

ANÀLISI DE MICROCONTAMINANTS ORGÀNICS ADSORBITS EN PARTÍCULES D'EMISSIÓ DE VEHICLES AMB MOTOR DIESEL

per

M. ALMARCHA

E.T.S.E.I.B. (actualment CROMLAB, S.A.), i

J. BALCELLS

Carburos Metàlics, S.A.

Introducció

La utilització de vehicles que disposen de motors de tipus Diesel ha experimentat un notable augment en els últims anys, degut fonamentalment a les causes següents: a) disseny de motors amb molt bones prestacions, b) millores en els combustibles, i c) infrataxació dels combustibles en alguns països (com

Taula 1

COMPOSICIÓ DE LES EMISSIONS DE FONTS MÒBILS

FASE GASOSA:

N₂, O₂, H₂O, CO₂,
CO, NO_x, SO₂,
Hidrocarburs alifàtics lleugers (—C₁₆).
Hidrocarburs aromàtics (benzè, toluè, ...).
Aldehids i cetones volàtils.
Altres compostos.

ADSORBITS EN LES PARTÍCULES:

Restos carbonosos.
Oxids metàl·lics.
Ions metàl·lics.
Anions.
Hidrocarburs alifàtics pesants (C₁₃—)
Compostos aromàtics policíclics (PAC) com:
Hidrocarburs aromàtics polinuclears (PAH)
Quinones aromàtiques polinuclears (PAQ)
Nitroderivats dels PAH (Nitro-PAH), etc.
Altres compostos.

el cas de l'Estat espanyol). Hom pot extrapolar de les dades dels hàbits de compra que l'any 1990 aproximadament un 15 % del parc automobilístic de l'Europa Occidental serà equipat amb motors Diesel.

Al llarg dels últims temps han estat duts a terme una sèrie d'estudis per tal d'avaluar les característiques físico-químiques de les emissions de les fonts mòbils (en la taula 1 hom n'esquematitza la composició) i el grau d'impacte, tant en el medi atmosfèric com sobre la salut humana, d'aquestes emissions. Diverses conclusions generals es poden extreure dels esmentats estudis (part dels quals figuren en la Bibliografia).

a) Les partícules emeses pels vehicles amb motor constitueixen una matriu química extraordinàriament complexa, formada per un nucli carbonós i, adsorbits, un conjunt de compostos inorgànics i orgànics. La fracció orgànica extraïble d'aquestes partícules conté un gran nombre (pot sobrepassar el miler) de substàncies individuals.

b) La relació entre la massa de partícules emeses i la massa de combustible cremat per al cas del motor Diesel pot ésser 20 vegades més gran que per als vehicles amb motor Otto (gasolina).

c) Estudiant la distribució dels diàmetres aerodinàmics mitjans de les partícules emeses pels vehicles amb motor, hom comprova que els més abundants corresponen a valors compresos en el rang sots-micromètric i tenen, per tant, capacitat de penetrar el tracte respiratori profund.

d) A partir de bioassaigs de mutagenicitat (test d'Ames i d'altres) hom pot concloure fermament que els extrems de partícules corresponents a les emissions Diesel exhibeixen una activitat mutagènica-directa remarcable. Aquesta activitat, no demostrada perfectament per al cas dels motors de gasolina (encara que sí que la presenten si s'utilitza el mètode d'inducció prèvia), és atribuïda principalment a la presència (d'origen prou controvertit) de derivats nitrats dels hidrocarburs aromàtics polinuclears, com l'1-Nitropirè. També presenten aquesta característica alguns compostos oxigenats dels PAH.

En aquest estudi presentem resultats de tipus preliminar relatius a la caracterització analítica de diversos compostos significatius presents en les partícules emeses per un vehicle equipat amb un motor Diesel. En un futur pretenem posar a punt un mètode per l'anàlisi de nitro-PAH en aquests tipus de matrius.

Part experimental

Mostreig

Foren captades 3 mostres (al *ralenti*) amb filtres de fibra de vidre (0,45 μm) amb un sistema amb un dispositiu de dilució amb aire net acoblat al tub d'escapament del vehicle (tipus «furgoneta»).

Part analítica

En la fig. 1 presentem un esquema del mètode de tractament i sots-fraccionament de les mostres.

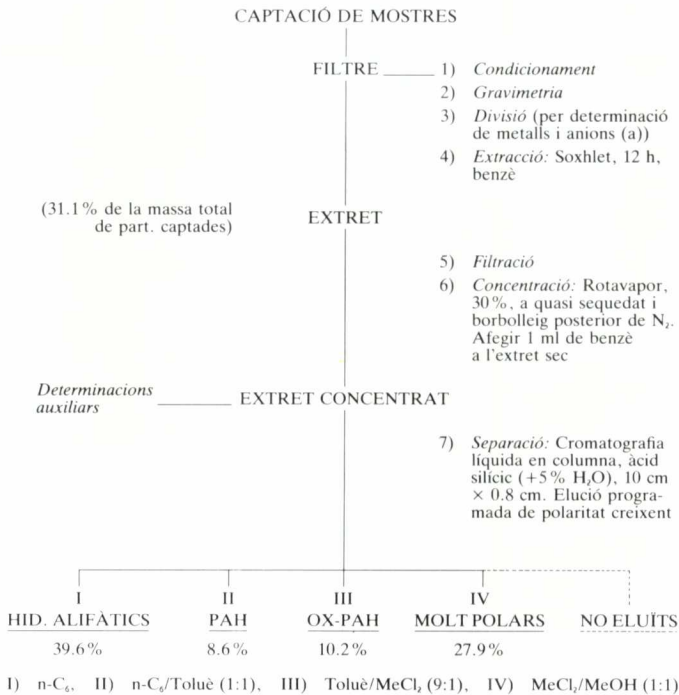


Fig. 1. - Esquema del mètode de tractament de les mostres.

Les anàlisis han estat dutes a terme utilitzant la tècnica de cromatografia de gasos amb columnes capilars de sílice fosa amb fases químicament lligades i detector FID (300 $^{\circ}\text{C}$). Les columnes emprades foren: RSL-150 (polidimetilsiloxà) i RSL-200 (polidifenildimetilsiloxà), 25 m \times 0,25 mm \times 0,2 μm . El sistema d'introducció de les mostres (Split o Splitless, a 270 $^{\circ}\text{C}$) és indicat en els cro-

matogrames corresponents. La temperatura de treball fou programada (per exemple, 55 °C, 1 min/5 °C/min/290 °C).

Resultats i comentaris

Els resultats de la taula 2 s'han d'interpretar com a provisionals, i representen la mitjana de les anàlisis per duplicat de les tres mostres estudiades. Aquests resultats concorden perfectament amb els de la Bibliografia.

Taula 2
RESULTATS QUALITATIUS I QUANTITATIUS

HIDROCARBURS ALIFÀTICS			
C ₁₅	1,2 µg/mg partíc.	13 - Pirè	77,2
C ₁₆	3,3	14 - 9, 10 - Dimetilantracè	15,8
C ₁₇	5,8	15 - Benzo (a) antracè	17,8
C ₁₈	7,8	16 - Crisè	38,4
C ₁₉	8,6	17 - Benzofluorantens	N.D.
C ₂₀	7,8	18 - Benzo (e) pirè	N.D.
C ₂₁	6,4	19 - Benzo (a) pirè	9,1
C ₂₂	4,7	20 - Perilè	4,7
C ₂₃	3,6	26 - Dibenzantracens	?
C ₂₄	2,7	D - Metilfluorens	10-18
C ₂₅	1,5	E - Metilfenantrens	12-32
C ₂₆	0,9	F - Dimetilfenantrens	N.Q.
Pristà (Pr)	2,8	G - Benzofluorens	N.Q.
Fità (Ph)	4,0		
C ₂₈	1,6		
PAH		PAQ	
1 - Naftalè	N.D.	31 - 2 - Metil - 1,4 - naftoquinona	entre 4-10 ng/mg partíc.
2 - Bifenil	22,4 ng/mg partíc.	32 - 9 - Fluorenona	
4 - Acenafè	19,1	33 - 7, 12 - Fenantrenoquinona	
6 - Fluorè	26,1	34 - 9, 10 - Antraquinona	
10 - Fenantre	82,5	35 - Benzantrona	
11 - Antracè	N.Q.	36 - 1, 12 - Benzo (a) antracenoquinona	
12 - Fluorantè	56,8	38 - 1, 4 - Crisenoquinona	
N.D. = no detectat; N.Q. = no quantificat			

En la fig. 2 presentem els cromatogrames corresponents a les anàlisis dels patrons de les famílies de compostos objecte d'aquest treball. En la fig. 3 mostrem l'anàlisi del combustible (gas-oil) convencional utilitzat pel vehicle.

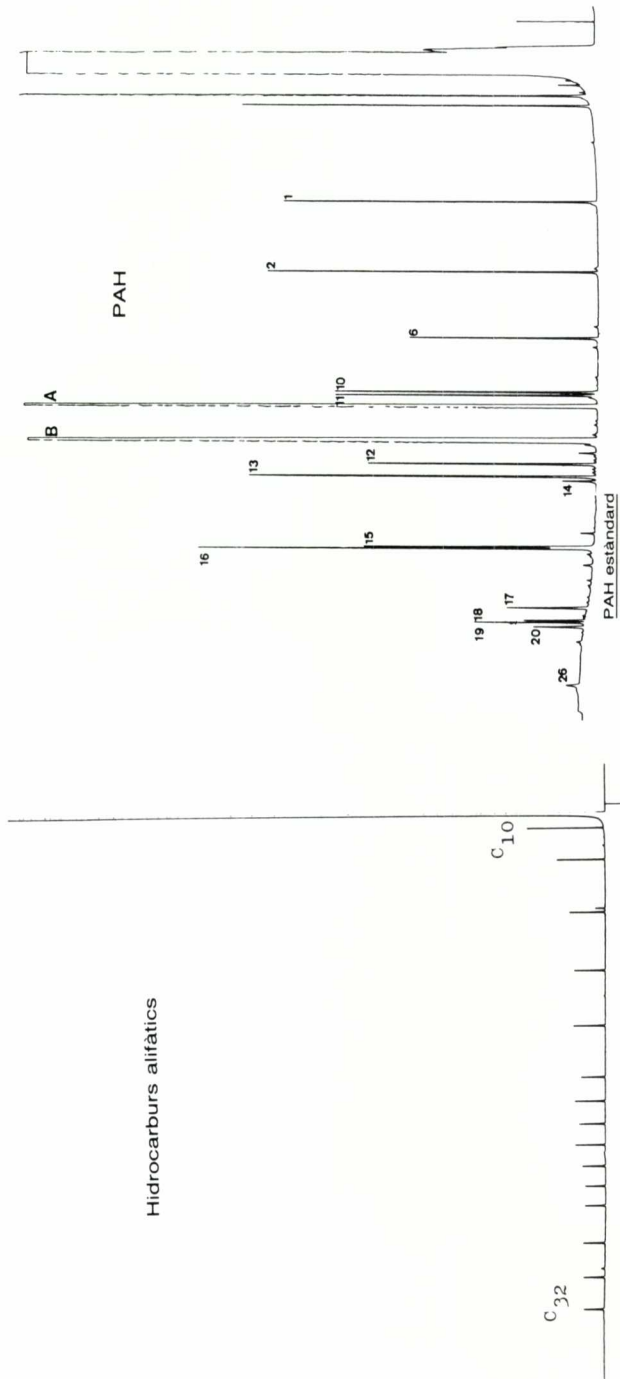
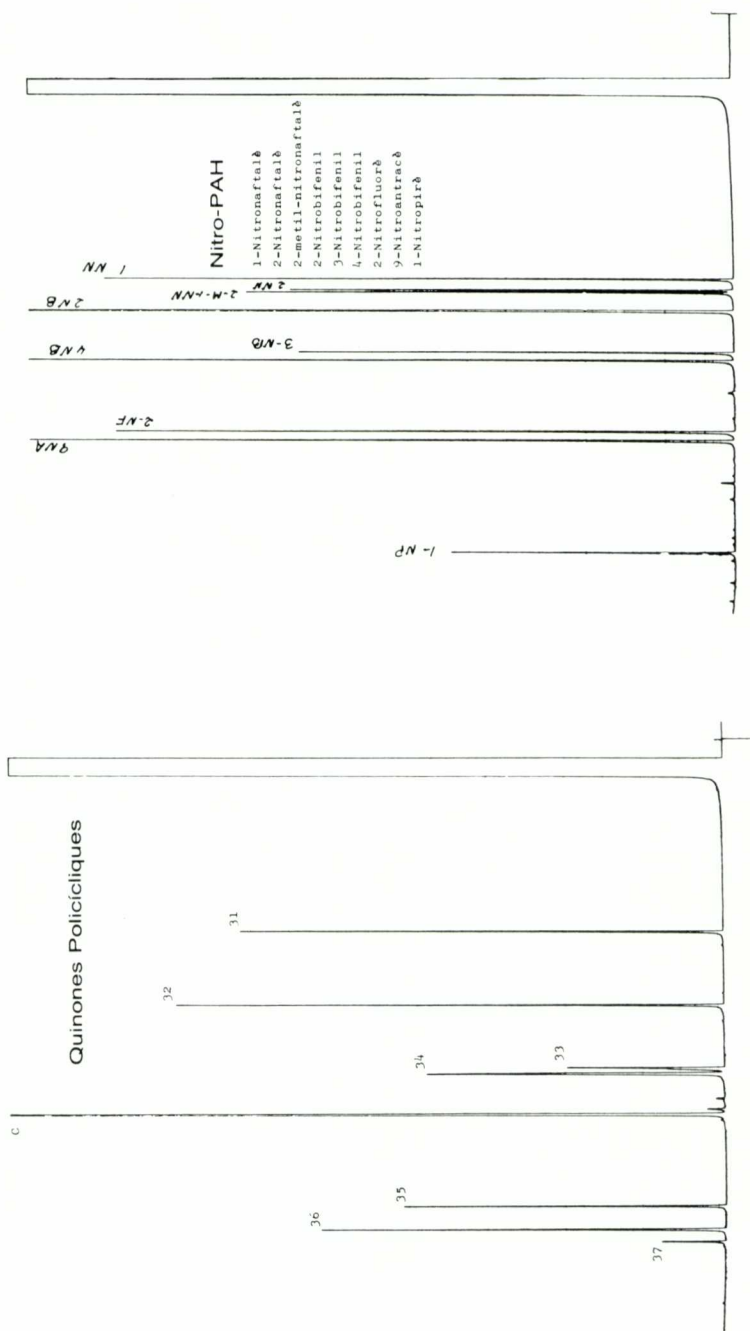


Fig. 2. - Cromatogrames de diversos patrons quantitatius relatius a les diferents fraccions estudiades. (S'inclouen també els nitro-PAH).



Fracció I (fig. 4)

És constituïda principalment per n-alcans incrementats. Hom observa un màxim, en la distribució dels pics, per al C₁₉ hom pot observar també la diferència

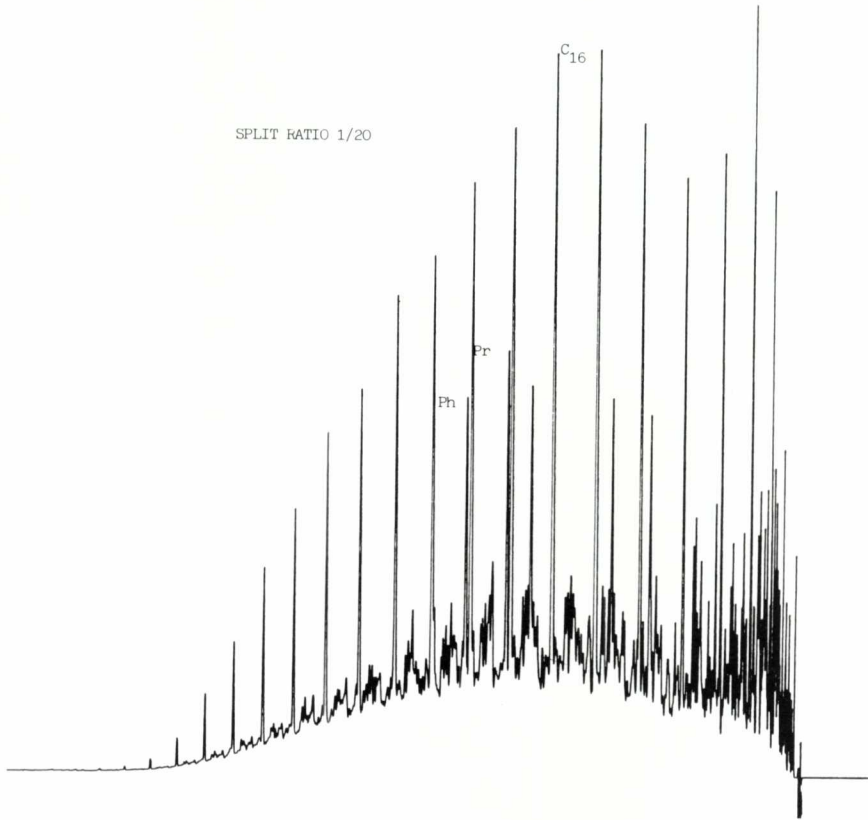


Fig. 3. - Cromatograma de gas-oil (CAMPESA) consumit pel vehicle objecte d'aquest treball.

respecte a la fig. 3 i per tant constatar la desigual distribució d'aquests compostos entre les fases de vapor i particulada.

Fracció II (fig. 5)

Presenta una lleugera polaritat. En aquesta fracció es troben els PAH, substàncies que tenen origen de tipus piro-sintètic. Com a etapa prèvia a l'anàlisi, ha estat dut a terme un procés extra de neteja d'aquesta fracció (per cromatografia líquida en columna amb Sephadex LH-20). Les determinacions qualitatives han

estat fetes amb el mètode dels índexs de retenció en programació de temperatura de M.L. Lee, amb certes modificacions introduïdes per nosaltres.

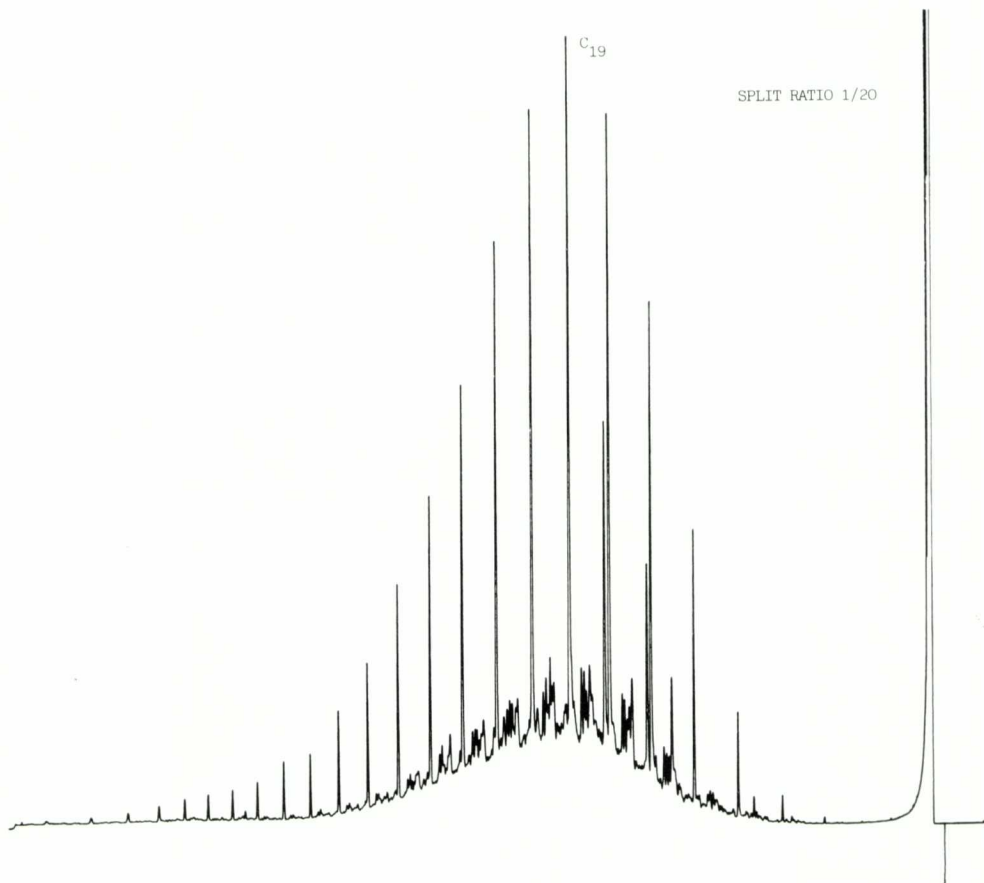


Fig. 4. - Cromatograma de la Fracció I d'hidrocarburs alifàtics presents en les partícules emeses per un vehicle amb motor Diesel.

Fracció III (fig. 6)

En aquesta fracció, descrita com a notablement mutagènica, es troben els anomenats OX-PAH (derivats oxigenats dels PAH com aldehyds, cetones, quinones) que s'originen per oxidació *in situ* dels PAH. En el cromatograma de la fig. 6 hom pot observar l'extremada complexitat d'aquesta fracció. Nosaltres només hem pogut identificar-hi molt poques substàncies. Per a ulteriors anàlisis caldrà estudiar un procediment de neteja prèvia més adequat.

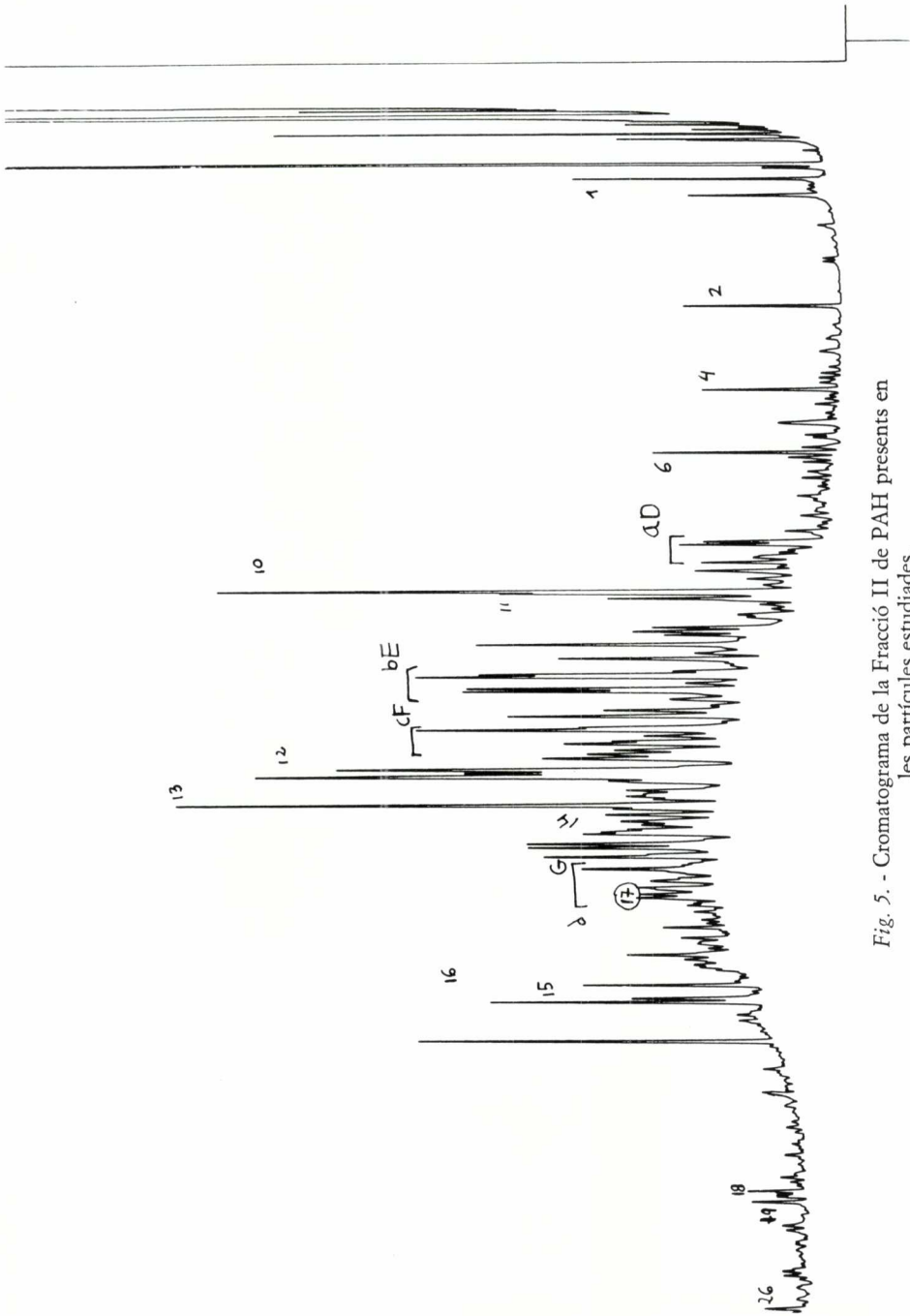


Fig. 5. - Cromatograma de la Fracció II de PAH presents en les partícules estudiades.

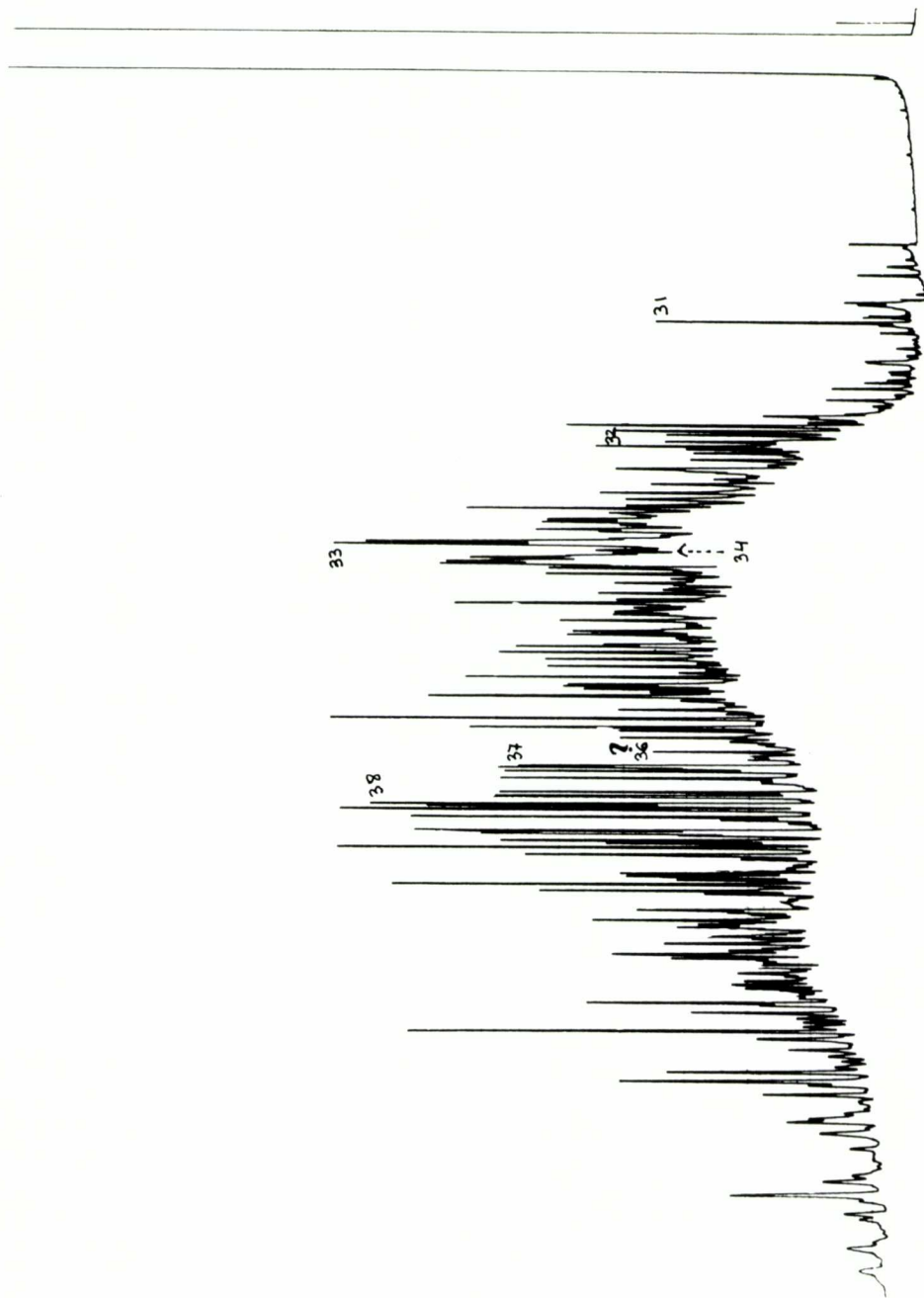


Fig. 6. - Cromatograma de la Fracció III d'OX-PAH (PAQ i d'altres compostos oxidats) adsorbits en les partícules.

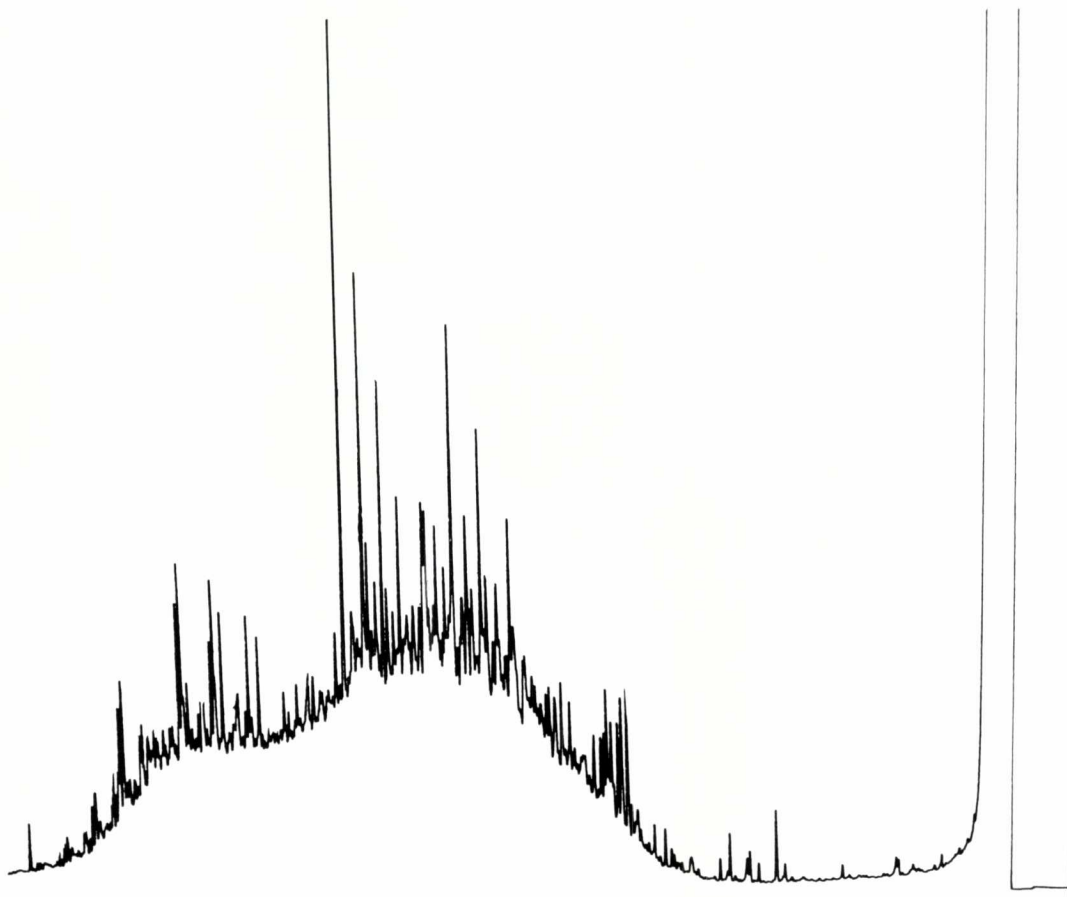


Fig. 7. - Cromatograma de la Fracció IV de Compostos Molt Polars.

Fracció IV

Molt polar. No hi ha dades respecte a aquesta fracció, que hom sospita que pot presentar àcids dels PAH, polifenols, etc.

BIBLIOGRAFIA

- J. KRAFT, K. H. LIES: «PAH in the exhaust of gasoline and Diesel vehicles». SAE Technical Papers Series, núm. 810082, 1981.
- G. J. NEBEL: Anal. Chem., 1981, 53, 1708-1709.
- M. L. LEE *et al.*: Anal. Chem., 1979, 51, 768-774.
- B. A. PETERSEN *et al.*: PAH Physical and Biological Chemistry. Sixth Int. Symposium. Ed. M. Cooke *et al.* Battelle Memorial Institute, 1982, 641-653.
- M. G. NISHIOKA, B. A. PETERSEN i J. LEWTAS: *id.* l'anterior, 603-613.
- J. STENBERG: *id.*, 765-771.
- D. R. CHOUDURY: Environ. Sci. Technol., 1982, 16, 102-106.
- Th. RAMDAHL: Environ. Sci. Technol., 1983, 17, 666-670.
- J. A. YERGEY, T. H. RIGSBY i S. S. LESTZ: Anal. Chem., 1982, 54, 354-357.
- M. C. PAPUTA *et al.*: Anal. Chem., 1983, 55, 1946-1954.
- Th. RAMDAHL i K. URDAL: Anal. Chem., 1982, 54, 2256-2260.
- T. RIGSBY i S. S. LESTZ: Environ. Sci. Technol., 1983, 17, 621-624.
- Th. R. HENDERSON: Environ. Sci. Technol., 1983, 17, 443-449.
- R. M. CAMPBELL i M. L. LEE: Anal. Chem., 1984, 56, 1026-1030.
- D. SCHUETZLE *et al.*: 2.^a Congrés Internacional de Tècniques Analítiques en la Química Ambiental. Barcelona, nov. 1981.