

MEDICIÓN Y ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA ATMÓSFERA: ÚLTIMAS TÉCNICAS, APLICABILIDAD Y RESULTADOS A NIVEL EUROPEO

C. PUENTE*, R. RAMAROSON**.

*Aéroports de Paris, ADEME, France.

**ONERA, France

*E-mail: celine.puentelelievre.aprl@adp.fr

Fecha Recepción: 2 de Agosto de 2006
Fecha Aceptación: 24 de Agosto de 2006

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) están considerados como uno de los mayores contaminantes presentes en la atmósfera; por esta razón, merecen una atención especial ya que con los óxidos de nitrógeno (NOx), son compuestos claves para entender el proceso de formación del ozono troposférico. Los COVs también participan en la formación del aerosol orgánico secundario, el cual contribuye al incremento de las partículas finas en la atmósfera y por consecuencia, a alteraciones en el clima.

Los efectos de los COVs en la salud son importantes; estos van desde una simple molestia olfativa a una irritación (aldehídos) o una disminución de la capacidad respiratoria; además aumentan los riesgos mutagénicos y cancerígenos (benceno, 1,3-butadieno). Por esto, durante las últimas décadas, un cierto número de estudios han sido consagrados a la medida de los COVs en la atmósfera urbana, rural e industrial. Los métodos de medición existentes están generalmente constituidos por una unidad de muestreo, una unidad de preconcentración/desorción/inyección de los COVs contenidos en la unidad de muestreo, una columna cromatográfica, y un detector de ionización de llama (FID) y/o un espectrómetro de masas.

Palabras Claves: COVs, Atmósfera, Medición, Análisis

INTRODUCCIÓN

La EPA (Agencia de Protección Ambiental) define los compuestos orgánicos volátiles (COVs) como aquellos compuestos orgánicos que tienen una presión de vapor mayor que 0,01 kPa a temperatura ambiente (25°C). Generalmente el metano (CH₄) no es considerado como COV pues presenta diferentes características (baja reactividad fotoquímica y no tóxico) ^[2].

Los efectos directos que los COVs pueden causar en el ser humano son variables: irritaciones cutáneas, problemas cardíacos, digestivos y respiratorios, molestias olfativas, acción cancerígena o mutagénica (benceno y el 1,3-butadieno) ^[5].

Por otro lado, los COVs juegan un rol importante en la polución fotoquímica como precursores del ozono troposférico. Por esta razón es importante conocer los mecanismos de formación de los COVs y su reactividad (tiempo de vida, mecanismos de degradación) con el fin de mejorar y completar

modelos fotoquímicos primordiales para entender ciertos procesos atmosféricos.

Por su alta importancia a nivel atmosférico y toxicológico, los Compuestos Orgánicos volátiles Oxigenados (COVO) y los Compuestos Orgánicos semi-volátiles (COSV) de los cuales los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) forman parte, deben ser igualmente tenidos en cuenta.

La primera parte de este artículo presenta brevemente las principales fuentes de emisión de los COVs; la segunda parte, los métodos de medición y análisis más utilizados para los COVs; finalmente, algunos resultados sobre estudios realizados en Europa, especialmente en Francia son expuestos.

FUENTES

La principal fuente de emisión de COV es la combustión de combustibles fósiles; el sector de transporte contribuye de manera importante a estas

emisiones: 31% al nivel europeo y 36% en Francia ^[6].

En Francia, las emisiones de COV del sector industrial, y del sector residencial/terciario, representan 26,5% y 10,9% respectivamente. La naturaleza (emisiones biogénicas, erupciones volcánicas...) y las actividades agrícolas representan 15,8%.

REGLAMENTACIÓN EUROPEA

Concientes de esta problemática, la Comisión Europea, quien juega un rol decisivo en la concepción de las políticas ambientales, ha adoptado ciertas directivas destinadas a la lucha contra la contaminación atmosférica. Una de las más importantes es la relativa al análisis específico de 31 COV en el área urbana (directiva 2002/3/CE), considerados como principales precursores de ozono. De ellos, solo el benceno tiene fijado un valor límite de calidad del aire (directiva 2000/69/CE). De igual manera los HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) serán controlados por los sistemas de monitoreo europeos a partir del 2007 (directiva 2004/107 CE).

MUESTREO Y ANÁLISIS

Debido a la variedad de COV individuales existentes y de técnicas potenciales para su evaluación, el muestreo y análisis de COV puede ser una tarea compleja.

Los métodos de medición de COV están generalmente constituidos por una unidad de muestreo, el tratamiento y transferencia de los COV contenidos en la unidad de muestreo y un sistema de cromatografía para el análisis.

Unidad de muestreo

Existen tres metodologías de muestreo para estos compuestos presentes en la atmósfera: muestreadores pasivos, muestreadores activos y analizadores automáticos.

• *Muestreadores pasivos*

No involucran ningún tipo de bombeo; coleccionan las moléculas de COV por simple difusión de estas hacia un absorbente o un adsorbente. La selección del soporte está basada en las propiedades físico-químicas de los COVs así como en las condiciones de análisis. Después de un tiempo de exposición determinado (8 horas a 2 semanas), la muestra es llevada al laboratorio donde se analiza

cuantitativamente. Es un método simple y económico; permite hacer múltiples medidas en la zona de estudio con el fin de obtener información sobre la distribución espacial de los contaminantes. El inconveniente es que no ofrece una gran exactitud y solo da una indicación promedio de la concentración.

El muestreo por absorción (soporte líquido) emplea la técnica de *barbotage* para "atrapar" los compuestos deseados en una solución ^[7]. Este método es común para el muestreo de compuestos oxigenados de 1 a 7 carbonos (C1-C7); la colecta se hace utilizando DNPH (2,4-dinitrophenilhidrasina); después del tratamiento de la muestra, el análisis es hecho por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El muestreo por adsorción (soporte sólido) es más utilizado para el muestreo de COV. El soporte es dispuesto al interior de un tubo o discos.

Se pueden distinguir tres tipos de adsorbentes:

- **Carbón activo o compuestos carbonáceos:** el carbón activo tiene una alta eficiencia de adsorción para los compuestos orgánicos ligeros. Su inconveniente, es la creación de interferencias con los COV y el nitrógeno. Es utilizado comúnmente en aire interior. En cuanto a los compuestos carbonáceos, estos tienen la ventaja de ser hidrófilos y hacer posible el muestreo de grandes cantidades de volumen de aire. Los adsorbentes comerciales más utilizados son: el carbotrap, carbopack, carbograh, recomendados para el muestreo de C4-C14; el carbosieve y carboxen son recomendados para los COV ligeros (C3-C6).
- **Adsorbentes inorgánicos:** Poco utilizados pues pueden retener la humedad y modificar sus propiedades. Ejemplos: Alumina, Silica, florisil, óxido de cobalto.
- **Polímeros:** Son menos termoestables que los adsorbentes carbonáceos. Ejemplos: Porapack, resina XAD, poliuretano (PUF) y Tenax. La resina XAD y el poliuretano son destinados al muestreo de PAH ^[2-3], mientras que el adsorbente Tenax, puede retener compuestos volátiles y semi-volátiles (C7-C20).

• *Muestreadores activos*

Requieren una bomba para aspirar un volumen exacto de aire por un tiempo definido a través de un soporte, el cual, al igual que los muestreadores pasivos, puede ser sólido o líquido o bien, un *container* (canister). Aunque los muestreadores

activos son más costosos y complejos que los muestreadores pasivos, son fáciles de operar y más precisos, pues el tiempo de muestreo puede ser reducido a minutos.

Los *canisters* son *containers* en acero inoxidable; proporcionan un volumen de aire muestreado en condiciones de presión inferiores a la presión atmosférica. El tiempo de muestreo puede ser de algunos segundos (instantáneo) hasta 24 horas.

Los *canisters*, son muy utilizados ya que permiten con facilidad la colecta de una gran variedad de compuestos. El inconveniente de este método es la pérdida de compuestos por absorción en las paredes del canister y las posibles reacciones entre los compuestos colectados al interior del canister. Es un método de muestreo costoso y su sistema de limpieza es riguroso y toma tiempo. Sin embargo, actualmente la limpieza se hace con la ayuda de una técnica automatizada.

Tratamiento de la muestra y transferencia

Según el método de muestreo empleado, la extracción puede ser hecha con solvente o por extracción térmica (termodesorción).

• *Extracción con solventes*

Consiste en usar un solvente para retirar los contaminantes muestreados. Existen cuatro sistemas: Extracción Acelerada con Solvente (ASE), Soxhelt, agitación mecánica y extracción por ultrasonido. Estas técnicas son utilizadas para ambientes con fuertes concentraciones como aire interior o industrias. Puede ser aplicada para compuestos semi-volátiles o partículas. Después de la extracción con solvente, el análisis es generalmente hecho por HPLC. Estos sistemas de extracción son cada vez menos empleados para el estudio de COV, porque la termodesorción es más práctica, rápida y no necesita de solvente (producto tóxico para el ambiente).

• *Termodesorción*

Consiste en extraer los compuestos muestreados empleando la temperatura y el flujo de un gas inerte. El volumen de aire muestreado pasa a través de una trampa que concentra los compuestos a baja temperaturas (entre -30°C y 10°C) por un tiempo determinado. Posteriormente, los compuestos son sometidos a una desorción térmica con el pasaje de un gas inerte a altas temperaturas (entre 250°C y 280°C) y transferidos al cromatógrafo de gases (CG) para separación y análisis.

La termodesorción es comúnmente usada para la determinación de compuestos a baja concentración

en la atmósfera ya que permite el análisis de la totalidad de la muestra con un mínimo de manipulación. Sus limitaciones están relacionadas con la estabilidad térmica de los compuestos en el momento de la desorción.

Sistema de Análisis

En cuanto al sistema de análisis, el cromatógrafo de gases puede contar con un detector FID (Flamme Ionization Detector), y/o MS. (espectrómetro de masa).

• *Analizadores automáticos*

Los compuestos son detectados continuamente. El muestreo y análisis es realizado en tiempo real. La ventaja de estos métodos es que permite el estudio de episodios de polución y la observación de la evolución temporal de los compuestos.

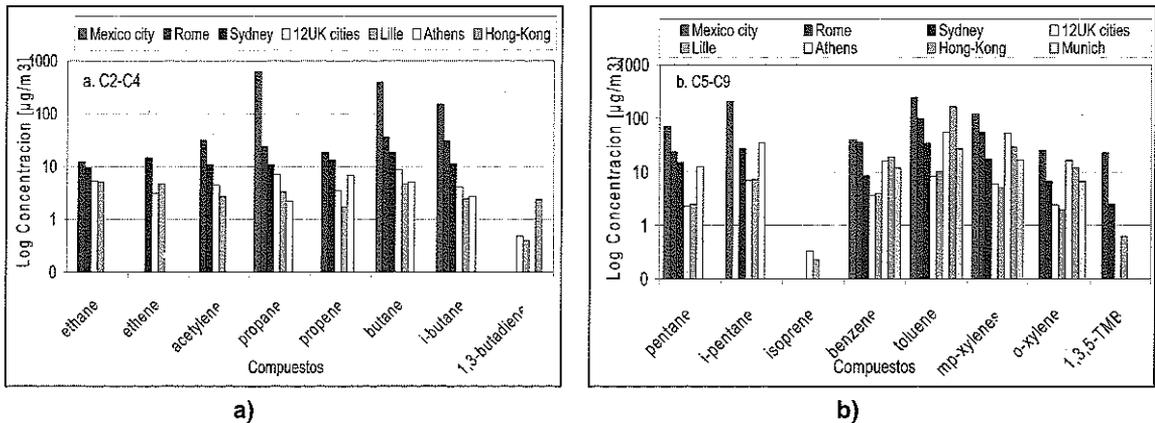
La desventaja de estos sistemas es su complejidad; la calibración y los controles de calidad deben realizarse constantemente. Los analizadores automáticos contienen una unidad de muestreo, de preconcentración/desorción/inyección, de una columna cromatográfica, y de un FID o MS. A continuación algunos ejemplos comerciales de estos instrumentos: Turbomatrix ATD (*PerkinElmer*), CP9000 model (*Chrompack*), AirmoVOC (*Chomatossud*), VOC análisis (*AMA instrument, Ecomesure*), AirmoBTX1000 (*Chomatossud*), VOC71 (*Environnement SA*) o Syntech (*SynspecSpectra*). El límite de detección (de 50 a 100 pptv) y el tiempo de muestreo (de 15 minutos a dos horas) varían según el tipo instrumento.

Desde el año 2000, las redes de monitoreo de Francia se han equipado de Turbomatrix ^[11]. Según su configuración, puede funcionar en modo de introducción directa "on-line", colectando el volumen de aire directamente de una línea de muestreo o de canisters o bien, en modo "off-line", para el análisis de tubos de muestreo; en este caso, una termodesorción primaria es necesaria para extraer la muestra del soporte.

COV EN ZONAS URBANAS

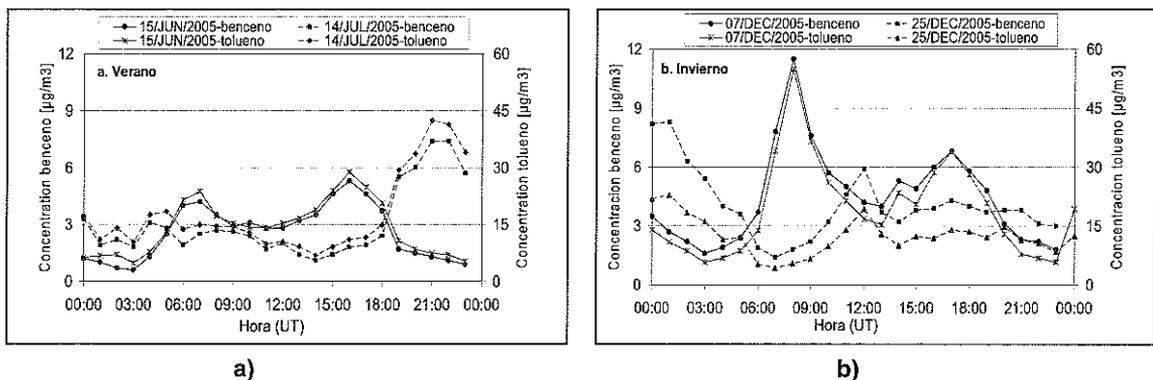
La Figura 1 muestra valores promedios de una selección de COV en diferentes ciudades del mundo ^[4-8]. Ciudad de México presenta los niveles de concentración más importantes, seguida de Roma y Hong-Kong. Los compuestos más abundantes son etano, eteno, acetileno y tolueno.

Figura 1. Comparación de concentraciones de COVs de diferentes ciudades a) C2-C4 y b) C5-C9.



La figura 2 ilustra el ciclo diario del benceno y tolueno en la Periferia de Paris (Porte d'Auteuil) [1].

Figura 2. Variación diaria de las concentraciones de benceno y tolueno en la periferia de Paris a) verano b) invierno.



La variación diaria en las dos figuras muestra que las altas concentraciones son observadas en la mañana y a finales de la tarde, cuando el tráfico automotor es denso. En la noche la concentración disminuye; esto está asociado a la disminución del tráfico y a la altura de la capa de mezcla en esas horas.

El tolueno, compuesto importante en la combustión de combustibles fósiles, presenta concentraciones hasta 5 veces superiores al benceno.

Las líneas punteadas muestran resultados correspondientes a días festivos (14 de Julio 2005 y 25 de Diciembre 2005). Se observa una disminución en la concentración de estos compuestos, la cual está directamente relacionada con la disminución del tráfico automotor. El 14 de Julio se observa un aumento al final el día correspondiente al regreso y/o partida de la población parisina.

Esta figura permite ver la diferencia de concentración asociada a la estaciones. Generalmente en verano, las concentraciones de COVs son inferiores debido a la alta reactividad fotoquímica que caracteriza esta época del año.

CONCLUSIONES

La concentración de cada COV en la atmósfera, depende de las condiciones meteorológicas, tiempo de vida así como de sus diferentes fuentes de emisión.

Los COVs pueden ser emitidos por diversas fuentes, sus proporciones relativas pueden señalar un perfil característico que ayuda a reconocer la fuente. Por esto es importante conocer las concentraciones de COV individuales con el fin de identificar las fuentes relacionadas con episodios de contaminación atmosférica.

La selección del método de medición depende esencialmente del tipo de compuesto a analizar. Hay tres tipos de muestreadores para los COVs: pasivos, activos y automáticos. Los muestreadores pasivos son prácticos pero poco exactos, solo dan una idea general de los niveles de concentración de COVs en la zona de estudio. Los muestreadores activos y automáticos son más precisos ya que pueden dar información en una fina escala de tiempo.

A pesar de la dificultad de la limpieza de los canisters, parece ser que el muestreador activo es el más adaptado para los COVs ligeros (C2-C9). En cuando a los más pesados (C9-C13), se obtienen buenos resultados utilizando tubos con un adsorbente carbonaceo. Finalmente, para los PAH el método más adecuado es la espuma de poliuretano o la resina XAD instalados en muestreadores de alto volumen (Hi vol) con un filtro con el fin de colectar la fase gaseosa y particular de estos compuestos; en cuanto a los aldehídos, estos pueden ser colectados por *barbotage* o con canisters para ser analizados por HPLC o CG.

Los analizadores automáticos, colectan y analizan de manera continua la muestra de aire, evitando así cualquier tipo de contaminación. El inconveniente es que son costosos y necesitan una manipulación especial, haciendo difícil la instalación de estos instrumentos en múltiples sitios.

En la última parte de este artículo se presentaron algunos resultados de medidas de COV a nivel urbano. La evolución diurna esta directamente asociada al tráfico automotor. El benceno, único compuesto reglamentado en la Union Europea sigue siendo un compuesto importante con el tolueno, principal indicador de las emisiones liadas a la combustión de combustibles fósiles.

ABSTRACT

Volatile Organic compounds (VOC) are considered as one of the most pollutants presents in the atmosphere. They deserve an especial attention because of with the nitrogen oxides they are keys compounds to understand the troposphere ozone formation. VOC can also contribute to secondary organic aerosol (SOA) formation; SOA can lead to increase finer particle matter and contribute to climate change.

Health effect are also important; some VOC have little or unknown direct health effect, while other VOC, such as benzene and 1,3-butadiene, are carcinogens. For that reason, during the last

decades, research has focussed on VOC measurement on urban, rural and industrial area. Existing measurement methods are generally compose by a sampling unit, preconcentration/desorption/injection/ unit of VOC contained in sampling unit, chromatographic colon and a flame ionization detector (FID) and/or spectrometer mass.

Keywords: *Volatile Organic Compounds (VOCs), Atmosphere, Measurement, Analysis*

BIBLIOGRAFÍA

1. AIRPARIF. Surveillance de la qualité de l'air en Ile-de-France. www.airparif.asso.fr
2. BADOL, C. (2005). *Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources*. Tesis Doctoral, Escuela des Mines de Douai, Departamento de Química y Medio Ambiente. Universidad de Lille.
3. BORBON, A. (2002). *Le comportement des hydrocarbures non méthaniques en zone urbaine: identification et contributions des sources*. Tesis Doctoral, Escuela des Mines de Douai, Departamento de Química y Medio Ambiente. Universidad de Lille.
4. BROCCO, D., et al. (1997). Determination of aromatic hydrocarbon in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*, 31, 557-566.
5. CITEPA. *Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique*. www.citepa.org.
6. European Environment Agency EEA. (2001). *EMEP/CORINAIR Emissions Inventory Guidebook (3ª ed.)* EEA, Group 08, <http://reports.eea.eu.int/EMEP/CORINAIR3>
7. JACOB, V., et al. (1998). La métrologie des Composés Organiques Volatils (COV): méthode et difficultés. *Analisis*, 26(9).
8. LAMB B., et al. (2002). Pacific Northwest National Laboratory. *Ambient VOC measurements in Mexico City*.
9. Methodologies and information on sampling and analysis of air toxics. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>
10. VARDAR, et al. (2004). Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Science of the total the environment*, 327, 163-174.
11. ZDANEVITCH, I. (2002). *Utilisation du Turbomatrix / GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes*. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. www.lcsqa.org/rapport/rapports.htm