	0.222	0.602	0.609	0.695	0.787	0.117	0.580
3ehxa	0.271	0.530	0.141	0.246	0.628	0.628	0.713	0.796	0.122	0.596
3mhep	0.175	0.475	0.081	0.164	0.550	0.557	0.640	0.732	0.091	0.514
noct	0.494	0.601	0.136	0.346	0.697	0.711	0.743	0.758	0.196	0.799
pce	0.094	0.423	0.057	0.138	0.455	0.470	0.514	0.561	0.094	0.398
12dmcyhxa (c)	0.141	0.338	0.007	0.087	0.343	0.373	0.366	0.376	0.160	0.482
ecyhxa	0.474	0.571	0.064	0.330	0.631	0.655	0.666	0.674	0.283	0.768
35dmhlep	0.537	0.547	0.067	0.369	0.671	0.668	0.669	0.664	0.249	0.793
ebenz	0.488	0.591	0.103	0.361	0.665	0.675	0.690	0.681	0.327	0.705
23dmhlep	0.439	0.507	0.043	0.295	0.576	0.595	0.592	0.601	0.263	0.718
m/pxy	0.482	0.578	0.100	0.355	0.651	0.664	0.678	0.670	0.321	0.713
34dmhlep	0.099	0.222	0.084	0.084	0.236	0.244	0.234	0.241	0.170	0.241
2mocht	0.502	0.576	0.118	0.362	0.679	0.687	0.697	0.696	0.248	0.775
3mocht	0.520	0.566	0.132	0.366	0.677	0.679	0.691	0.681	0.280	0.770
styr	0.425	0.527	0.050	0.302	0.589	0.595	0.615	0.621	0.271	0.594
33depna	0.052	0.031	0.019	0.022	0.037	0.036	0.034	0.035	0.023	0.031
oxyl	0.534	0.589	0.094	0.377	0.684	0.695	0.707	0.694	0.269	0.788
nnon	0.444	0.542	0.121	0.322	0.631	0.639	0.660	0.662	0.261	0.706
ispbz	0.464	0.581	0.019	0.318	0.668	0.684	0.707	0.714	0.208	0.758
22dmocht	0.215	0.216	0.066	0.106	0.238	0.246	0.247	0.257	0.168	0.248
33dmocht	0.140	0.119	0.076	0.384	0.208	0.160	0.196	0.147	0.076	0.098
npbz	0.419	0.568	0.028	0.294	0.649	0.664	0.694	0.702	0.189	0.717
metol	0.399	0.551	0.026	0.307	0.640	0.648	0.684	0.688	0.172	0.683
23dmocht	0.336	0.364	0.074	0.192	0.426	0.421	0.438	0.449	0.215	0.423
petol	0.405	0.546	0.031	0.307	0.639	0.644	0.680	0.683	0.181	0.674
135tmb	0.408	0.539	0.030	0.295	0.631	0.634	0.672	0.678	0.189	0.649
2nnon	0.434	0.549	0.129	0.316	0.639	0.646	0.669	0.673	0.253	0.684
3eocht	0.048	0.171	0.056	0.102	0.193	0.193	0.194	0.209	0.077	0.196
3nnon	0.439	0.527	0.144	0.295	0.628	0.624	0.652	0.658	0.250	0.641
oetol	0.413	0.555	0.040	0.307	0.645	0.654	0.690	0.694	0.182	0.690
124tmb	0.385	0.528	0.045	0.299	0.618	0.621	0.663	0.667	0.163	0.638
ndec	0.407	0.552	0.156	0.307	0.643	0.648	0.681	0.688	0.208	0.676
123tmb	0.379	0.530	0.049	0.290	0.619	0.621	0.663	0.668	0.161	0.627
mdeben	0.393	0.571	0.035	0.290	0.648	0.658	0.687	0.696	0.173	0.692
pdeben	0.461	0.548	0.086	0.311	0.652	0.647	0.678	0.676	0.195	0.664
nundc	0.445	0.572	0.128	0.333	0.670	0.675	0.712	0.717	0.217	0.699
naph	0.665	0.055	-0.064	0.100	0.109	0.086	0.069	0.059	0.318	0.122
14dmcyhxa(c&t)	0.415	0.661	-0.006	0.381	0.712	0.741	0.726	0.729	0.225	0.853

R	224tmp	nhep	mcyhx	22dmhxa	25dmhxa	234tmp	tolu	23dmhxa	2mhlep
nhep	0.525								
mcyhx	0.735	0.837							
22dmhxa	0.319	0.725	0.621						
25dmhxa	0.601	0.917	0.807	0.718					
234tmp	0.967	0.528	0.704	0.311	0.620				
tolu	0.730	0.614	0.781	0.452	0.606	0.715			
23dmhxa	0.654	0.875	0.785	0.664	0.938	0.686	0.627		
2mhlep	0.549	0.931	0.805	0.740	0.973	0.568	0.597	0.933	
4mhlep	0.508	0.912	0.749	0.713	0.965	0.543	0.551	0.932	0.982
3ehxa	0.539	0.923	0.778	0.734	0.968	0.565	0.577	0.933	0.993
3mhlep	0.420	0.851	0.664	0.680	0.895	0.464	0.462	0.860	0.924

R	224tmp	nhep	mcyhx	22dmhxa	25dmhxa	234tmp	tolu	23dmhxa	2mhpep
noct	0.774	0.777	0.888	0.551	0.791	0.778	0.778	0.811	0.795
pce	0.362	0.587	0.501	0.529	0.544	0.357	0.487	0.544	0.582
12dmcyhxa (c)	0.403	0.288	0.355	0.155	0.307	0.451	0.420	0.333	0.284
ecyhxa	0.708	0.621	0.780	0.411	0.642	0.740	0.749	0.656	0.630
35dmhep	0.818	0.579	0.791	0.435	0.642	0.817	0.754	0.646	0.629
ebenz	0.706	0.627	0.749	0.492	0.618	0.712	0.872	0.660	0.616
23dmhep	0.661	0.511	0.674	0.368	0.551	0.694	0.683	0.583	0.544
m/pxy	0.717	0.613	0.741	0.464	0.608	0.723	0.869	0.654	0.603
34dmhep	0.250	0.219	0.292	0.168	0.216	0.234	0.274	0.209	0.212
2mocht	0.815	0.639	0.836	0.460	0.678	0.800	0.810	0.690	0.669
3mocht	0.800	0.638	0.824	0.481	0.664	0.786	0.816	0.673	0.656
styr	0.578	0.597	0.678	0.482	0.570	0.580	0.762	0.593	0.578
33depna	0.045	0.023	0.050	0.014	0.034	0.048	0.054	0.027	0.036
oxyl	0.798	0.626	0.774	0.456	0.642	0.809	0.874	0.688	0.629
nnon	0.691	0.620	0.762	0.475	0.635	0.698	0.791	0.660	0.643
ispbz	0.737	0.646	0.744	0.464	0.663	0.765	0.783	0.715	0.665
22dmocht	0.251	0.222	0.310	0.163	0.244	0.259	0.327	0.235	0.242
33dmocht	0.108	0.187	0.222	0.197	0.136	0.072	0.303	0.123	0.177
npbz	0.684	0.651	0.714	0.478	0.659	0.712	0.775	0.701	0.666
metol	0.650	0.652	0.695	0.499	0.650	0.673	0.758	0.690	0.664
23dmocht	0.422	0.421	0.517	0.349	0.435	0.431	0.514	0.433	0.442
petol	0.644	0.650	0.695	0.511	0.650	0.666	0.757	0.686	0.665
135tmb	0.627	0.656	0.690	0.512	0.649	0.646	0.741	0.685	0.667
2mnon	0.700	0.639	0.768	0.497	0.651	0.693	0.784	0.671	0.657
3eocht	0.217	0.218	0.284	0.208	0.223	0.194	0.271	0.220	0.230
3mnon	0.652	0.640	0.755	0.530	0.647	0.641	0.765	0.655	0.660
oetol	0.665	0.661	0.713	0.501	0.659	0.686	0.772	0.699	0.674
124tmb	0.608	0.651	0.678	0.508	0.642	0.626	0.733	0.676	0.660
ndec	0.693	0.677	0.766	0.529	0.671	0.673	0.797	0.695	0.684
123tmb	0.602	0.658	0.684	0.534	0.646	0.617	0.726	0.675	0.663
mdeben	0.666	0.642	0.697	0.496	0.645	0.686	0.736	0.671	0.652
pdeben	0.666	0.656	0.742	0.554	0.652	0.662	0.748	0.674	0.660
nundc	0.719	0.708	0.791	0.555	0.697	0.696	0.811	0.723	0.716
naph	0.143	0.012	0.124	0.047	0.027	0.149	0.171	0.037	0.025
14dmcyhxa(c&t)	0.789	0.593	0.730	0.405	0.653	0.839	0.734	0.689	0.632

R	4mhpep	3ehxa	3mhpep	noct	pce	12dmcyhxa (c)	ecyhxa	35dmhep	ebenz
3ehxa	0.987								
3mhpep	0.932	0.929							
noct	0.755	0.776	0.668						
pce	0.583	0.594	0.534	0.506					
12dmcyhxa (c)	0.288	0.281	0.235	0.442	0.176				
ecyhxa	0.604	0.614	0.530	0.837	0.438	0.654			
35dmhep	0.584	0.616	0.513	0.808	0.387	0.446	0.809		
ebenz	0.581	0.604	0.507	0.790	0.573	0.397	0.742	0.730	
23dmhep	0.519	0.533	0.477	0.743	0.398	0.443	0.806	0.762	0.695
m/pxy	0.568	0.591	0.495	0.786	0.553	0.407	0.743	0.730	0.997
34dmhep	0.191	0.200	0.178	0.267	0.117	0.324	0.295	0.286	0.230
2mocht	0.625	0.652	0.534	0.857	0.449	0.458	0.827	0.887	0.794
3mocht	0.604	0.636	0.515	0.868	0.460	0.498	0.859	0.862	0.821
styr	0.547	0.571	0.471	0.688	0.617	0.325	0.663	0.625	0.835
33depna	0.035	0.036	0.058	0.035	0.012	-0.011	0.025	0.077	0.057
oxyl	0.590	0.617	0.510	0.833	0.527	0.432	0.783	0.788	0.972
nnon	0.605	0.626	0.524	0.842	0.476	0.495	0.855	0.818	0.797
ispbz	0.642	0.660	0.561	0.810	0.561	0.383	0.757	0.771	0.871
22dmocht	0.233	0.239	0.237	0.295	0.170	0.140	0.302	0.360	0.314
33dmocht	0.138	0.158	0.117	0.193	0.165	0.036	0.155	0.183	0.257
npbz	0.644	0.664	0.580	0.783	0.619	0.360	0.730	0.722	0.899
metol	0.640	0.661	0.578	0.761	0.630	0.329	0.695	0.689	0.892
23dmocht	0.422	0.438	0.401	0.514	0.323	0.204	0.504	0.557	0.527
petol	0.640	0.662	0.579	0.759	0.624	0.320	0.692	0.690	0.890
135tmb	0.642	0.665	0.582	0.749	0.640	0.298	0.674	0.669	0.881
2mnon	0.618	0.643	0.539	0.814	0.506	0.389	0.777	0.792	0.802
3eocht	0.221	0.222	0.200	0.269	0.168	0.179	0.259	0.294	0.244
3mnon	0.618	0.646	0.544	0.800	0.523	0.353	0.748	0.772	0.792
oetol	0.647	0.670	0.581	0.784	0.626	0.337	0.716	0.708	0.896
124tmb	0.634	0.656	0.574	0.740	0.636	0.300	0.665	0.650	0.877
ndec	0.644	0.672	0.562	0.821	0.603	0.354	0.745	0.739	0.834
123tmb	0.637	0.659	0.572	0.742	0.642	0.307	0.670	0.650	0.867

R	4mhép	3ehxa	3mhép	noct	pce	12dmcyhxa (c)	ecyhxa	35dmhép	ebenz
mdeben	0.628	0.650	0.572	0.760	0.588	0.360	0.725	0.715	0.837
pdeben	0.622	0.650	0.543	0.777	0.546	0.309	0.689	0.716	0.835
nundc	0.674	0.705	0.590	0.844	0.633	0.318	0.750	0.755	0.856
naph	0.003	0.017	-0.016	0.134	-0.019	0.057	0.161	0.214	0.155
14dmcyhxa(c&t)	0.619	0.627	0.553	0.798	0.405	0.701	0.884	0.828	0.710

R	ebenz	23dmhép	m/pxy	34dmhép	2mocht	3mocht	styr	33depna	oxyl	nnon
23dmhép	0.695									
m/pxy	0.997	0.695								
34dmhép	0.230	0.252	0.237							
2mocht	0.794	0.779	0.792	0.310						
3mocht	0.821	0.793	0.818	0.313	0.919					
styr	0.835	0.592	0.827	0.195	0.677	0.710				
33depna	0.057	0.107	0.057	-0.007	0.090	0.074	0.028			
oxyl	0.972	0.728	0.977	0.248	0.834	0.857	0.811	0.057		
nnon	0.797	0.809	0.791	0.323	0.894	0.922	0.689	0.077	0.817	
ispbz	0.871	0.698	0.873	0.214	0.805	0.809	0.766	0.067	0.899	0.802
22dmocht	0.314	0.410	0.311	0.223	0.397	0.374	0.251	0.729	0.312	0.399
33dmocht	0.257	0.188	0.245	0.079	0.233	0.241	0.192	0.185	0.248	0.289
npbz	0.899	0.681	0.901	0.198	0.762	0.782	0.790	0.053	0.913	0.781
metol	0.892	0.647	0.893	0.190	0.731	0.757	0.783	0.046	0.901	0.757
23dmocht	0.527	0.542	0.520	0.273	0.599	0.581	0.458	0.605	0.530	0.615
petol	0.890	0.649	0.890	0.178	0.733	0.762	0.785	0.058	0.896	0.763
135tmb	0.881	0.624	0.881	0.176	0.709	0.739	0.784	0.050	0.884	0.735
2mnon	0.802	0.742	0.796	0.311	0.875	0.895	0.696	0.187	0.818	0.921
3eocht	0.244	0.295	0.243	0.217	0.342	0.345	0.210	0.355	0.234	0.410
3mnon	0.792	0.737	0.783	0.300	0.855	0.884	0.699	0.220	0.800	0.922
oetol	0.896	0.666	0.897	0.196	0.757	0.787	0.791	0.048	0.908	0.794
124tmb	0.877	0.612	0.877	0.173	0.694	0.728	0.778	0.041	0.880	0.731
ndec	0.834	0.696	0.827	0.268	0.828	0.859	0.736	0.067	0.840	0.892
123tmb	0.867	0.611	0.864	0.187	0.699	0.734	0.785	0.034	0.867	0.738
mdeben	0.837	0.681	0.836	0.226	0.753	0.768	0.750	0.027	0.854	0.778
pdeben	0.835	0.635	0.827	0.219	0.766	0.790	0.749	0.031	0.845	0.768
nundc	0.856	0.698	0.850	0.241	0.833	0.864	0.782	0.036	0.868	0.879
naph	0.155	0.203	0.155	0.069	0.156	0.190	0.148	0.005	0.158	0.163
14dmcyhxa(c&t)	0.710	0.787	0.716	0.329	0.816	0.810	0.595	0.047	0.775	0.784

R	ispbz	22dmocht	33dmocht	npbz	metol	23dmocht	petol	135tmb	2mnon	3eocht
22dmocht	0.320									
33dmocht	0.196	0.255								
npbz	0.936	0.301	0.213							
metol	0.920	0.278	0.257	0.989						
23dmocht	0.551	0.891	0.284	0.536	0.516					
petol	0.915	0.289	0.262	0.982	0.986	0.526				
135tmb	0.909	0.275	0.251	0.981	0.991	0.517	0.988			
2mnon	0.809	0.518	0.278	0.794	0.774	0.716	0.778	0.762		
3eocht	0.254	0.392	0.135	0.231	0.215	0.419	0.227	0.208	0.390	
3mnon	0.796	0.547	0.286	0.792	0.776	0.754	0.786	0.770	0.937	0.410
oetol	0.928	0.290	0.256	0.988	0.992	0.532	0.989	0.988	0.806	0.237
124tmb	0.901	0.256	0.267	0.979	0.993	0.495	0.987	0.994	0.751	0.206
ndec	0.822	0.368	0.284	0.832	0.824	0.600	0.829	0.816	0.896	0.343
123tmb	0.889	0.258	0.263	0.960	0.974	0.503	0.967	0.977	0.759	0.207
mdeben	0.842	0.275	0.196	0.900	0.896	0.521	0.889	0.886	0.777	0.223
pdeben	0.841	0.261	0.241	0.856	0.857	0.508	0.856	0.852	0.792	0.219
nundc	0.855	0.307	0.279	0.868	0.865	0.561	0.864	0.859	0.891	0.286
naph	0.135	0.091	0.041	0.106	0.092	0.135	0.101	0.113	0.143	0.036
14dmcyhxa(c&t)	0.742	0.315	0.269	0.708	0.670	0.478	0.666	0.637	0.718	0.285

R	3mnon	oetol	124tmb	ndec	123tmb	mdeben	pdeben	nundc	naph
oetol	0.809								
124tmb	0.759	0.990							
ndec	0.905	0.851	0.813						
123tmb	0.769	0.974	0.984	0.814					
mdeben	0.780	0.904	0.892	0.809	0.911				
pdeben	0.788	0.869	0.856	0.810	0.879	0.843			
nundc	0.894	0.889	0.857	0.938	0.864	0.860	0.860		
naph	0.157	0.101	0.083	0.117	0.081	0.096	0.136	0.137	
14dmcyhxa(c&t)	0.680	0.682	0.628	0.679	0.623	0.702	0.644	0.680	0.145

Tabla III.3b. Matriz de correlación de los COV medidos en aire interior. (Abreviaturas de los COV: tabla 3.2).

R	1pnte	npnta	2mpna	nhexa	mcpna	benz	cyhxa	2mhxa	23dmp	3mhxa
npnta	0.147									
2mpna	0.535	0.275								
nhexa	0.410	0.337	0.923							
mcpna	0.490	0.241	0.880	0.905						
benz	0.558	0.115	0.729	0.633	0.678					
cyhxa	0.393	-0.003	0.462	0.397	0.491	0.544				
2mhxa	0.060	-0.022	0.065	-0.043	0.017	-0.008	0.137			
23dmp	0.014	-0.026	0.044	-0.059	-0.016	-0.055	0.118	0.974		
3mhxa	-0.047	-0.059	-0.028	-0.120	-0.091	-0.111	0.059	0.970	0.974	
1hpte+224tmp	0.490	0.152	0.638	0.569	0.718	0.599	0.386	-0.049	-0.108	-0.201
Nhеп	-0.092	-0.086	-0.066	-0.140	-0.120	-0.138	0.052	0.924	0.924	0.978
mcyhx	-0.114	-0.085	-0.080	-0.148	-0.137	-0.159	0.043	0.914	0.925	0.976
234tmp	0.150	-0.044	0.239	0.124	0.237	0.120	0.215	0.897	0.875	0.868
tolu	0.185	-0.016	0.130	0.102	0.266	0.166	0.103	0.079	0.046	-0.013
2mhеп	-0.117	-0.086	-0.088	-0.161	-0.149	-0.164	0.032	0.901	0.898	0.965
3ehxa+3mhеп	-0.093	-0.088	-0.073	-0.142	-0.117	-0.152	0.034	0.876	0.876	0.932
noct	-0.111	-0.105	-0.085	-0.170	-0.132	-0.168	0.042	0.863	0.892	0.901
pce	0.191	-0.005	0.378	0.327	0.261	0.149	0.045	0.332	0.321	0.282
ebenz	0.058	-0.035	0.068	0.008	0.066	0.017	0.047	0.143	0.158	0.104
m/pxy	0.087	-0.033	0.093	0.025	0.084	0.045	0.059	0.145	0.160	0.101
styr	0.283	-0.027	0.209	0.182	0.143	0.338	0.099	-0.047	-0.091	-0.094
oxyl	0.099	-0.040	0.091	0.020	0.107	0.064	0.096	0.114	0.116	0.060
nnon	-0.059	-0.069	-0.080	-0.136	-0.093	-0.141	-0.033	0.245	0.277	0.233
npbz	0.086	-0.018	0.004	-0.050	-0.006	0.010	0.028	0.162	0.178	0.124
metol	0.199	-0.056	0.085	0.035	0.098	0.122	0.161	0.042	0.042	-0.030
petol	0.068	-0.089	0.032	0.011	0.094	0.034	0.147	0.120	0.122	0.060
135tmb	0.110	-0.078	0.053	0.037	0.137	0.088	0.175	0.119	0.110	0.045
oetol	0.037	-0.112	-0.046	-0.082	-0.010	-0.016	0.129	0.154	0.159	0.102
124tmb	0.166	-0.088	0.155	0.189	0.297	0.243	0.293	0.056	-0.001	-0.055
ndec	-0.034	-0.065	-0.072	-0.133	-0.087	-0.127	-0.022	0.189	0.221	0.178

R	1hpte+224tmp	nhеп	mcyhx	234tmp	tolu	2mhеп	3ehxa+3mhеп	noct	pce	ebenz
nhеп	-0.259									
mcyhx	-0.282	0.990								
234tmp	0.189	0.846	0.834							
tolu	0.386	-0.072	-0.090	0.112						
2mhеп	-0.283	0.991	0.986	0.825	-0.088					
3ehxa+3mhеп	-0.256	0.953	0.947	0.806	-0.076	0.951				
noct	-0.192	0.881	0.878	0.792	0.066	0.872	0.843			
pce	0.285	0.239	0.213	0.359	0.036	0.218	0.224	0.224		
ebenz	0.197	0.017	0.013	0.125	0.531	0.016	0.018	0.372	0.182	
m/pxy	0.217	0.011	0.006	0.128	0.560	0.009	0.011	0.356	0.204	0.996
styr	0.163	-0.117	-0.141	-0.054	-0.005	-0.121	-0.128	-0.160	0.303	0.030
oxyl	0.271	-0.022	-0.033	0.114	0.617	-0.022	-0.020	0.313	0.173	0.976
nnon	0.018	0.147	0.153	0.201	0.324	0.141	0.144	0.511	0.111	0.927
npbz	0.075	0.032	0.033	0.089	0.416	0.023	0.024	0.335	0.180	0.829
metol	0.243	-0.107	-0.130	-0.005	0.589	-0.134	-0.132	0.092	0.267	0.668
petol	0.228	-0.017	-0.032	0.102	0.553	-0.041	-0.024	0.295	0.185	0.858
135tmb	0.273	-0.029	-0.051	0.106	0.593	-0.061	-0.047	0.253	0.164	0.789
oetol	0.129	0.024	0.010	0.098	0.546	0.006	0.010	0.323	0.131	0.860
124tmb	0.401	-0.085	-0.127	0.098	0.542	-0.135	-0.113	0.005	0.140	0.323
ndec	0.051	0.097	0.099	0.145	0.402	0.093	0.094	0.447	0.128	0.936

R	m/pxy	styr	oxyl	nnon	npbz	metol	petol	135tmb	oetol	124tmb
styr	0.056									
oxyl	0.979	0.064								
nnon	0.910	-0.024	0.869							
npbz	0.836	0.130	0.796	0.797						
metol	0.698	0.222	0.698	0.528	0.753					
petol	0.858	0.071	0.858	0.795	0.828	0.805				
135tmb	0.792	0.079	0.810	0.716	0.777	0.812	0.966			
oetol	0.865	0.131	0.863	0.807	0.819	0.811	0.930	0.905		
124tmb	0.331	0.094	0.387	0.198	0.334	0.629	0.663	0.763	0.597	
ndec	0.925	-0.007	0.905	0.972	0.801	0.578	0.817	0.750	0.834	0.228

