



CINÈTIQUES I MECANISMES DE LA DEGRADACIÓ ATMOSFÈRICA D'ALGUNS PESTICIDES

Memòria presentada per M^a TERESA VERA ESPALLARDO
per a l'obtenció del títol de Doctor

Tutor: Dr Francisco Pérez Pla

Directors

Dra Amalia Muñoz
Cintas

Dr Wahid Mellouki

Dr Howard Sidebottom



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
FACULTAT DE QUÍMIQUES
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

**CINÈTIQUES I MECANISMES DE LA DEGRADACIÓ
ATMOSFÈRICA D'ALGUNS PESTICIDES**

Memòria presentada per M^a Teresa Vera Espallardo

Per a l'obtenció del títol de Doctor

Programa de doctorat: Química Física i Aplicada Codi 638

Directors:

Dra. Amalia Muñoz Cintas

Dr Abdelwahid Mellouki

Dr Howard Sidebottom

Tutor:

Dr Francisco Pérez Pla

Els Dr Amalia Muñoz Investigadora Senior de la Fundació CEAM i Coordinadora del grup EUPHORE, Dr Abdelwahid Mellouki Investigador Director del grup Réactivité Atmosphérique del CNRS-ICARE de Orleans (França) i Prof. Howard Sidebottom Professor de la Universitat de Dublin (Irlanda)

CERTIFIQUEM:

Que la present memòria “ Cinètiques i mecanismes de la degradació atmosfèrica d’alguns pesticides”, realitzada als laboratoris EUPHORE de la Fundació CEAM constitueix la Tesi Doctoral de M^a Teresa Vera Espallardo.

Així mateix, els sotasignants certifiquen haver dirigit i supervisat els diferents aspectes del treball d’investigació i la redacció d’aquesta memòria.

I per a que conste als efectes oportuns, signem la present en Paterna a Desembre de 2015.

Dr Amalia Muñoz

Dr Abdelwahid Mellouki

Prof Howard Sidebottom

*Si els anys viscuts t'aquieten el gest,
o llegint aquests mots sents una vaga
malenconia que no saps d'on ve,
tal volta ets en camí de fer de cada
silenci un arbre ple de melodies
i de cada neguit una esperança.*

Sigues tenaç, que la lluita és molt dura.

*La pau no és un cop de vent sobtat,
Sinó la pedra en la qual cada dia
cal esculpir l'esforç de conquerir-la.*

Miquel Martí i Pol
(Primer llibre de Bloomsbury)

A Edu per estar sempre al meu costat.

A Marc, Laia i Nora per existir.

AGRAÏMENTS

Un cop aconseguit l'objectiu de finalitzar aquesta memòria després de tants anys pasats des que el vaig iniciar, arriba el moment dels agraïments. Han estat tants els anys que han passat des de l'inici fins ara que, probablement siga impossible poder expressar l'agraïment a totes les persones que, d'una manera o una altra, han format part de la meua vida durant aquest viatge a Ítaca i han col·laborat en aquest projecte que semblava interminable.

Moltes gràcies a tots.

Per començar vull agrair a Edu i els nostres fills, Marc, Laia i Nora, la seua presència a la meua vida i la seua paciència durant els últims mesos. Sou la base de la meua existència i m'aporteu eixe punt d'equilibri tan necessari per mantenir el seny i, sobretot, l'alegria.

En segon lloc vull agrair a la meua família, que ha tingut sempre fe en què aconseguiria acabar aquesta memòria de tesi: els meus pares, pel seu recolzament i ajuda inestimable. També als meus sogres, sense la seua energia i ajuda res seria igual.

Sens dubte els meus directors mereixen un agraïment ben gran. Sense el seu ajut, no havera pogut ni tan sols començar. Thank you Howard and Wahid for your discussions and your invaluable help and support. At last this study ends! Amalia, sin tu ayuda, esfuerzo y apoyo seguramente me habría rendido antes de terminar este largo viaje. Sense oblidar-me del tutor, gràcies Paco per la teua disponibilitat sempre que he tingut dubtes. Ací també vull agrair tot l'esforç i el recolzament que he rebut de Josep Maria Aulló, mil gràcies.

Vull agrair també a la Fundació CEAM l'oportunitat de poder realitzar aquests estudis. En particular vull agrair als meus companys d'EUPHORE la seua ajuda, sense ells aquest treball no s'havera pogut dur a terme. A les euphoriques que encara estan: Mila, Tati i Esther, milions de gràcies. El vostre

recolzament i sobre totes les coses, la vostra professionalitat, han aconseguit que aquest treball acabe amb èxit. També als que la turbulència dels temps que estem vivint han passat pel laboratori i ja no estan però han fet grans aportacions a aquest treball: Mónica, Pilar, Eva, Maria, Rosa, Elisa, Paco i Joaquin. Gràcies. I també als que són ja són com de la família Ephorica: Ramón, Paco i Cris. A tots, gràcies, compartir amb vosaltres experiències, preocupacions i pensaments –a més a més dels cafés i els esmorçars!! (això que no falte!)- és un plaer.

No vull oblidar-me dels meus amics, gràcies pel vostre suport i la vostra confiança: a Carme i Eva pels soparets químics, a Antonio per totes les vesprades en què hem arreglat el món, a Juana per fer-me de Pepito Grillo i no dubtar de la meua capacitat per a acabar aquest treball (i mira que han estat anys!), a Mila –altre cop- perquè a més de companya de treball és sobretot una gran amiga, què havera estat de mi sense els nostres cafenets!. A Rosana i Beni, perquè qualsevol neguit sembla més menut quan el compartesc amb elles. Als pares del basquet i els del balonmà per tots els partits compartits, els dinars i sopars de rises i bon rotllo. A Consue, gracias por ayudarme a encontrarme y darme confianza en mi capacidad para poder realizar lo que me proponga. A Amparo... gracias por darme fuerzas y confianza, por estar al otro lado de una mesa con un café o de un teléfono eso sí, siempre dispuesta a escucharme y ayudarme.

Vull agrair també al departament de Química Física l'oportunitat de poder presentar aquesta memòria.

Finalment vull agrair als diversos organismes que han aportat finançament amb el qual s'han dut a terme els estudis que es mostren en aquesta memòria: la Generalitat Valenciana, el Ministeri de ciència i tecnologia, El Ministeri d'economia i competitivitat, i la Unió Europea.

Index general

Index

I.-INTRODUCCIÓ GENERAL	35
1 Objectiu del treball	37
2 INTRODUCCIÓ: ELS PLAGUICIDES AL MEDI AMBIENT	39
2.1 Introducció	39
3 L'ATMOSFERA I ELS COMPOSTOS QUÍMICS	51
3.1 Estructura i composició.....	51
3.2 Reaccions químiques a la troposfera	58
3.2.1 Radiació solar i fotoquímica	60
3.2.2 Principals reaccions d'interès fotoquímic	62
3.2.3 Efectes de la contaminació: <i>smog</i> i efecte hivernacle.	78
3.3 Els plaguicides a l'atmosfera.	81
3.3.1 Introducció	81
3.3.2 Fonts.....	84
3.3.3 Distribució i transport.....	93
3.3.4 Destí atmosfèric i eliminació dels plaguicides	96
II.- METODOLOGIA	101
4 DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL	103
4.1 Els laboratoris EUPHORE.	103
4.1.1 Les cambres EUPHORE	103
4.1.2 Sistema d'introducció i purificació de l'aire	108
4.2 Instrumentació analítica	110
4.2.1 FTIR.....	112
4.2.2 Monitors i instruments físics	116
4.2.3 DOAS.....	118
4.2.4 Sistemes cromatogràfics.....	119
4.2.5 Sistemes per a la determinació de partícules.	121
4.2.6 Sistema de control de monitors i altres equips.	123

4.3	Procediment experimental.....	124
4.3.1	Passos per a realitzar un experiment tipus.....	124
4.3.2	Introducció de compostos en les cambres de simulació.	125
4.3.3	Generació de radicals OH	127
4.3.4	Generador d'ozó.....	129
4.4	Determinació de les constants de velocitat.	129
4.4.1	Mètode de càlcul de velocitats de reacció, temps de vida mitjana i temps de vida.....	129
4.4.2	Càlcul de les constants de fotòlisi.	135
4.4.3	Càlcul de les constants de velocitat amb els radicals OH....	138
4.4.4	Càlcul de la constant de reacció envers l'ozó.....	140
5	COMPOSTS ESTUDIATS	143
5.1	Les cambres de simulació EUPHORE.....	143
5.2	Selecció de plaguicides.	145
5.2.1	Herbicides: propaclor	146
5.2.2	Fungicides: himexazol.....	149
5.2.3	Insecticides: cloropicrina, clorpirifos-metil i lindà.....	151
5.2.4	Mesures de plaguicides en l'aire a la Comunitat Valenciana	
	157	
5.3	Característiques principals dels plaguicides seleccionats.	164
5.3.1	Propietats físico-químiques.	164
5.3.2	Toxicitat.	166
5.3.3	Estudis previs de degradació atmosfèrica. Revisió bibliogràfica.....	168
III.-	RESULTATS I DISCUSSIÓ	175
6	COLOROPICRINA.....	177
6.1	Procediment experimental.....	177
6.1.1	Materials i instrumentació.	177
6.2	Resultats.....	183

6.2.1	Reaccions estudiades:.....	183
6.3	Discussió.....	193
6.3.1	Obtenció del coeficient de fotòlisi.....	193
6.3.2	Obtenció de la velocitat de reacció amb O ₃	196
6.3.3	Obtenció del coeficient de velocitat amb els radicals OH.....	197
6.3.4	Càlcul de la secció eficaç d'absorció.	198
6.3.5	Productes de la fotòlisi	201
6.3.6	Mecanisme de reacció i implicacions atmosfèriques.	208
7	HIMEXAZOL	211
7.1	Procediment experimental.....	211
7.1.1	Materials i instrumentació.....	211
7.2	Resultats.....	213
7.2.1	Reaccions estudiades:.....	213
7.3	Discussió.....	227
7.3.1	Obtenció del coeficient de fotòlisi de l'himexazol.	227
7.3.2	Obtenció del coeficient de velocitat de reacció de l'himexazol amb els radicals OH.....	227
7.3.3	Determinació dels productes de foto-oxidació	229
7.3.4	Obtenció del coeficient de velocitat de l'himexazol amb O ₃	229
7.3.5	Obtenció del coeficient de fotòlisi de l'isoxazol.	230
7.3.6	Obtenció del coeficient de velocitat de reacció de l'isoxazol amb els radicals OH.....	230
7.3.7	Obtenció del coeficient de velocitat de l'isoxazol amb O ₃	231
7.3.8	Mecanisme de reacció.	231
7.3.9	Implicacions atmosfèriques.....	243
8	CLORPIRIFOS-METIL	247
8.1	Procediment experimental.....	247

8.1.1	Materials i instrumentació.....	247
8.2	Resultats.....	248
8.2.1	Reaccions estudiades.....	248
8.3	Discussió.....	256
8.3.1	Obtenció del coeficient de fotòlisi.....	256
8.3.2	Obtenció del coeficient de reacció del clorpirifos-metil respecte de l'O ₃	257
8.3.3	Obtenció del coeficient de velocitat de la reacció de foto-oxidació del clorpirifos-metil amb els radicals OH.	257
8.3.4	Discussió i mecanisme de reacció.....	261
8.3.5	Implicacions atmosfèriques.....	273
9	LINDÀ.....	277
9.1	Procediment experimental.....	277
9.1.1	Materials i instrumentació.....	277
9.2	Resultats.....	278
9.2.1	Reaccions estudiades.....	278
9.3	Discussió.....	292
9.3.1	Obtenció del coeficient de reacció del lindà amb els radicals OH:	292
9.3.2	Productes de reacció de lindane amb OH i mecanisme de reaccio	294
9.3.3	Obtenció del coeficient de fotòlisi de la 1,3-dicloroacetona.....	298
9.3.4	Obtenció del coeficient de velocitat de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH:.....	301
9.3.5	Extrapolació de la reactivitat atmosfèrica de la 1,3-dicloroacetona a la pentaclorociclohexanona	302
9.3.6	Implicacions atmosfèriques.....	304
10	PROPAFLOR	305
10.1	Procediment experimental.....	305
10.1.1	Materials i instrumentació.....	305

10.2	Resultats.....	307
10.2.1	Reaccions estudiades.....	307
10.3	Discussió.....	316
10.3.1	Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció de fotòlisi del propaclor.....	316
10.3.2	Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció d'ozonòlisi del propaclor.....	316
10.3.3	Obtenció del coeficient de velocitat de la reacció de foto-oxidació del propaclor amb els radicals OH.....	318
10.3.4	Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció entre la N,N-diisopropilanolina i els radicals OH.....	320
10.3.5	Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció entre la N-metilacetanilida i els radicals OH.....	322
10.3.6	Estudi dels productes de la reacció de foto-oxidació del propaclor amb els radicals OH.....	322
10.3.7	Discussió i mecanisme de reacció.....	323
10.3.8	Implicacions Atmosfèriques.....	329
11	MESURES DE PLAGUICIDES EN L' AIRE DE LA COMUNITAT VALENCIANA.....	333
11.1.1	Elecció dels punts de mostreig.....	333
11.1.2	Recollida de mostres.....	337
11.2	Procediment experimental.....	344
11.2.1	Anàlisi de les mostres.....	354
11.3	Discussió dels resultats.....	362
11.3.1	Distribució dels plaguicides en l'ambient.....	363
IV.-	CONCLUSIONS.....	393
12	CONCLUSIONS.....	395
12.1	Conclusions generals.....	395
12.2	Objectius de futur.....	399
VI.-	BIBLIOGRAFIA.....	401
13	BIBLIOGRAFIA.....	403

VII.-PUBLICACIONS	427
14 Articles publicats.....	429
14.1 Articles relacionats amb la Memòria	429
14.2 Altres publicacions.....	430
14.3 Presentacions en Congressos relacionades amb aquesta memòria.	431

Index de figures

Figura 2-1: Classificació dels plaguicides en funció de l'espècie contra la que lluiten.....	42
Figura 2-2: Representació esquemàtica dels processos que poden patir els plaguicides en el medi ambient.	48
Figura 3-1: Variació típica de temperatura amb altitud a latituds mitges, font: (Finlayson-Pitts i Pitts 1999).....	52
Figura 3-2: Evolució de la Capa límit terrestre (modificat de (Wyngaard 1992))	53
Figura 3-3: Fluxe solar a l'exterior de l'atmosfera i a nivell del mar. (font (Finlayson-Pitts i Pitts 1999)).....	60
Figura 3-4: Concentració mitjana de radicals OH prop de la superfície terrestre. Les unitats estan donades en 10^6 radicals cm^{-3} . (Font: (Lelieveld et al 2004)).....	66
Figura 3-5: Esquema dels possibles causants de la contaminació atmosfèrica.	79
Figura 3-6: Esquema explicatiu per a l'efecte hivernacle.....	80
Figura 3-7: Esquema dels processos que afecten l'entrada, dispersió i interacció dels plaguicides amb altres contaminants a l'atmosfera.	82
Figura 4-1: Vista general de la Fundació CEAM, amb les cambres de simulació EUPHORE.	103
Figura 4-2: A) Esquema de les connexions entre les distintes parts que conformen l'esquelet rígid de suport del tefló. B) Esquema de l'esquelet rígid de suport de l'estructura de tefló. C) Fotografia d'una de les cúpules obertes, on es pot veure l'estructura de suport epoxy.	104
Figura 4-3: Corba de transmissió dels distintes materials provats per a escollir el més adequat per a les cambres de simulació.....	105
Figura 4-4: Cobertes de protecció de les cambres de simulació EUPHORE.	105

Figura 4-5: Connexió dels ports de mostreig i imatge d'un dels grups de ports de la cambra.	107
Figura 4-6: Plànol dels diferents ports de mostreig, posició dels espills dels sistemes òptics en una de les cambres de reacció.....	108
Figura 4-7: Esquema del sistema de purificació d'aire.....	109
Figura 4-8: Esquema del FTIR i fotografia d'un dels espills del sistema.	113
Figura 4-9: fotografia de varios monitors en el laboratori de la cúpula A.	117
Figura 4-10: Principals components del DOAS	119
Figura 4-11: Fotografia de l'equip SMPS.	122
Figura 4-12: Fotografia del TEOM.	123
Figura 4-13: A) Esquema del sistema utilitzat per a la introducció de compostos en les cambres de simulació. B) fotografia del dispositiu situat en una de les cambres.....	127
Figura 4-14: Representació gràfica del decaïment relatiu de les espècies <i>B</i> i <i>C</i> en presència de l'espècie <i>A</i>	131
Figura 5-1: Estructura química del propaclor amb CAS [1918-16-7].	146
Figura 5-2: Estructures químiques de la <i>N,N</i> -diisopropilamilina i la <i>N</i> -metilacetanilida.	149
Figura 5-3: Equilibri tautomèric de l'himexazol.	150
Figura 5-4: Estructures químiques dels quatre principals isòmers del hexaclorociclohexà.	153
Figura 5-5: Estructura molecular del clorpirifos i clorpirifos-metil.	155
Figura 5-6: Estructures químiques dels principals productes esperats en la reacció del clorpirifos-metil en condicions atmosfèriques.	172
Figura 6-1: Espectres dels reactius i principals productes determinats en els experiments de la cloropicrina.....	180
Figura 6-2: Concentracions de reactius i productes en funció del temps. La reacció de fotòlisi (apertura de la cambra) s'inicia a les 11:00 i s'acaba (tancament de la cambra) a les 14:50.	186

Figura 6-3: perfil de concentracions durant la fotòlisi de cloropicrina en presència d'isopropanol, a l'experiment 4.....	188
Figura 6-4: Perfil de concentracions durant la reacció de la cloropicrina amb els radicals OH, amb 1,3,5-trimetilbenzè com a compost de referència en l'experiment 7.....	190
Figura 6-5: Evolució temporal de l'O ₃ i la cloropicrina durant l'experiment 8.	192
Figura 6-6: a) Representació del $\ln([\text{CCl}_3\text{NO}_2]_t/[\text{CCl}_3\text{NO}_2]_0)$ vs t per als 3 experiments de fotòlisis, amb les pendents i els coeficients de regressió lineal per a cada una de les rectes. b) Idem per als experiments de fotòlisi en presència d'isopropanol.....	194
Figura 6-7: Representació gràfica del $\ln([\text{O}_3]/[\text{O}_3]_0)$ respecte del temps, per a determinar la constant de reacció amb O ₃ de la cloropicrina.....	197
Figura 6-8: Representació de les seccions eficaces d'absorció de la cloropicrina.....	199
Figura 6-9: Rendiment molar del principal producte de reacció de la fotòlisi de la cloropicrina.....	202
Figura 6-10: Esquema reactiu proposat per a la cloropicrina en condicions atmosfèriques.....	209
Figura 7-1: Estructura química de l'isoxazol.....	212
Figura 7-2: Evolució temporal de la concentració d'himexazol durant l'experiment de fotòlisi.....	215
Figura 7-3: Perfils de concentració en funció del temps per als experiments de foto-oxidació de l'himexazol amb els radicals OH. (a) Experiment 2. (b) Experiment 3. (c) Experiment 4.	218
Figura 7-4: Variació de la concentració d'himexazol i O ₃ en funció del temps durant l'experiment 5 (feta la correcció per dilució i pèrdues en parets).	221
Figura 7-5: Evolució temporal de la concentració d'isoxazol a l'experiment de fotòlis.....	223

Figura 7-6: Evolució temporal de les concentracions als experiments de foto-oxidació de l'isoxazol: (A) Experiment 7, (B) experiment 8.....	225
Figura 7-7: Evolució temporal de les concentracions durant l'experiment d'ozonòlisi de l'isoxazol.....	227
Figura 7-8: Decaïment de l'himexazol i el compost de referència. Les dades de la reacció entre himexazol i TMB s'han multiplicat per 5.	228
Figura 7-9: Representació gràfica del decaïment d'O ₃ respecte del temps....	229
Figura 7-10: Decaïment respecte del temps de l'isoxazol i el compost de referència.	230
Figura 7-11: Decaïment de l'O ₃ en funció del temps en la reacció amb isoxazol.....	231
Figura 7-12: Concentració màssica d'aerosols en funció del temps en la reacció d'himexazol amb els radicals OH en presència de NO _x	241
Figura 7-13: Mecanisme de degradació atmosfèrica de l'himexazol modificat (font: Borrás 2013)	242
Figura 8-1: Perfil de concentracions per a l'experiment 1 (10.03.09).	251
Figura 8-2: Evolució temporal de les concentracions de clorpirifos-metil i O ₃	253
Figura 8-3: Representació del $\ln([CHLM]_0/[CHLM])$ vs t per a l'experiment 1 de fotòlisi	256
Figura 8-4: Decaïment d'ozó en funció del temps, a la reacció amb el clorpirifos-metil.....	257
Figura 8-5: Evolució temporal de les concentracions als experiments de foto-oxidació del CHLM i els radicals OH. (a) experiment 5, (b) experiment 6, (c) experiment 7.....	259
Figura 8-6: Variació en les concentracions de clorpirifos-metil i el compost de referència als experiments de foto-oxidació amb els radicals OH.....	260
Figura 8-7: Decaïment de ciclohexà envers 1,3,5-trimetilbenzè (segons l'Equació 8-7 aplicada a aquests dos composts).....	263

Figura 8-8: Decïment de ciclohexà envers octà al reaccionar amb els radicals OH, en forma de l'Equació 8-6.	264
Figura 8-9: Perfils de concentració en funció del temps als experiments d'identificació de productes. (a) Experiment 8 (b) Experiment 9.	267
Figura 8-10: Camins de reacció proposats per a la reacció del clorpirifos-metil amb els radicals OH.	270
Figura 8-11: Mecanisme de reacció proposat per al clorpirifos-metil (de (Borras, Tortajada-Genaro i Ródenas, et al. 2014)).....	272
Figura 9-1: Evolució temporal de la concentració del lindà durant l'experiment de fotòlisi (experiment 2).	281
Figura 9-2: Variació de la concentració del lindà i O ₃ en funció del temps durant l'experiment 9.	283
Figura 9-3: (a) Evolució temporal de les concentracions de lindà i compost de referència en l'experiment 2 (amb HONO). (b) Evolució temporal de les concentracions en l'experiment 3 (amb H ₂ O ₂).	286
Figura 9-4: Evolució temporal de les concentracions durant els experiments de fotòlisi: (a) experiment 6; (b) experiment 7.	289
Figura 9-5: Concentracions de la 1,3-dicloroacetona i DCM a l'experiment 8.	291
Figura 9-6: Decaïment del lindà i benzè (compost de referència) a l'experiment de foto-oxidació corregit per pèrdues en paret i dilució.	293
Figura 9-9: Esquema general de la reacció dels radicals OH amb el lindà en condicions atmosfèriques.	295
Figura 9-7: Decaïment de la DCA respecte del temps als experiments de fotòlisi.	298
Figura 9-11: Esquema reactiu de la fotòlisi de la 1,3-dicloroacetona en condicions atmosfèriques.	299
Figura 9-8: Decaïment de la DCA respecte del DCM, a l'experiment 8.	301
Figura 10-1: Perfil de concentracions per a l'experiment 1, fotòlisi del propaclor.....	309

Figura 10-2: Evolució de les concentracions en la reacció N-MAC+OH.....	315
Figura 10-3: Perfil de concentracions envers del temps del propaclor i l'ozó durant l'experiment 2.	317
Figura 10-4: Decaïment d'ozó en funció del temps, segons l'Equació 10-7	318
Figura 10-5: (a) Evolució temporal de les concentracions, a l'experiment 3. (b) Evolució temporal de les concentracions a l'experiment 4.	319
Figura 10-6: Decaïment del propaclor respecte dels composts de referència als experiments de foto-oxidació. (a) Experiment 3, (b) Experiment 4.	320
Figura 10-7: Decaïment de la N,N-diisopropilamina i l'isoprè.	321
Figura 10-8: Decaïment de la N-metilacetanilida i octà (com a compost de referència).....	322
Figura 10-9: Estructura química de l'anilina i la N,N-dimetilanilina.	324
Figura 10-10: Variació de les concentracions de N,N-diisopropilanilina i isoprè (compost de referència), a l'experiment.	325
Figura 10-11: Mecanisme de reacció proposat per a la reacció dels radicals OH amb el propaclor.	328
Figura 11-1: Situació dels punts de mostreig seleccionats (font: Google earth, 2011).....	334
Figura 11-2: Punts de mostreig en la conca del riu Túria (: punt de mostreig).	336
Figura 11-3: Esquema del mostrejador automàtic dissenyat per al mostreig dels plaguicides en fase gas mitjançant cartutxos de fase sòlida (mostreig actiu).....	338
Figura 11-4: Fotografia del sistema de mostreig automàtic un cop muntat al laboratori.	339
Figura 11-5: Fotografies del sistema de mostreig automàtic, amb el mostrejador d'alt volum al fons i detall dels cartutxos emprats per al mostreig de la fase gas, en la localització de Benicarló.	340

Figura 11-6: Fotografies del mostrejador d'alt volum –dreta- i del mostrejador automàtic –esquerra- situats en Benifaió.....	340
Figura 11-7: Partició entre les fases gas i partícules per a 10 plaguicides detectats en la campanya de mesura.....	370
Figura 11-8: Concentracions mesurades d'hexitiazox (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	374
Figura 11-9: Concentracions mesurades de piriproxifen (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	376
Figura 11-10: Concentracions mesurades d'imidacloprid (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	377
Figura 11-11: Concentracions mesurades de metidatió: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	378
Figura 11-12: Concentracions mesurades de tebuconazol: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	380
Figura 11-13: Concentracions mesurades de clorpirifos: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	381
Figura 11-14: Concentracions mesurades de propaclor: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	382
Figura 11-15: Concentracions mesurades de clorfenvinfos: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.....	383
Figura 11-16: Perfils de les diferents localitzacions de mostreig amb les concentracions mitjanes (ng/m^3) per als plaguicides més importants (no s'ha considerat el clorpirifos perquè la seua concentració en fase particulada és molt superior a la resta).....	385
Figura 11-17: Composts detectats a cada un dels punts de mostreig tant en fase gas com en fase particulada.....	387
Figura 11-18: Esquemes de la recirculació que es produeix durant el dia i la nit a les àrees costeres mediterrànies. (font: Millan et al 2006).....	389

Index de taules

Taula 2-1: Evolució en el temps del desenvolupament dels plaguicides	40
Taula 2-2: Àrees d'utilització més comuns de plaguicides, amb els principals usos donats.	44
Taula 3-1: Propietats físico-químiques d'un grup de plaguicides seleccionats.	88
Taula 3-2: Exemples de concentracions de plaguicides i d'alguns dels seus productes de degradació mesurats a l'aire (s'indica el rangue concentració mínima-concentració màxima detectades) parcialment de: (Espallardo et al 2012).....	99
Taula 4-1: Equips disponibles als laboratoris EUPHORE i grups de composts que poden mesurar.....	111
Taula 4-2: Grups de composts i regions on apareixen les seues bandes d'absorció característiques.	114
Taula 4-3: Alguns dels composts determinats amb FTIR.....	115
Taula 4-4: Descripció tècnica dels monitors disponibles en les cambres EUPHORE	116
Taula 5-1: Pressions de vapor d'alguns plaguicides.	144
Taula 5-2: Plaguicides seleccionats i situació legal actual.	146
Taula 5-3	159
Taula 5-4: Mesos recomanats pels organismes oficials per a l'aplicació dels plaguicides seleccionats.....	163
Taula 5-5: Períodes d'aplicació i principals plagues contra les que lluiten els plaguicides per a l'estudi de camp.....	164
Taula 5-6: Principals característiques tòxiques dels plaguicides seleccionats.	167
Taula 6-1: Reactius emprats als experiments de la cloropicrina, amb les seues característiques principals.	177
Taula 6-2: condicions inicials i resultats dels experiments de fotòlisi.....	185

Taula 6-3: Condicions experimentals i principals resultats per als experiments de fotòlisis de cloropicrina en presència d'isopropanol. ^(a)	187
Taula 6-4: Condicions experimentals i principals resultats per als experiments de foto-oxidació de cloropicrina en presència d'isopropanol, amb llum natural ^(a)	189
Taula 6-5: Condicions inicials i resultats obtinguts en les reaccions entre cloropicrina i O ₃	192
Taula 6-6: Valors promig dels coeficients de fotòlisi de la cloropicrina en absència i en presència d'isopropanol absoluts i normalitzat respecte la intensitat solar promig ($J(\text{NO}_2)$).	193
Taula 6-7: Seccions eficaces d'absorció, en cm ² molec. ⁻¹ (base e), per a la cloropicrina, a 298 ± 5 K.	200
Taula 7-1: Reactius utilitzats en els experiments d'himexazol i isoxazol.	212
Taula 7-2: Condicions inicials i resultats obtinguts als experiments de fotòlisis de l'himexazol.	214
Taula 7-3: Condicions inicials i principals resultats dels experiments de foto-oxidació de l'himexazol amb els radicals OH per a la determinació de les constants de velocitat. Entre parèntesi s'indica quin van ser el compost de referència emprat en cada un dels experiments realitzats.	217
Taula 7-4: Condicions inicials i resultats obtinguts a l'experiment d'ozonòlisi.	220
Taula 7-5: Condicions inicials i principals resultats obtinguts a l'experiment de fotòlisi de l'isoxazol.	222
Taula 7-6: Condicions inicials i principals resultats obtinguts als experiments de foto-oxidació de l'isoxazol, amb toluè com a compost de referència.	224
Taula 7-7: Condicions inicials i resultats obtinguts a l'experiment d'ozonòlisi.	226
Taula 7-8: Coeficients de velocitat per a la reacció dels radicals OH amb composts de la família del furà.	233

Taula 7-9: Coeficients de velocitat per a la reacció dels radicals OH amb composts de la família del benzè.....	233
Taula 7-10: Coeficients de velocitat obtinguts en aquest treball per a l'isoxazol i l'himexazol, junt amb l'oxazol.....	234
Taula 7-11: Constants de velocitat amb els radicals OH i energies de ressonància aromàtica per a un grup seleccionat de composts.	234
Taula 7-12: Valors del coeficient de reacció amb l'O ₃ per a alguns composts orgànics.	236
Taula 7-13: Energies de ressonància aromàtica per als composts d'interès.	237
Taula 7-14: Constants de velocitat de composts heterocíclics de 5 membres amb els radicals NO ₃	244
Taula 8-1: Reactius emprats als experiments de clorpirifos-metil.....	249
Taula 8-2: Condicions inicials i principals resultats dels experiments de fotòlisi.....	250
Taula 8-3: Condicions inicials i resultats obtinguts en les reaccions entre clorpirifos-metil i O ₃	252
Taula 8-4: Condicions inicials i principals resultats obtinguts als experiments de foto-oxidació del clorpirifos-metil i els radicals OH en condicions atmosfèriques.....	255
Taula 8-5: Constants de velocitat de 1,3,5-trimetilbenzè (TMB) i ciclohexà (CYCL) amb els radicals OH i els àtoms de clor (Cl).	262
Taula 8-6: Condicions inicials per als experiments realitzats de cara a identificar els productes formats a la reacció de clorpirifos-metil amb els radicals OH.....	266
Taula 8-7: Temps de vida estimats per als diferents processos atmosfèrics que pot patir el clorpirifos-metil.....	274
Taula 9-1: Reactius i característiques emprats als experiments del lindà.	278
Taula 9-2: Condicions inicials i resultats obtinguts als experiments de fotòlisi del lindà.	280

Taula 9-3: Condicions inicials i principals resultats per a la reacció del lindà amb l'ozó.....	283
Taula 9-4: Condicions inicials i principals resultats als experiments de foto-oxidació.....	285
Taula 9-5: Condicions inicials i principals resultats per als experiments de fotòlisis de la 1,3-dicloroacetona (DCA).....	288
Taula 9-6: Condicions inicials i principals resultats a l'experiment de foto-oxidació de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH.....	290
Taula 9-7: Coeficients teòrics de fotòlisis i rendiments quàntics per a la 1,3-dicloroacetona.....	300
Taula 9-8: Constants de velocitat per a la reacció de foto-oxidació dels radicals OH amb algunes cloroacetones, reportades per Carr (Carr, et al. 2003).	302
Taula 10-1: Reactius emprats als experiments del propaclor.....	307
Taula 10-2: Condicions inicials, concentracions i principals resultats obtinguts a la fotòlisi del propaclor en condicions atmosfèriques.....	309
Taula 10-3: Condicions inicials i principals resultats obtinguts per a la reacció entre el propaclor i l'ozó.....	310
Taula 10-4: Condicions inicials i costants obtingudes als experiments del propaclor amb els radicals OH en condicions atmosfèriques.....	312
Taula 10-5: Condicions inicials i principals resultats per a la reacció entre la N,N-diisopropilanolina i els radicals OH.....	313
Taula 10-6: Condicions inicials i principals resultats per a l'experiment de foto-oxidació de la N-metilacetanilida amb els radicals OH.....	315
Taula 10-7: Coeficients de velocitat per a la reacció amb l'O ₃ de l'anilina i la N,N-dimetilanilina (Atkinson, Tuazon, et al. 1987).....	324
Taula 10-8: Coeficients de velocitat per a la reacció amb els radicals OH d'alguns composts aromàtics.....	326
Taula 10-9: Resum dels coeficients de velocitat per al propaclor i els temps de vida respecte de les pèrdues per reacció amb la llum (fotòlisi), amb els radicals OH i amb l'ozó en condicions atmosfèriques.....	330

Taula 10-10: Coeficients de velocitat per a un grup de composts seleccionats, obtinguts de la bibliografia, respecte del NO ₃ i els radicals OH.	331
Taula 11-1: Percentatges d'ús dels terrenys agrícoles a la Comunitat Valenciana en 2009 (Conselleria d'Agricultura, 2009).	333
Taula 11-2: Localitzacions amb les corresponents coordenades i principals característiques agrícoles.	335
Taula 11-3: Principals cultius i àrees cultivades a les localitzacions escollides per a mostrejar els plaguicides.	335
Taula 11-4: Calendari de mostrejos efectuats durant el projecte IMPESTAT.	341
Taula 11-5: Períodes durant els quals es van prendre mostres a les localitzacions indicades.	342
Taula 11-6: Paràmetres experimentals per als plaguicides seleccionats.	346
Taula 11-7: Fórmules moleculars i estructures químiques dels plaguicides seleccionats.	348
Taula 11-8: Plaguicides seleccionats per a l'estudi de camp (nom i nombre CAS, pes molecular, situació legal i alguns dels coeficients cinètics i constants físiques més significatius per al seu comportament atmosfèric).	354
Taula 11-9: Concentracions mesurades a les campanyes (2008-2009). Concentracions en ng/m ³	354
Taula 11-10: Resultats globals de les campanyes realitzades entre 2008 i 2009.	359
Taula 11-11: Resultats obtinguts durant les campanyes dutes a terme en 2011 en fase gas (totes del dades estan en ng m ⁻³).	359
Taula 11-12: Resultats obtinguts per a la fase particulada durant les campanyes realitzades al 2011 (totes del dades estan en ng m ⁻³).	359
Taula 11-13: Resultats globals dels mostrejos realitzats durant 2011.	362
Taula 11-14: Pressió de vapor i fase majoritària esperada per als plaguicides seleccionats.	371

Llistat d'abreviatures emprades

ACN	Acetonitril
APCI	Ionització química a pressió atmosfèrica
Bz	Benzè
CAS	Número de registre donat pel Chemical Abstracts Service
CEAM	Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo
CHL	Clorpirifos
CHLM	Clorpirifos-metil
CPC	Comptador de partícules
CYCL	Ciclohexà
DAD	Detector de diodes
DCA	1,3-dicloroacetona
DCM	Diclorometà
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis-etano
DL50	Dosi Letal 50%
DMA	Analitzador de mobilitat diferencial
DNPH	2,4-Dinitrofenilhidrazina
DOAS	Espectroscopía diferencial d'absorció òptica
EPA	Environmental Protection Agency dels USA
EUPHORE	European PhotoReactor
FAO	Food and Agriculture Organization
FEP	propilè etilè flurionat
FTIR	Infra-roig amb transformada de Fourier
GC	Cromatografia de gasos GCMS, GC-MS Cromatografia de gasos associada a espectrometria de masses
GC-PID	Cromatografia de gasos amb detector de fotoionització
H	Constant d' Henry
HFC	Hidrofluorocarbonats

HPLC	Cromatografia líquida d'alta resolució
IR	Infra-roig
kow	Coefficient de partició octanol-aigua
LCMS, LC-MS	Cromatografia líquida d'alta resolució associada a espectrometria de masses
MAPA	Ministeri d'agricultura, pesca i alimentació
MS/MS	Espectrometria de masses en tàndem
MSFTA	N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida
NN-DIPA	N,N-diisopropilanilina
N-MAC N-	metiliacetanilida
NMHC	Hidrocarburs no metànics
OCT	Octà
OMS	Organització Mundial de la Salut
PAN	Peroxiacetil nitrats
PBFHA	O-2,3,4,5,6-(pentafluorobenzil) hidroxilamina
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TMB	1,3,5-Trimetilbenzè
TOL	Toluè
UE	Unió Europea
UV	Ultra violeta
VOC	Composts orgànics volàtils
Vp	Pressió de vapor

I.-INTRODUCCIÓ GENERAL

1 Objectiu del treball

L'objectiu d'aquest treball és realitzar estudis en condicions semblants a les mediambientals, de la degradació atmosfèrica d'un grup de plaguicides seleccionats, per a obtenir els valors de les constants de reacció amb els radicals OH, l'O₃ i de fotòlisi. Per altra banda, també es pretén proposar mecanismes de reacció per als principals processos i identificar, quan siga possible amb les tècniques i metodologies disponibles, els principals productes de les reaccions. Aquesta informació augmentarà el coneixement sobre el comportament atmosfèric dels plaguicides.

Dintre de la mateixa investigació, es mostraran els resultats obtinguts en les campanyes de mesura de plaguicides en camp que es van dur a terme durant els anys 2008 i 2009 que van proporcionar informació sobre la presència i el comportament dels plaguicides seleccionats en quatre àrees de la Comunitat Valenciana. Es mostraran, a més a més, els resultats de les campanyes realitzades durant 2011 en la conca del riu Túria.

Amb tota la informació obtinguda, tant la procedent dels estudis en cambra d'alguns plaguicides com dels estudis de camp, s'obtidran conclusions relacionades amb el comportament atmosfèric dels plaguicides.

Els estudis realitzats s'han fet gràcies al finançament aconseguit amb els projectes:

- ECOPEST, del Ministeri de Ciència i Innovació CGL2007-65223/CLI
- DEPESVAL, de la Conselleria de Medi Ambient GV/2007/257
- IMPESTAT, del Ministeri de Ciència i Tecnologia CGL2010-18474/CLI
- IMPLACAVELES, del Ministeri de Ciència i Innovació CGL2013-49093-C2-1-R.

2 INTRODUCCIÓ: ELS PLAGUICIDES AL MEDI AMBIENT

2.1 Introducció

Segons la *Food and Agriculture Organization* (FAO), plaguicida és la substància o mescla de substàncies, destinada a preveure, destruir o controlar plagues, incloent els vectors d'enfermetat humana o animal; les espècies no desitjades de plantes i animals que produexien danys duraders o altres que interfereixen en la producció, processament, enmagatzement, transport i comercialització d'aliments; els articles agrícoles de consum, la fusta i els seus productes, el menjar dels animals o els productes que els poden ser administrats per al control d'insectes, aràcnids o altres plagues corporals ((FAO) 2010). El llistat de components actius permesos és extensa (Ministerio de agricultura 2014), amb ells es poden formular una enorme quantitat de productes on es mesclen entre ells en diferents proporcions i amb excipients o diluents (per a una millor actuació).

Els plaguicides han vingut emprant-se des dels inicis de l'agricultura (Stephenson i Solomon 1993), (Zhang et al 2011), com es mostra a la Taula 2-1.

Taula 2-1: Evolució en el temps del desenvolupament dels plaguicides

Període	Tipus	Característiques
Abans de 1800	Plaguicides naturals (sofre en l'Antiga Grècia)	Aprofiten les qualitats inherents de productes naturals
1800-1945	Plaguicides sintètics orgànics i inorgànics (olis derivats del petroli, naftalè...)	Poca especificitat i toxicitat elevada, tant per a l'usuari com per a altres organismes diferents de l'objectiu
1945-1955	Compostos orgànics clorats sintètics (DDT, lindà...)	Bona selectivitat tant en agricultura com en salut pública, nocius mediambientalment i persistents
1945-1970	Compostos orgànics sintètics inhibidors de la colinesterasa, compostos organofosforats i carbamats	Persistència menor així com una toxicitat més reduïda que els anteriors
1945 fins ara	Compostos de la família dels piretroids, plaguicides biològics i imitacions d'hormones	Persistència variable, cost econòmic elevat i manca de selectivitat en alguns casos
1970-1985	Compostos derivats de la ingenieria genètica i plantes manipulades genèticament	Possibles problemes amb mutacions i canvi de l'ecologia, productes registrats i d'alt cost econòmic
1985-actualitat		

Actualment, els plaguicides són dels compostos químics més utilitzats al món, sobretot al desenvolupat ((FAO) 2010). Els plaguicides sintètics van sorgir entre 1930 i 1940, al buscar armes químiques que es van provar en insectes. Els primers plaguicides es van utilitzar durant la segona Guerra Mundial, com a protecció dels soldats nord-americans contra enfermetats transmeses pels insectes. Amb el temps s'han anat buscant plaguicides més efectius i selectius i alhora, menys tòxics per a les persones.

La classificació dels plaguicides pot fer-se de diferents maneres:

- Segons el tipus d'organisme que es desitja controlar: insecticides, fungicides, herbicides, avicides....
- Segons el grup químic del principi actiu: compostos organofosforats, anilines, compostos organoclorats, tiocarbamats, carbamats, triazines....
- Segons la seua persistència al medi ambient: permanent, persistents, poc persistents, no persistents.
- Segons la seua toxicitat aguda ((OMS) 1993): entenen com toxicitat aguda la capacitat del plaguicida per a produir un dany agut a la salut

en un temps relativament curt. Es mesura en termes de Dosis letal mitja (DL50), que és la dosi necessària per matar el 50% de la població de prova (solen ser rates) i s'expressa en mg/kg de pes del cos de l'animal. Segons aquesta classificació els plaguicides poden ser extremadament perillosos (classe IA), altament perillosos (classe IB), moderadament perillosos (classe II) o lleugerament perillosos (classe III).

En aquest treball, les definicions es van a basar en el tipus de plaga que controlen. D'aquesta manera, dins del terme *plaguicida*, podem diferenciar quatre grans grups:

- Herbicides: són els compostos que s'utilitzen per a preveure o evitar el creixement de plantes o herbes no desitjades. Controlen o maten les plantes a través de gran varietat de mecanismes, incloent processos d'inhibició biològica com la fotosíntesi, la divisió cel·lular, etc; interferència amb la síntesi de pigments, proteïnes o ADN entre altres.
- Fungicides: són els compostos que eliminen o inhibeixen el creixement dels fongs. Habitualment actuen com a inhibidors metabòlics.
- Insecticides: són aquells compostos que controlen la infecció deguda a insectes. Actuen tant com a verins físics, protoplasmàtics o estomacals, com a inhibidors metabòlics o neurotoxines, entre altres.
- Rodenticida: per a controlar els roedors.

Aquesta classificació pot, al seu temps, subdividir-se tenint en compte les característiques dels principis actius, tal com es mostra a la Figura 2-1.

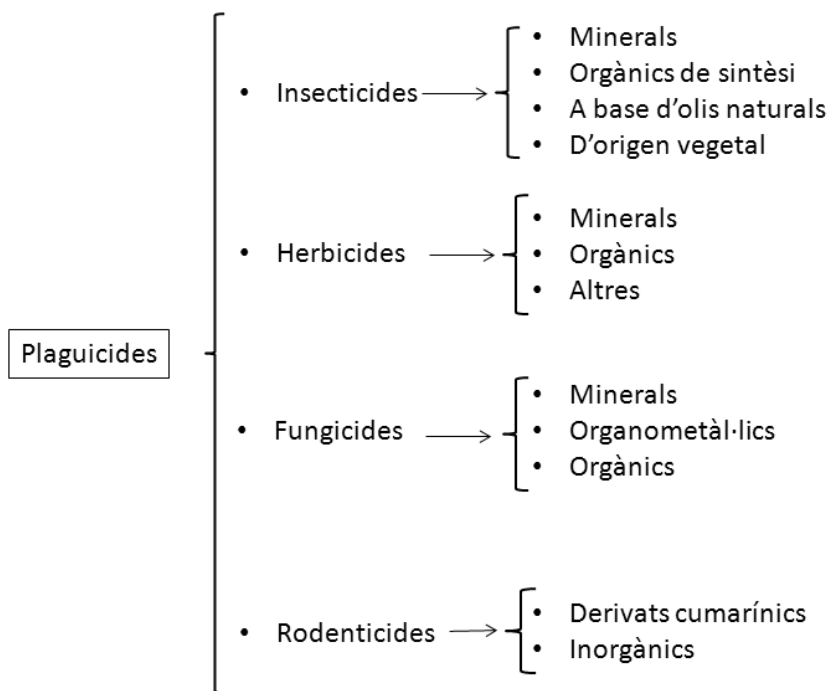


Figura 2-1: Classificació dels plaguicides en funció de l'espècie contra la que lluiten.

Considerant la seua activitat contra les plagues:

- Herbicides: són un grup de composts químics que inhibeixen o interrompen el normal creixement i desenvolupament de la planta.

Els herbicides maten les plantes de diferents maneres, de cara a ser efectiu, és important que estiga en contacte i siga absorbit per la mala herba que interessa eliminar, que arribe al punt on actuarà en la mala herba i que s'acumule en aquesta en concentració suficient per a matar a la planta.

Els herbicides es poden classificar de diferents maneres: per la seua selectivitat (no selectiu, control de gespa, etc), pel temps d'aplicació (pre-

emergent, post-emergent...) per la traslocació en la planta (de contacte o sistèmic) i pel mecanisme d'actuació.

- Fungicides: la majoria dels fungicides emprats en l'actualitat tenen un mode d'acció específic, reduint d'aquesta manera el seu impacte en el medi ambient i en els éssers vius. No obstant, degut al seu mode d'acció específic, tenen un rang d'activitat prou estret sent, cada tipus de fungicida, específic contra un grup de fongs determinats. Per tant és de particular importància diagnosticar bé la malaltia del conreu per a poder aplicar el fungicida adequat. Per altra banda, els grups de fongs tractats amb aquests fungicides de mode d'acció específic poden presentar resistència amb més probabilitat que els fungicides amb modes d'acció no-específics (McGrath 2005)
- Insecticides: aquests composts maten els insectes, de manera general, per inhibició d'enzims, també poden alterar alguna de les etapes de creixement de l'insecte impedit el seu total desenvolupament (per exemple eliminant les larves, els ous etc).

Els insecticides es poden classificar com:

- a) sistèmics si l'insecticida és inicialment absorbit per la sàvia de la planta i després arriba a l'insecte objectiu alterant el seu metabolisme o desenvolupament. Presenten l'avantatge de que són prou específics i no afecten a altres organismes, ara bé, si s'utilitzen amb molta freqüència poden desenvolupar resistència i no ser efectiu contra la plaga en qüestió. Es recomanen per a insectes xucladors.
- b) De contacte: l'insecticida mata a l'insecte quan aquest entre en contacte directe amb el primer. Són molt útils per a insectes rosegadors.
- c) Insecticides específics: són els que controlen una o un grup molt reduït de plagues.

Els plaguicides s'han emprat en àrees molt diverses a les quals era, i és, necessari tenir un control de les plagues bé per la seua repercussió en la producció agrícola o industrial, bé en la salut humana. A la Taula 2-2 estan resumides les principals àrees i els usos més freqüents que es poden donar als plaguicides (Ramírez i Lacasaña 2001):

Taula 2-2: Àrees d'utilització més comuns de plaguicides, amb els principals usos donats.

Àrea on s'empra	Usos donats
Manteniment d'àrees d'esbarjo i zones verdes	Control de plagues i tractament a parcs, jardins, autopistes, aeroports, pistes esportives, etc.
Cura dels magatzems d'aigua	Control de les plagues en dipòsits o grans reserves d'aigua naturals i/o artificials, piscines, canals, etc.
Agricultura	Control de plagues als cultius i collites durant totes les etapes de producció
Cura d'animals (de granja i domèstics)	Desinfecció dels animals de granja i els domèstics
Salut Pública	Control d'enfermetats transmeses per diferents plagues (malària, pesta, leishmaniosi, etc...)
Domèstica	En productes cosmètics per a evitar fongs (xampú, sabons), en repel·lents d'insectes i en diversos desinfectats d'ús domèstic
Industrial	Fabricació de diferents béns de consum (neveres, equips elèctrics), pintures, resines, derivats del paper, preservació d'aliments frescs, etc.
Tractament d'estructures	Manteniment dels edificis públics i privats com tendes, hospitals, escoles, restaurants etc. També en manteniment de mitjans de transport (trens, avions...)

D'entre totes les àrees, és l'agricultura la que consumeix més quantitat de plaguicides amb un 80%, aproximadament, de la producció total (Grube, et al. 2011). D'entre els distints tipus de plaguicides que es van vendre entre 2006 i 2007 al món -classificats segons la plaga contra la que actuen- aproximadament el 40% van ser herbicides, el 28% insecticides, el 23% fungicides i el 9% restant altre tipus de plaguicides.

La implantació de sistemes d'agricultura intensiva, econòmicament més rendibles que els sistemes tradicionals, junt amb la creixent influència de l'agricultura com a motor econòmic en alguns països, poden considerar-se com alguna de les causes d'aquest increment en l'ús dels plaguicides. Per altre costat, aquest increment en la producció agrícola és, en certa mesura, necessari per a tractar d'alimentar a la creixent població mundial.

Tanmateix, aquest ús intensiu implica també inconvenients: un augment significatiu de la contaminació deguda als plaguicides, no sols a les àrees properes a zones d'aplicació, sinó també en àrees allunyades; intoxicacions i problemes de salut, ja que molts plaguicides són composts altament tòxics per als éssers humans i el medi ambient; acumulació dels principis actius o dels seus metabòlits (substàncies tòxiques al cap i a la fi) als éssers vius o el seu entorn ja que poden arribar a l'atmosfera, el sòl o l'aigua...

Per altra banda, en el simposi internacional sobre seguretat en les estratègies de gestió d'aliments i productes agrícoles, que es va celebrar a Hangzhou en 2008 (Zhang et al 2011) es va destacar que els principals temes de preocupació relacionats amb la producció i l'ús de plaguicides eren:

- a) El fet que alguns països encara produeixen –i utilitzen- plaguicides molt tòxics
- b) La legislació relativa a plaguicides varia d'un país a un altre, malgrat que en Europa i els Estats Units s'ha tractat d'arribar a un consens,

tant en el que respecta a la producció com als residus dels plaguicides en els productes vegetals.

- c) La sobreutilització de plaguicides en alguns conreus, com poden ser l'arròs, el cotó o els vegetals.
- d) Hi ha problemes de regulació de la producció de plaguicides en alguns països, el que fa que la qualitat dels mateixos no siga l'adequada.

En el que respecta a la presència de residus de plaguicides en productes vegetals, des de 2008 la legislació dels 28 països inclosos en la Unió Europea, s'ha substituït pel Reglament Comunitari 396/2005 (2005), el que suposa un pas endavant de cara a uniformitzar criteris i valors límit entre els diferents països.

Pel que fa a la legislació relacionada amb els plaguicides, la primera Directiva va ser establerta en 1976 (Directiva 76/895/CEE, (U. Europea 1976) amb la finalitat de protegir els consumidors a l'establir un límits màxims de residus als aliments. Posteriorment, aquesta va ser completada amb altres Directives, totes elles substituïdes pel Reglament 396/2005 (U. Europea 2005). Amb anterioritat, cada país membre de la Unió Europea aplicava els seus límits màxims de contingut de plaguicides. Hi havia límits establerts segons els diferents tipus de productes: cereals (Directiva 86/362/CEE, (U. Europea 1986)), fruites i hortalisses (Directiva 76/895/CEE, (U. Europea 1976), productes d'origen animal (Directiva 86/363/CEE, (U. Europea 1986)) i productes d'origen vegetal (90/642/CEE, (U. Europea 1990)). Amb aquest Reglament s'estableix un límit comú a nivell europeu per a tots els tipus de plaguicides sense diferenciar entre categories d'aliments.

L'ús de plaguicides a la Unió Europea (UE) està, actualment, regulat pel Reglament EC 1107/2009 (U. Europea 2009) i la Directiva 91/414/CEE (U. Europea 1991) relacionades amb l'autorització de substàncies actives, la Directiva 2009/128/CEE (U. Europea 2009) per a l'ús sostenible dels

plaguicides, i el Reglament 396/2005 (U. Europea 2005) per als residus màxims en tot tipus d'aliments i les Directives 2000/60/CEE (U. Europea 2000); 2006/118/CEE (U. Europea 2006) i 2008/105/CEE (U. Europea, Directiva 2008/105/CEE 2008) per als nivells de plaguicides en aigua. Per altra banda, el Reglament EC 1185/2009 (U. Europea 2009) estableix normes per a la recollida d'informació relacionada amb els volums anuals de plaguicides que hi ha al mercat i els volums anuals que cada estat membre de la UE ha utilitzat. La Directiva 2009/128/CEE (U. Europea 2009) per a l'ús sostenible dels plaguicides està orientada a reduir els riscos ambientals i sanitaris, al temps que es manté la productivitat dels cultius i es milloren tant el control de la utilització com la distribució d'aquests productes.

L'aplicació de la Directiva 91/414/CEE (U. Europea 1991) va suposar un gran canvi per als països membres, ja que van deixar de ser ells qui concedien les autoritzacions per als plaguicides i va passar a ser la UE. A més a més, es va establir un termini –inicialment de 10 anys que després va ser allargat fins 2009- en el que es van revisar les autoritzacions de les 955 matèries actives (en 1991) i que estaven emprant-se a la UE. Amb aquest procés de revisió, molt exigent, s'han eliminat el 75% de les substàncies actives a 1991 (Girona 2008). Tenint en compte que les exigències de la Directiva són molt rigoroses, a data de 2010 es poden trobar un terç de les matèries actives comparant amb 1991. Finalment, amb data de 2009 s'ha promulgat el Reglament 1107/2009 que fa referència a la comercialització de productes fitosanitaris i que ha substituït a la Directiva 91/414/CEE a partir de juny de 2011, reduïnt encara més la quantitat de matèries.

Pel que fa a la comercialització i utilització de productes fitosanitaris, la Unió Europea ha modificat el marc legislatiu per a tenir en compte l'estrategia per a l'ús sostenible de plaguicides (Directiva 2009/128/CEE) i les pautes establertes en el VI Programa Comunitari d'Acció Mediambiental. Amb el Reglament (CE) n.º 1107/2009 (2009), del Parlament Europeu i del Consell,

de 21 d'octubre de 2009, que fa referència a la comercialització de productes fitosanitaris, es deroguen les Directives 79/117/CEE (U. Europea 1979) i 91/414/CEE. Al mateix temps, amb la Directiva 2009/128/CE (2009) s'estableix un marc d'actuació comunitària per a aconseguir un us sostenible dels plaguicides.

Derivat de l'ús intensiu dels plaguicides, es pot produir la contaminació del medi ambient, afectant els distints compartiments mediambientals: el sòl, l'aigua, i també l'atmosfera. Aquesta contaminació es produeix perquè a l'aplicar un plaguicida en un cultiu, part de la dosi pot entrar en algun dels compartiments de l'entorn: el sòl, les aigües superficials i les subterrànies, la planta objectiu i/o també l'atmosfera (Bedos et al 2002). A mode d'esquema resum, a la Figura 2-2 es mostren els processos que poden patir els plaguicides, a nivell general-desplaçaments, transformacions, etc-, des del moment de la seua aplicació.



Figura 2-2: Representació esquemàtica dels processos que poden patir els plaguicides en el medi ambient.

En aquest sentit, s'han fet nombrosos estudis en els quals s'han detectat diferents proporcions de plaguicides emeses als diversos compartiments mediambientals (Barbash 2007) (Majewski i Capel 1995) (Unsworth, et al. 1999) (Mackay 1997). Per exemple, en estudis realitzats majoritàriament prop

de zones de cultiu, les pèrdues de plaguicides respecte de les dosis inicials aplicades estigueren per baix del 3% o al voltant del 5% en les aigües subterrànies (Barbash 2007). Altres treballs mostren que les pèrdues de plaguicides que es produeixen per difusió durant l'aplicació –també anomenat *spray drift* en anglès- o per erosió pel vent poden oscil·lar entre un 0.2% fins al 90% depenent del compost i d'altres factors que es mencionaran més endavant (Ferrari et al 2003), (Ferrari, et al. 2005), (Miller i Stoughton 2000).

Per altra banda, la persistència d'un plaguicida en un compartiment mediambiental concret, depèn d'una gran varietat de factors com poden ser les seues propietats físico-químiques, factors biològics o les característiques del compartiment en el que es troba (tipus de sòl, temperatura, humitat etc). Segons menciona Barbash en (Barbash 2007), la persistència dels plaguicides és menor en l'atmosfera, seguida per les aigües superficials i el sòl, sent el compartiment on més persistència hi ha en els sediments aquàtics. Les possibles causes d'aquesta pauta es troben en que:

- I. Les reaccions químiques en medis aquosos són, generalment, més lentes que en l'aire.
- II. Quan els plaguicides es troben als sediments aquàtics o als sòls estan menys exposats a la llum solar que quan estan a l'atmosfera o en les aigües superficials. Açò fa que els últims siguin més susceptibles de patir reaccions fotoquímiques que els primers.
- III. Per últim, els plaguicides retinguts als sediments aquàtics o als sòls són, en termes generals, menys accessibles per als bioorganismes i per tant, sofreixen menys biotransformacions que aquells plaguicides que estan "lliures" a la fase aquosa.

El moviment dels plaguicides en els diferents compartiments de l'entorn va a variar en funció de gran nombre de factors, entre els que destaquen no sols la

seua persistència en un medi determinat, sinó també les velocitat d'advecció en l'aigua i en les masses d'aire o el moviment de la biota en el qual aquest compost tendeix a bioacumular-se. No obstant, donada la diversitat d'estructures químiques que poden presentar els plaguicides, les afinitats per un o altre medi són, conseqüentment, molt variades. Són nombrosos els estudis realitzats sobre la durabilitat en sòls dels plaguicides persistents del tipus dels organoclorats, també hi ha estudis de com aquests composts retinguts als sòls poden passar a l'atmosfera –i per extensió a l'aire que respirem, (Chakraborty, et al. 2010) entre les més recents. Altres plaguicides, més volàtils, com algunes triazines (per exemple l'atrazina) tendeixen a passar a l'atmosfera. No obstant, més endavant s'aprofundirà en l'estudi dels plaguicides en l'atmosfera, ja que és un dels objectius principals d'aquest treball d'investigació.

3 L'ATMOSFERA I ELS COMPOSTOS QUÍMICS

Per poder entendre el comportament dels plaguicides a l'atmosfera, objectiu fonamental per a aquest treball, cal començar descrivint què s'enten per atmosfera, quines són les seues característiques principals etc..., ja que són paràmetres importants per interpretar les dades obtingudes.

3.1 Estructura i composició

L'atmosfera és un sistema dinàmic complex que es troba en equilibri estacional amb el buit de l'espai exterior, les forces centrípeta i centrífuga de la Terra i l'energia provenint del sol.

Tenint en compte el perfil de temperatures, l'atmosfera terrestre pot dividir-se en diferents regions (veure Figura 3-1). Des de la superfície de la Terra, la primera capa es coneix com troposfera, després es troba l'estratosfera, la mesosfera i per últim la termosfera. Aquestes regions es troben a diferents altituds segons la latitud i l'estació de l'any. Mentre que la troposfera i la mesosfera tenen gradients negatius de temperatura, l'estratosfera i la termosfera (l'última capa) mostren un increment de la temperatura amb l'altura (Finlayson-Pitts i Pitts 1999).

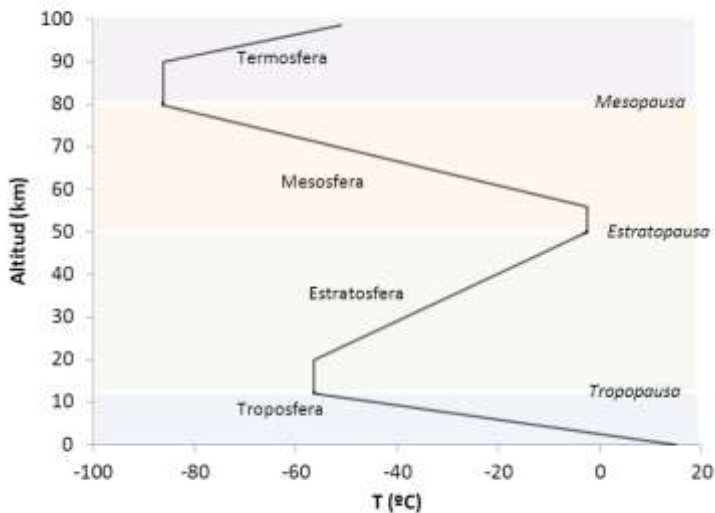


Figura 3-1: Variació típica de temperatura amb altitud a latituds mitges, font: (Finlayson-Pitts i Pitts 1999)

La troposfera connecta la biosfera amb l'estratosfera i està molt interrelacionada amb els processos químics que es produeixen en ambdues.

En aquest sentit, es defineix la capa límit planetària o capa límit (PBL, de les seues sigles en anglès: *planetary boundary layer*) com la capa de l'atmosfera que interacciona directament amb la superfície terrestre. És a dir, aquesta capa està influenciada per la superfície de la Terra, és una capa en la que es poden produir brusques variacions en propietats tals com la velocitat del vent o la temperatura. En general es considera que aquesta capa implica una escala temporal que varia entre els segons i al voltant d'una hora. En termes d'altitud, es considera que arriba des de la superfície fins als 2000 m d'altitud. A l'estar influïda per la superfície i els processos que allí ocorren, la seua estructura i el seu gruix, canvien al llarg del dia i és diferent durant el dia i durant la nit.

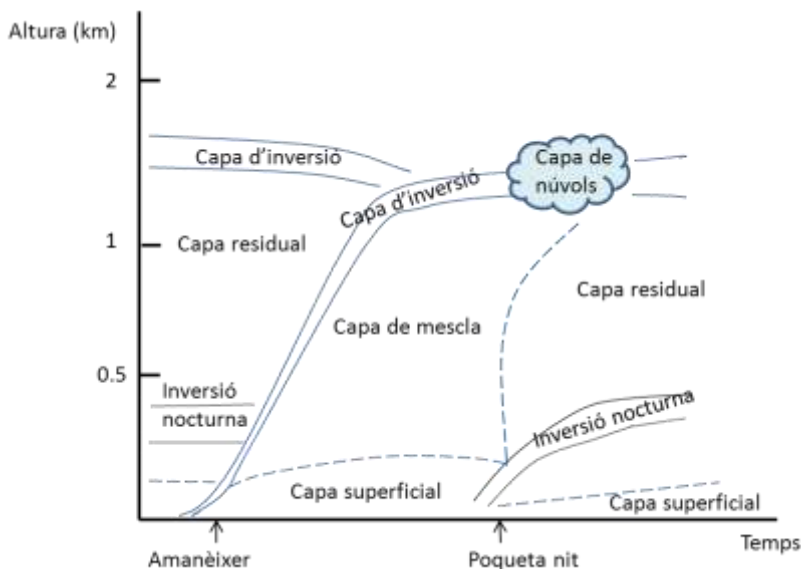


Figura 3-2: Evolució de la Capa límit terrestre (modificat de (Wyngaard 1992))

De fet, la variació diürna de temperatura de l'aire prop del sol és una característica de la baixa troposfera o capa límit (Stull 1989) i presenta un espesor variable. La capa límit es compon, principalment, de tres components: la capa superficial, la capa residual i la capa nocturna (Figura 3-2). En aquesta capa, el règim turbulent domina els moviments de l'aire i la variació en la radiació solar regula el cicle diari. Aquesta variació diürna que depèn de la quantitat de radiació que reb la superfície terrestre i del repartiment que es fa d'aquesta energia, produeix la variació en l'espesor de la capa límit.

A poqueta nit, quan el sol se'n va, la superfície terrestre ja no rep radiació solar però sí l'emet. D'aquesta manera, les capes baixes de l'atmosfera es van refredant més ràpid que l'aire de les capes més altes. A mesura que augmenta

l'altura aquesta inversió va desaparèixer donant pas a la capa residual amb una estratificació neutra resultat de la mescla per convecció del dia anterior.

Resumint, durant el dia, quan la radiació solar que arriba a la superfície terrestre és intensa, es desenvolupa una convecció tèrmica. Aquesta turbulència tèrmica tendeix a fer desaparèixer els gradients de calor, humitat etc i es crea una capa de mescla. L'evolució de la capa límit durant el dia evoluciona en diferents etapes. Les primeres hores del matí, es produeix la destrucció de la inversió radiativa nocturna i s'inicia la formació d'una capa de mescla. A les hores centrals del dia es forma una capa de mescla de gran espessor sovint limitada per inversions tèrmiques en altura. Per la vesprada, al baixar la intensitat solar i produir-se un desequilibri tèrmic va disminuint la inestabilitat anterior. Ja de nit, es va formant una nova inversió tèrmica radiativa que va intensificant-se durant la nit.

Per altra part, la capa més fina i propera a la superfície terrestre és l'anomenada capa superficial atmosfèrica i es defineix com la capa en la que els fluxes turbulents varien menys del 10% del valor que tenen en la superfície terrestre. A l'estar en contacte amb la superfície, és una capa amb una gran influència sobre la totalitat de la capa límit atmosfèrica.

Els processos turbulents que es produeixen en la capa límit són de caràcter difusiu i dissipatiu. Aquesta difusivitat és la que facilita la mescla de les emissions que es produeixen en les capes baixes. És la capa límit la que rep pràcticament tots els contaminants emesos per l'ésser humà i és el seu comportament el que determinarà si aquests compostos continuaran acumulant-se, si es dispersaran, si passaran a l'atmosfera lliure –part de la troposfera que queda per damunt de la capa límit- o si tornaran a depositar-se en la superfície terrestre. Les emissions antropogèniques d'òxids de nitrogen i hidrocarburs que produeixen els vehicles i les indústries als processos de combustió són actors principals en els reaccions fotoquímiques troposfèriques, que afecten de manera directa el medi ambient en el que vivim.

L'atmosfera és, per una part, un motor tèrmic que reb del sol energia. D'aquesta, només un 69% és retinguda pel sistema atmosfera-terra, i el 31% que queda es reflectit cap a l'espai exterior. Aquest 69% es distribueix de manera no homogènia: un 24% es retingut per l'atmosfera i el 45% restant és retingut per la terra. De qualsevol manera, la quantitat d'energia absorbida per la superfície terrestre no es produeix de la mateixa manera a tots els punts, variant de manera important segons el tipus de superfície (mar respecte sòl), l'altitud i latitud etc. Aquesta distribució heterogènia d'energia és la causant dels moviments d'aire en l'atmosfera. Ara bé, l'atmosfera també pot considerar-se com un filtre físic que protegeix als éssers vius de la radiació d'alta energia (raigs X i UV), un filtre mecànic que impedeix que els meteorits arriben a la superfície i també un hivernacle que protegeix la superfície del fred de l'espai exterior. Per últim, l'aspecte més important de cara a aquest treball d'investigació, l'atmosfera pot considerar-se un reactor físico-químic on els compostos químics, incloent l'aigua, canvien d'estat i reaccionen tant per acció de la llum solar com per reacció entre ells. D'aquesta manera es produeixen mesclades de substàncies de natura diferent, que segons en quina capa es troben poden jugar un paper diferent en fenòmens tals com l'excés de contaminació, la pluja àcida, el forat en la capa d'ozó estratosfèric o l'excés d'ozó en la superfície terrestre.

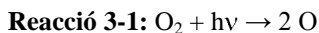
Considerant la composició química de l'atmosfera, aquesta ha canviat gradualment al llarg de milions d'anys. Actualment, el 99.95% del volum atmosfèric està format per oxigen, nitrogen i argó. La resta de constituents estan presents en concentracions de parts per milió (en volum), exceptuant el vapor d'aigua. Entre els gasos es troben el diòxid de carboni (CO_2), el neó (Ne), l'heli (He), el metà (CH_4), el monòxid de carboni (CO) i l'ozó (O_3), entre els més importants (Seinfeld 1986). La majoria d'aquests gasos es troben en concentracions pràcticament constants fins a 80 km de la superfície terrestre, aproximadament. No obstant, alguns d'ells presenten variacions en les seues concentracions significatives no només amb l'alçada sinó també en

el temps. A aquest grup de gasos se'ls coneix també amb el nom de “gasos variables” i entre ells es troben el vapor d'aigua, el CO₂, l'O₃ estratosfèric i els aerosols –que estrictament parlant no són gasos però s'inclouen ací perquè les seues variacions en concentració afecten de manera important les característiques físico-químiques de l'atmosfera. L'origen de l'anomenat “canvi climàtic” es troba en les variacions tan significatives que ha hagut en les concentracions d'aquests gasos durant els últims temps, degut a l'acció directa o indirecta, de l'home.

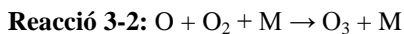
La major part de les espècies que es poden trobar a la troposfera són eliminades abans d'arribar a l'estratosfera –mitjançant diversos mecanismes que poden ser físics o químics. D'aquesta manera, tan sols els composts molt volàtils arriben a aquesta part de l'atmosfera.

A l'estratosfera es troba el 90% de l'ozó atmosfèric, així que és la química d'aquest compost la que domina la regió en qüestió. Entre els 15 i els 35 km es concentra la major part de l'ozó formant el que és coneix com la capa d'ozó. Aquesta capa protegeix la superfície terrestre de les radiacions UV del Sol amb $\lambda < 290$ nm, deixant les $\lambda \geq 290$ nm disponibles per a produir reaccions fotoquímiques a la troposfera. La destrucció d'aquesta capa d'ozó estratosfèric duu com a conseqüència l'arribada a la superfície terrestre de radiacions UV nocives per als éssers vius i, indirectament, augmentant la temperatura en la superfície terrestre.

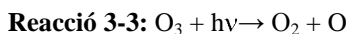
A les capes altes de l'atmosfera els fotons d'alta energia dissocien les molècules d'oxigen en oxigen atòmic



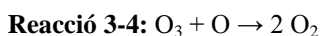
En capes inferiors, entre 40 km i 15 km, es produeix la reacció de formació de l'ozó:



Malgrat que la concentració d'O₃ a l'estratosfera és baixa, es tracta d'un dels constituents més importants de l'atmosfera, ja que protegeix la superfície terrestre de la radiació UV i, al mateix temps, és una reserva d'energia. Ara bé, l'O₃ absorbeix dèbilment en la regió del visible donant lloc a:



També es pot produir la destrucció d'O₃ mitjançant reacció amb àtoms d'oxigen:



La combinació de les Reacció 3-1 fins a Reacció 3-4 és el que es coneix com cicle de Chapman, que va ser proposat en 1930 com una explicació teòrica per a la destrucció de la capa d'ozó estratosfèric.

Per altre costat, concentracions relativament baixes d'ozó a nivell de la superfície terrestre són essencials per a la producció del principal agent oxidant de l'atmosfera: el radical OH, com es detallarà més endavant.

Generalment, els processos atmosfèrics que determinen la meteorologia i la dispersió atmosfèrica dels contaminants es classifiquen segons la seua escala temporal o espacial característica. Una de les classificacions més emprades és la d'Orlanski (Orlanski 1975):

- Macroescala: escala espacial característica superior als 1000 km. El flux atmosfèric es troba, fonamentalment, associat a les diferències en l'homogeneïtat del balanç energètic superficial a gran escala.
- Mesoescala: escala espacial característica entre 1 i 1000 km. El flux atmosfèric, en aquest cas, es troba determinat per efectes hidrodinàmics –com poden ser canalitzacions, efectes de rugositat- i per diferències en l'homogeneïtat del balanç energètic superficial

principalment degudes a les variacions en l'ús del sòl, la vegetació, la disponibilitat d'aigua, etc.

- Microescala: escala espacial característica inferior a 1 km. El flux d'aire, en aquest cas, està determinat principalment per característiques superficials, del tipus: geometria dels edificis, orientació respecte de la direcció mitjana del vent etc.

3.2 Reaccions químiques a la troposfera

Un cop descrita l'atmosfera en termes generals, es va a centrar l'interés a aquella part de la mateixa on transcorren la majoria de les reaccions que són d'interés per al present treball: la troposfera.

Els compost químics emesos des de la superfície terrestre, sino tots una gran part, seran degradats a la troposfera degut a la radiació solar que hi arriba. Aquesta radiació, malgrat no ser la de major intensitat, és suficientment enèrgica com per a produir reaccions fotoquímiques, el que junt amb la presència de radicals i espècies oxidants fa que s'eliminen els composts emesos quasi en la seua totalitat.

La majoria de les reaccions químiques que es produeixen a la troposfera impliquen la presència d'espècies radicalàries. Aquestes espècies es produeixen, principalment, per reacció del raigs solars amb compostos presents a l'aire en concentracions menudes però importants en quant que participen en la generació d'aquests compostos tan importants. Entre aquests compostos minoritaris que poden generar radicals es troben el diòxid de nitrogen (NO_2), l' O_3 , el formaldehid (HCHO) o l'àcid nítrós (HONO). En concret, la química de la troposfera està determinada per les reaccions de l' O_3 i els radicals OH i NO_3 .

Pel que respecta als composts químics emesos a la troposfera, es poden classificar en dos grans grups:

- a) Composts procedents de fonts antropogèniques: són aquells que es produeixen degut a les activitats humanes, com la indústria, l'agricultura, la combustió dels vehicles, etc...
- b) Composts procedents de fonts biogèniques: són aquells que es produeixen de manera natural al medi ambient, com són les emissions dels arbres, oceans o volcans, per posar alguns exemples.

No obstant, part dels composts que poden incloure's a qualsevol de les dues categories, també poden produir-se com a resultat de les reaccions atmosfèriques fotoquímiques (Finlayson-Pitts i Pitts 1999).

La presència a l'atmosfera de determinats composts químics pot produir contaminació en la mateixa. En aquest cas, entenent com a contaminant aquella *substància present en una concentració superior a la natural com a conseqüència de l'activitat humana amb un efecte perjudicial sobre el medi ambient o sobre alguna cosa valuosa per a l'ambient* (Figueruelo 2004). Entre les diverses classificacions amb què es poden separar els contaminants, es troba la que els diferencia en funció de si han estat emesos directament o són producte d'alguna reacció:

Contaminants primaris: són aquells que són emesos directament a l'atmosfera per una font. La seua natura pot ser molt diversa i es poden classificar, al seu temps, de moltes i variades maneres (segons l'estat físic, perquè continguin un mateix element químic... etc).

Contaminants secundaris: són aquells que es produeixen com a resultat de les reaccions químiques o fotoquímiques que ocorren a l'atmosfera entre els contaminants primaris.

Tot i que els processos a través dels quals es poden eliminar els diferents contaminants de la troposfera són diversos, com per exemple reaccions químiques homogènies o heterogènies, deposició humida i seca, transport a

l'estratosfera, etc... En aquest sentit, aquest treball es va a centrar en les degradació en les que intervé la radiació solar.

3.2.1 Radiació solar i fotoquímica

La radiació solar es pot assimilar a la radiació emesa per un cos negre a una temperatura d'uns 5770 K. Aquest cos emet principalment en la regió espectral que va de l'ultraviolat pròxim fins a l'infra-roig. No obstant, com ja s'ha comentat anteriorment a l'apartat 3, la Terra no rep la totalitat d'aquesta radiació ja que alguns dels compostos que formen part de l'atmosfera l'absorbeixen fortament o la dispersen—com és el cas del CO_2 i l' O_3 . D'aquesta manera, la distribució espectral de la radiació solar que arriba a la superfície, es veu modificada. A la Figura 3-3 es mostra l'espectre solar que arriba a la superfície i el de la troposfera junt amb l'emissió d'un cos negre a 6000 K. Es detallen també les espècies responsables de l'absorció de la radiació en cada una de les regions espectrals.

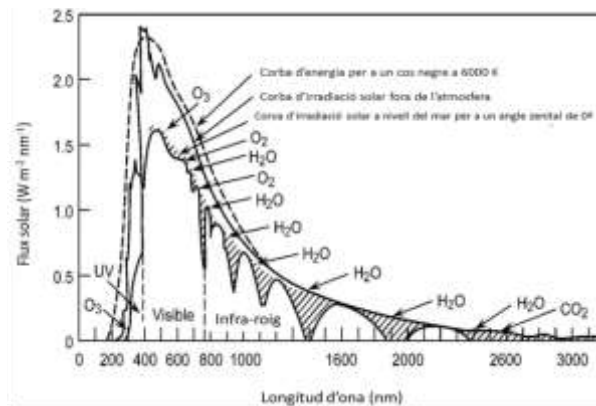


Figura 3-3: Fluxe solar a l'exterior de l'atmosfera i a nivell del mar. (font (Finlayson-Pitts i Pitts 1999)).

Degut a la presència d'aquestes espècies que absorbeixen la radiació solar, només la radiació amb longituds d'ona $\lambda > 290$ nm arriba a la troposfera i es

troba a l'abast per a produir reaccions fotoquímiques tals com les fotòlisis o les reaccions de foto-oxidació amb la intervenció dels radicals OH.

Quan la radiació solar travessa l'atmosfera terrestre, es modifiquen tant la seua intensitat com la distribució espectral degut a l'absorció i a la dispersió (*scattering*) que produeixen els gasos i les partícules . Per altra banda, el flux actínic és defineix com el flux radiatiu en un volum donat d'aire des de totes les direccions possibles. D'aquesta manera, el flux actínic real al que s'exposa un volum d'aire donat es veu afectat per l'angle zenital (depèn de l'hora del dia, la latitud i l'estació de l'any), per l'extensió de les reflexions superficials i per la presència de núvols. És aquest un paràmetre molt important a l'hora de calcular les constants de velocitat de fotòlisi ja que, es pot dir que és el flux solar de llum que hi ha disponible per a que la reacció de fotòlisi es produeixa (McNaught 2006).

És important tenir en compte que, com a resultat dels processos fotoquímics, es van a produir noves espècies químiques. Els processos es poden caracteritzar segons el tipus de reaccions químiques produïdes per la radiació:

- Fotodissociacions
- Redistribucions intramoleculares
- Fotoisomeritzacions
- Fotodimeritzacions
- Abstraccions d'àtom d'hidrogen
- Reaccions fotosensibles.

D'entre tots aquests tipus de reaccions, el més important en la química atmosfèrica és la fotodissociació (Finlayson-Pitts i Pitts 1999)

3.2.2 Principals reaccions d'interés fotoquímic

De cara a entrar en el desenvolupament de l'estudi, seguidament es van a descriure quines són les reaccions químiques amb especial rellevància en aquest treball.

3.2.2.1 Fotòlisi

Les anomenades fotòlisis són aquelles reaccions que es produeixen per acció de la llum. Són moltes les reaccions atmosfèriques que són iniciades per la fotodissociació de nombrosos gasos. La velocitat de fotodissociació d'una molècula A per absorció de llum, o fotòlisi, es pot descriure com un procés de primer ordre:



La constant de velocitat d'aquesta equació, k_p , queda:

Equació 3-2:
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_p [A]$$

Es considera que la fotodissociació és la conversió de la radiació solar en energia química per a activar i dissociar espècies químiques. Algunes espècies d'interès atmosfèric que fotolitzen són l'O₃, HCHO, NO₂ etc... Les fotòlisis d'aquestes –i d'altres- espècies són la principal font de radicals de la troposfera.

La velocitat de fotòlisi d'un compost és el producte esfèricament integrat del fluxe actínic, la secció eficaç d'absorció i el rendiment quàntic sobre totes les longituds d'ona. Les velocitats de fotòlisis k_p (min⁻¹), sovint també anomenades J , es poden representar mitjançant l'expressió teòrica:

Equació 3-3:
$$J_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma_i(\lambda)\Phi_i(\lambda)d\lambda$$

on $F(\lambda)$ és el flux actínic esfèricament integrat (fotons $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1} \text{nm}^{-1}$), $\sigma_i(\lambda)$ és la secció eficaç d'absorció per a la molècula que es va a foto-dissociar ($\text{cm}^2 \text{molècules}^{-1}$) (en anglés és coneguda com *cross-section*), $\Phi_i(\lambda)$ el rendiment quàntic *-quantum yield-* de la reacció de fotòlisi (molècules fotó⁻¹) i λ es la longitud d'ona (nm).

La secció eficaç d'absorció (o *cross-section*) és l'àrea efectiva d'una molècula que un fotó necessita travessar per a ser absorbit. Com més gran siga el seu valor, més senzill és foto-excitar la molècula. Per la seua banda, el rendiment quàntic o *quantum yield*, és la probabilitat de que un procés fotoquímic determinat es done.

Les seccions eficaces d'absorció i els rendiments quàntics són funcions de la longitud d'ona, i varien en funció de la temperatura i la pressió. Es tracta de magnituds úniques per a cada compost químic i cada reacció. Per altra part, el flux actínic és una magnitud radiomètrica que mesura la radiació espectral integrada per a tots els angles sòlids per unitat d'àrea. Aquest flux actínic varia amb l'hora del dia, la latitud, longitud i l'estació de l'any, per tant s'hauran de tenir en compte a l'hora de calcular la constant de velocitat de fotòlisi (Roselle, et al. 1999), (Finlayson-Pitts i Pitts 1999).

El rendiment quàntic $\Phi_i(\lambda)$, representa la fracció de molècules que són susceptibles de participar en processos fotoquímics, és a dir, la probabilitat de que es dissocie un compost després d'haver absorbit un fotó.

El flux actínic està afectat per una gran varietat de factors: l'ozó i l'absorció deguda a l'oxigen molecular, els aerosols i els núvols, l'època de l'any, la situació geogràfica, etc.

Existeixen diferents mètodes o aproximacions per a mesurar el flux actínic i les constants de fotòlisis. Per exemple es pot mesurar la velocitat de decaïment del NO₂ directament, o també es pot mesurar la intensitat de la llum i convertir-la a flux actínic. La mesura d'aquesta intensitat solar es fa emprant radiòmetres. Generalment, quan es desconeix el valor del rendiment quàntic s'assumeix que aquest és igual a la unitat, obtenint-se el valor màxim de la constant de velocitat de fotòlisi. En aquest cas, si s'ha mesurat la constant de fotòlisi experimentalment, es possible calcular un rendiment quàntic efectiu a partir de la relació entre la constant de fotòlisi experimental i la màxima obtinguda assumint que el rendiment quàntic és la unitat (Equació 3-3), a partir de l'Equació 3-4:

Equació 3-4:
$$\Phi_{\text{efect}} = \frac{J_{\text{exptal}}}{J_{\text{màx}}}$$

Aquest rendiment quàntic efectiu és, essencialment, una mitja ponderada dels rendiments quàntics en la regió de longituds d'ona on l'absorció del compost d'interès es superposa a la distribució espectral de la font de llum emprada.

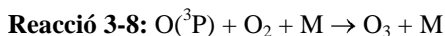
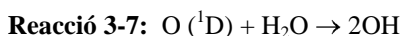
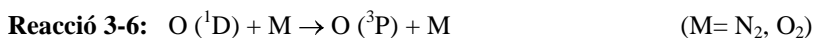
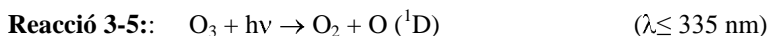
3.2.2.2 Reaccions amb radicals OH

Els radicals OH són una de les espècies més reactives que es poden trobar a l'atmosfera: reaccionen amb una gran quantitat de composts químics i controlen el temps de vida atmosfèric d'alguns composts. En certa mesura, es pot dir que actua com a “netejadore” de la troposfera, al promoure la transformació de contaminants primaris en composts que solen ser menys perjudicials i es poden eliminar per deposició seca o humida (Riedel i Lassey 2008), tot i que hi ha excepcions. Malgrat intervenir en infinitat de reaccions químiques a l'atmosfera, la seua concentració es manté en nivells apreciables, el que converteix a aquest radical en clau per entendre la complexa química atmosfèrica. A nivell general, la concentració mitja en la troposfera sol considerar-se de 2×10^6 radicals cm³ en 12 hores (Prinn, et al. 2001) tot i que

aquest valor varia en funció de l'època de l'any, l'hora del dia, la latitud i la longitud.

Les fonts de radicals OH són variades. En atmosferes netes, la formació de radicals OH es principalment deguda a la fotòlisi de l'ozó en presència de vapor d'aigua.

L'ozó present a la troposfera, en xicotetes concentracions, és suficient per a dur a terme una sèrie de reaccions que acaben amb la formació de radicals OH, a longituds d'ona menors de 335 nm (Atkinson et al 1997):



L'oxigen atòmic format en estat excitat es combina amb el vapor d'aigua formant els radicals OH.

Mesures experimentals de la concentració dels radicals OH han mostrat un perfil diürn que presenta el seu màxim –en un dia clar– al voltant del migdia. Mentre que la fotòlisi de l'ozó produeix radicals OH només durant el dia, també es pot donar el cas de la formació de radicals OH com a producte de la reacció entre els alquens i l'ozó. Procés aquest, que pot tindre lloc durant el dia i durant la nit (Atkinson, et al. 1999) Càlculs teòrics realitzats amb models confirmen aquest comportament junt amb la dependència de la latitud i de l'època de l'any en la concentració dels radicals OH (Collins, et al. 1997), (Lelieveld et al 2004) . Donada la necessitat de vapor d'aigua, la concentració de radicals OH disminueix a l'augmentar l'altitud degut a la menor humitat.

Les concentracions més altes de radicals OH es troben als tròpics, ja que allí la intensitat solar és màxima i també la humitat, com es mostra a la Figura 3-4 .

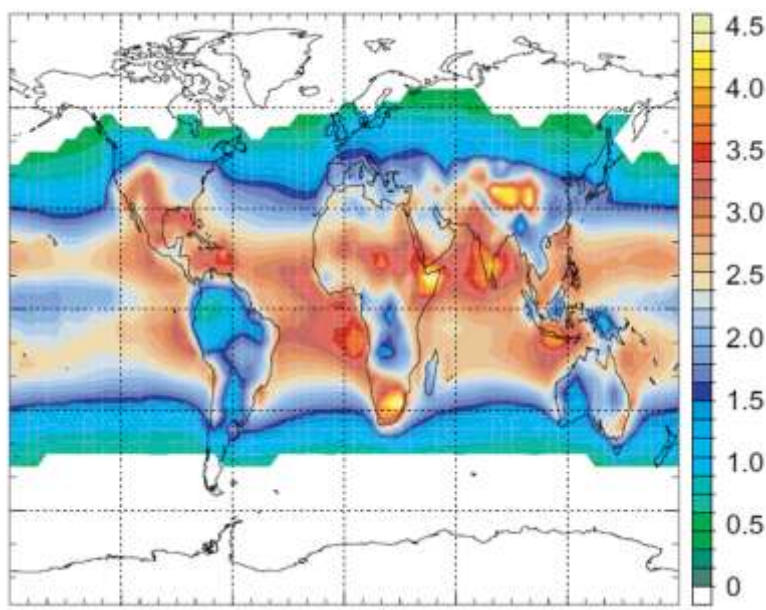
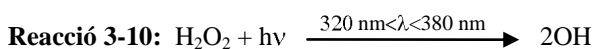
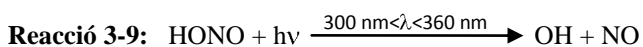


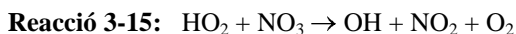
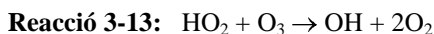
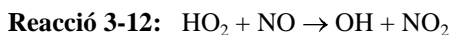
Figura 3-4: Concentració mitjana de radicals OH prop de la superfície terrestre. Les unitats estan donades en 10^6 radicals cm^{-3} . (Font: (Lelieveld et al 2004))

Per altra part, existeixen fonts addicionals de radicals OH sobretot en àrees contaminades o amb certa pol·lució, ja que els radicals OH poden generar-se també per la fotòlisi de l'àcid nítric (HONO), com es mostra a la Reacció 3-9, com ocorre a l'amanèixer. L'HONO és un producte que es forma en les reaccions heterogènies dels NO_x . A més, la fotòlisi del peròxid d'hidrogen (H_2O_2) també genera radicals OH, tal i com es mostra a la Reacció 3-10.



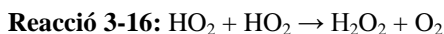
L'àcid nítrós s'acumula durant la nit, degut a la reacció heterogènia de NO_2 amb H_2O , i es foto-dissocia ràpidament al començar el dia.

Els radicals HO_2 , produïts per oxidació o fotòlisis de composts orgànics volàtils (en anglés VOCs –*volatile organic compounds*) junt amb la formació d'un radical RCO (on R representa una cadena carbonada), també poden donar lloc a radicals OH:

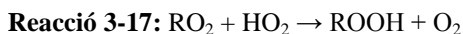


La reacció dels radicals HO_2 amb NO_3 és una font nocturna de radicals OH. Els radicals OH es reciclen en presència de NO_x al temps que es forma O_3 . Ara bé, al cas contrari, l' O_3 es destruït i les reaccions en cadena que duen a la formació de radicals OH es veuen frenades i parades. Per aquesta raó, es considera que l'abundància de NO_x és el factor limitant en la formació d' O_3 i el reciclat dels radicals OH.

Per altra banda, els radicals HO_2 poden recombinar-se per a produir peròxid d'hidrogen:

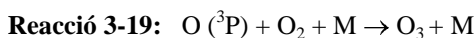
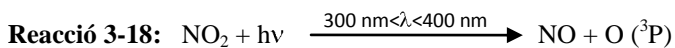


També pot reaccionar amb radicals peròxid orgànics (RO_2) i formar hidroperòxids orgànics (ROOH):

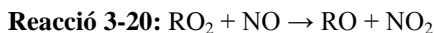


La formació de peròxids es pot considerar una reacció de finalització de cadena, sempre i quan la concentració de NO_x siga baixa (Monks 2004).

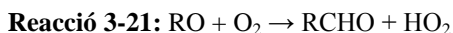
En cas de concentracions de NO_x elevades, en ambients més contaminats, les reaccions de formació de peròxids (Reacció 3-16 i Reacció 3-17) competixen amb la reacció d'oxidació de NO a NO_2 (Reacció 3-12). Posteriorment es produeix la fotòlisi de NO_2 i es forma O_3 :



Els radicals OH formats a la Reacció 3-12 poden continuar reaccionant formant més peroxi-radicals. De la mateixa manera que els radicals HO_2 , els radicals RO_2 poden oxidar NO a NO_2 :



Els radicals RO reaccionen ràpidament amb l'oxigen formant aldehids i radicals HO_2 :



Per altra banda, segons la concentració de NO_2 , els radicals OH poden reaccionar amb aquest per a formar àcid nítric:

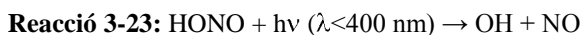


Aquesta reacció és un mecanisme de pèrdua tant per als radicals OH com per a NO_2 .

La química dels radicals a la troposfera, dominada pels radicals OH , controla la eliminació d'una gran quantitat de gasos traça ambientals.

En general, es sol considerar que la química diürna de la troposfera es produeix al voltant dels radicals OH. La seva concentració decau durant la nit i arriba a concentracions màximes a migdia, a l'equador i en estiu, quan la disponibilitat de vapor d'aigua i radiació són màximes.

Ara bé, hi ha altres fonts de producció de radicals HO_x a l'atmosfera, tals com la fotòlisi dels composts carbonílics, que duen a la formació de HO₂. En àrees contaminades, la fotòlisi de l'àcid nitrós (HONO) provenient dels vehicles o format a partir de reaccions heterogènies o en reaccions en fase gasosa, pot formar radicals OH:



A la capa límit, un camí de reacció important que duu a la formació directa de radicals HO_x és la reacció entre l'O₃ i els alquens. El rendiment d'aquesta reacció, en termes de formació de HO_x, varia entre 7-100%, segons siga l'estructura de l'alquè.

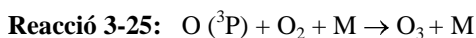
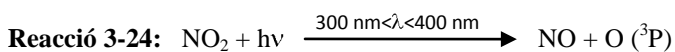
3.2.2.3 Reaccions amb ozó (O₃)

L'ozó té un paper molt important a la química troposfèrica, ja que és un compost altament reactiu i tòxic que pot danyar les plantes i l'aparell respiratori dels éssers humans. La seua concentració en la superfície terrestre ha d'estar controlada per a no superar uns valors límit establerts en la Llei 24/2007 (Llei 34/2007 2007) i al Real Decret 102/2011 (Real Decreto 102/2011 2011), a més a més, absorbeix el llum ultraviolat (UV) i infra-roig (IR), de manera que contribueix a l'anomenat "efecte hivernacle" i al smog fotoquímic. És un típic contaminant secundari, ja que es forma per reacció d'altres contaminants –emessos directament a l'atmosfera, els contaminants primaris– amb els constituents de l'atmosfera i la radiació solar.

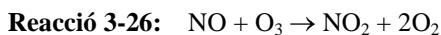
Per altra banda, proporciona protecció front als rajos UV en l'estratosfera gràcies a la forta absorció que presenta a $\lambda < 290 \text{ nm}$, d'aquesta manera limita

la quantitat de radiació UV que arriba a la superfície de la terra. Durant el procés d'absorció de la llum UV es generen àtoms d'oxigen electrònicament excitats que reaccionen formant radicals OH –com s'ha mostrat en el subapartat anterior.

L'ozó troposfèric es forma per la fotòlisi de NO₂ a longituds d'ona inferiors a 420 nm:

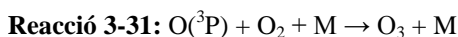
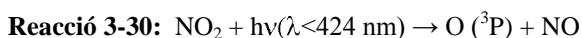
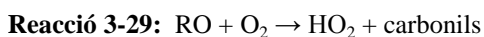
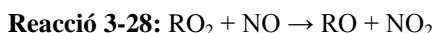
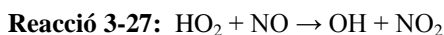


Malgrat que la principal font d'ozó diürna és la fotòlisi de NO₂, el seu temps de vida a l'atmosfera és prou llarg com per a que no desaparega totalment durant el dia i pugui ser transportat llargues distàncies durant la nit. Per aquesta raó, l'ozó juga un paper important en la química troposfèrica, tant en la diürna com en la nocturna, i contribueix a que la contaminació per ozó siga una preocupació en zones rurals o sub-urbanes on es solen trobar les concentracions més altes d'aquest contaminant (Ministerio de Medio Ambiente 2007) L'ozó troposfèric es pot eliminar per fotòlisi, generant radicals OH (Reacció 3-26 a Reacció 3-38) o per reacció amb NO.

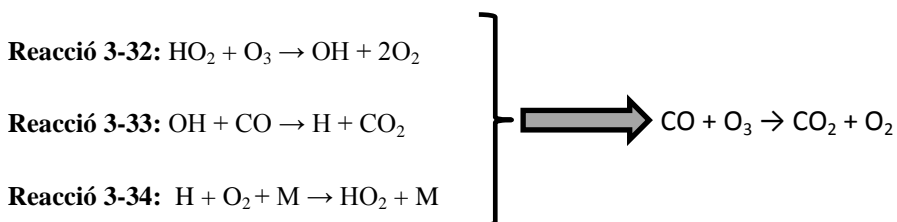


De cara a vigilar les concentracions d'O₃ en la troposfera, cal tenir en compte que en zones amb concentracions elevades de NO_x i concentracions baixes de radicals OH una reducció en les emissions de NO produirà un augment de la concentració d'O₃ ja que n'hi haurà menys disponible per a el·liminar-lo mitjançant la Reacció 3-26. Aquest efecte és més marcat als mesos d'hivern donat que la concentració de radicals OH és, en termes generals, menor que a l'estiu. Aixó dona com a resultat que la concentració de NO_x necessària per a donar lloc a producció d'O₃ és menor a l'hivern. Per la seua banda, durant els mesos estivals, a les regions europees, sobretot les situades més cap al sud,

presenten el comportament contrari al mencionat. Això implica que reduccions en les emissions de NO_x duen a una reducció en les concentracions d' O_3 (Collins, et al. 1997) (Reeves, et al. 2002). Davant els NO_x , la reacció dels radicals peròxid amb el NO, sempre i quan aquesta sobrepassi un llindar mínim, formarà NO_2 . Aquest últim, per la seua part, al fotolitzar durà a la formació d' O_3 , com s'observa a la seqüència de reaccions següents on R representa qualsevol cadena d'hidrocarburs (Reacció 3-27 a Reacció 3-31):



No obstant, quan la concentració de NO_x és baixa, es produeix la destrucció d' O_3 :



En ambients moderadament contaminats, la fotodissociació de NO_2 per a donar lloc a NO i després la posterior regeneració de NO_2 al reaccionar NO amb O_3 , és relativament ràpida i els composts es troben en equilibri dinàmic, tal com es mostren a les Reacció 3-30, Reacció 3-31, i Reacció 3-26.

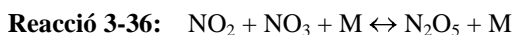
Degut a que l'ozó és la principal font de radicals OH en la troposfera, la seua concentració és una mesura del potencial oxidatiu de l'atmosfera.

3.2.2.4 Reaccions amb radicals nitrat (NO_3)

Com no tota la química atmosfèrica ocorre durant el dia, és interessant també tenir en compte els radicals que actuen per la nit, ja que donen lloc a contaminants secundaris. En aquest sentit, el radical nitrat és un intermedi important en la química nocturna. Aquest radical es pot produir per reacció de NO_2 amb O_3 :

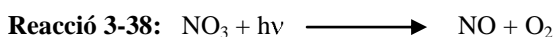
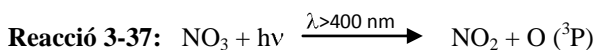


La seua concentració està regulada per l'equilibri:

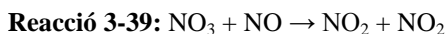


El pentòxid de nitrogen (N_2O_5) és una espècie important en l'atmosfera perquè a través de reacció heterogènia amb H_2O pot formar àcid nítric (HNO_3), implicat en la pluja àcida.

Els radicals NO_3 fotolitzen ràpidament durant el dia, amb un temps de vida de fotòlisi d'uns 5 segons (al migdia):



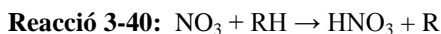
També pot reaccionar amb el NO :



Per aquesta raó, la concentració d'aquest radical es relativament reduïda durant el dia però s'incrementa durant la nit.

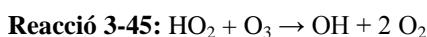
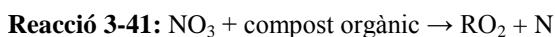
La reactivitat del radical nitrat envers els composts orgànics és molt variada. Davant certs hidrocarburs insaturats és molt reactiu, per exemple amb l'isoprè o diferents butens, en canvi és poc reactiu amb composts sulfurats, com el

dimetilsulfur (DMS). Alguns autors han trobat que les reaccions químiques nocturnes relacionades amb el radical NO_3 donen lloc a la formació de radicals peroxi (Allan, et al. 1999), (Bey et al 2001). En general, la reactivitat del radical ve donada per:



Aquesta és una reacció generalment lenta. El radical alquil format (R) pot reaccionar amb l'oxigen, en les condicions que es donen a l'atmosfera, formant radicals peroxi.

De manera simplificada, l'esquema de reacció de un compost orgànic iniciada pel radical NO_3 durant la nit, vindria donat per la següent seqüència de reaccions (Monks 2004):



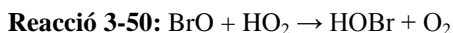
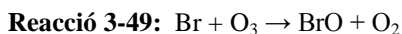
D'aquesta manera, contaminants primaris poden ser oxidats i eliminats de l'atmosfera durant la nit al temps que els radicals formats (HO_x i RO_2) poden actuar com a iniciadors en reaccions d'oxidació; això sense oblidar que pot formar HNO_3 , productes tòxics nitrogenants i que també part dels nitrats produïts poden actuar com a reserva de radicals NO_3 . Per últim dir que, condicions de molta contaminació, el radical NO_3 pot resultar un compost oxidant per a determinat tipus de composts orgànics.

Mesures experimentals del radical nitrat durant la nit en superfície i en àrees contaminades, mostren concentracions que van des de 5×10^{17} a 1×10^{10} molècules cm^{-3} (Mellouki et al 2003).

3.2.2.5 Altres reaccions atmosfèriques

A més a més de les reaccions explicades als apartats anteriors, que són fonamentals per entendre la química atmosfèrica, n'hi ha d'altres que no per minoritàries són menys importants. En aquest sentit, els nitrats de clor i brom tenen un paper clau en la química de l'estratosfera. Per altra banda, el clor i el brom atòmics juguen un paper clau en la química troposfèrica.

En la capa límit polar es poden formar òxids de brom així com en zones amb alts nivells de sals (com per exemple al Mar Mort). La principal font de brom en fase gasosa en la troposfera inferior es pensa que és l'alliberament d'espècies tals com IBr d'aerosol que surt de la sal marina, després de l'absorció de la fase de gas i les reaccions posteriors d'àcids hipohalosos. El mecanisme d'alliberament d'halogen és autocatalític que implica reaccions heterogènies i es coneix com l'"explosió de brom". La seqüència de reaccions proposades són:

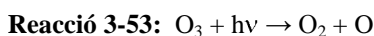
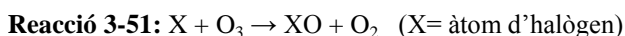


D'aquesta manera, l'alliberament de brom des de la fase condensada a la fase gas es veu facilitada per la reacció autocatalítica que, al mateix temps, consumeix radicals HO_2 i també O_3 de la fase gas, i protons de la fase

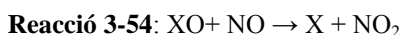
condensada. Molt probablement, la Reacció 3-47 siga un resum d'una seqüència de reaccions multifase molt més complexes, que no són l'objectiu d'aquest treball (Simpson, et al. 2007).

Un mecanisme d'alliberament adicional és la captació heterogènia de N_2O_5 . L'ocurrència generalitzat d'aquests mecanismes heterogenis són recolzats per l'esgotament observat d'ions bromur en aerosol de sal marina.

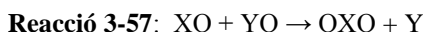
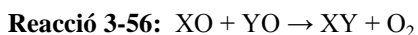
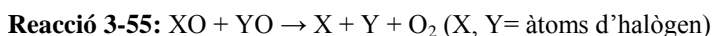
Durant el dia, els àtoms halogenats presents a la troposfera es poden reciclat en un cicle nul en estat estacionari:



En presència de concentracions apreciables de NO, el que ocorre fonamentalment en atmosferes contaminades, el monòxid halogenat pot tornar a produir l'halogen original:



O bé pot reaccionar amb ell mateix o un altre monòxid halogenat:



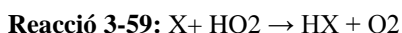
La combinació de Reacció 3-51 , Reacció 3-52, Reacció 3-54, i Reacció 3-55 fins a Reacció 3-57 determina la relació de concentracions $[X]/[XO]$. En termes generals <0.1% de Cl, de 0.1-1% de Br i aproximadament 10% de es troben en forma d'àtoms halogenats (Monks 2004).

Els àtoms dels halògens són espècies molt oxidants i, per tant, poden degradar als composts orgànics volàtils presents a l'atmosfera.

En aquest sentit, els àtoms de clor són particularment importants perquè són 10^3 vegades més reactius que els radicals OH i, malgrat que la seua concentració puga ser baixa, resulta molt reactiu a l'hora d'oxidar als composts orgànics mitjançant la reacció:



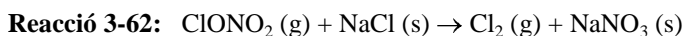
També pot ocórrer la reacció entre l'àtom d'halogen i un aldehyd, que pot ser el formaldehyd o un de més llarg, o bé amb el radical HO₂ per a formar l'halur d'hidrogen:



Així sí, la Reacció 3-60 no es produeix quan X=I.

Degut a la naturalesa altament soluble dels halurs d'hidrogen, el destí final a la troposfera d'aquests composts és la seua pèrdua irreversible bé siga per deposició humida o seca.

Per exemple, l'evaporació de l'aigua marina pot alliberar partícules sòlides en suspensió de NaCl i de clor molecular (Cl₂). La reacció de NaCl amb altres espècies presents a l'atmosfera, com N₂O₅ i ClONO₂ dona lloc a ClNO₂ i Cl₂ que poden fotolitzar-se, per a donar àtoms de clor altament reactius.



També es produeixen emissions significatives d'àtoms de clor al voltant de zones industrial, ja que el clor s'empra en la indústria del plàstic, el tractament d'aigües i com a agent blanquejant, entre d'altres aplicacions.

Malgrat que la concentració dels àtoms de clor en l'atmosfera és, en mitjana, baixa - $<10^{-3}$ àtoms cm^{-3} – en la capa límit marina (*marine boundary layer*) s'ha calculat que pot ser superior a 10^5 àtoms cm^{-3} en alguns punts en concret (Killus i Whitten 1984). En general, les velocitats de reacció dels composts orgànics amb el clor són un o dos ordres de magnitud superiors a les corresponents amb els radicals OH de manera que, segons les circumstàncies, inclús concentracions molt baixes d'àtoms de clor, poden competir amb els radicals OH a l'hora de reaccionar amb els VOCs.

3.2.2.6 Reaccions a la troposfera: conclusions

Tenint en compte el que s'ha explicat als subapartats anteriors, es pot concloure que la troposfera actua com un reactor químic per a la major part dels compostos orgànics volàtils que són emesos a l'atmosfera i que, per tant, donen lloc a reaccions que els degraden bé totalment, bé parcialment. Aquests compostos són emesos en grans quantitats a l'atmosfera tant per fonts antropogèniques com biogèniques. Entre les fonts antropogèniques es troben les activitats industrials de tot tipus, les emissions dels vehicles, o la crema de biomassa. Les emissions biogèniques provenen de les emissions dels boscos, els incendis naturals o els volcans.

Destaquen els composts anomenats hidrocarburs no metànics (NMHC –*non methane hydrocarbons*) com poden ser els alcans, alquens, els compostos aromàtics i aquells que provenen principalment de fonts naturals com l'isoprè i els terpens.

L'oxidació dels NMHCs produeix una gran varietat de composts químics: aldehids, cetones, alcohols, fenols, peròxids, àcids orgànics i nitrats entre

d'altres. Aquesta oxidació es pot iniciar per diferents tipus de reaccions, (vore sub-apartats anteriors):

- Reacció amb el radical OH
- Reacció amb àtoms de Cl, radicals nitrat i O₃
- Fotòlisi
- Deposició seca i/o humida.

No obstant, encara queden moltes incògnites relacionades sobre tot amb la química radicalària. Són multitud els reactius orgànics potencialment capaços de ser oxidats mitjançant diversos mecanismes que impliquen complexes reaccions químiques radicalàries. L'atmosfera és un entorn la química del qual encara necessita molta investigació per conèixer les implicacions que aquestes reaccions poden tenir en el medi ambient i sobre els éssers vius.

Un cop revisades breument les principals característiques de l'atmosfera i les reaccions químiques que ocorren, es va a donar una ràpida ullada a algunes de les conseqüències que produeix la pol·lució de l'entorn.

3.2.3 Efectes de la contaminació: *smog* i efecte hivernacle.

Per una part, l'anomenat *smog* fotoquímic es produeix quan la radiació solar incideix sobre mescles amb emissions antropogèniques, NO_x i hidrocarburs en unes condicions climatològiques anticiclòniques. Les reaccions químiques que es produeixen en la mescla inicial –els anomenats contaminants primaris– generen tota una sèrie de contaminants –anomenats secundaris– com poden ser composts carbonílics, O₃, més NO_x, peroxiacetil nitrats (PAN), hidrocarburs de cadena més curta o bé que queden sense reaccionar i partícules. El nom d'*smog* prové del fet que aquesta mescla de contaminants primaris i secundaris en reacció acostuma a tindre aspecte de boira, malgrat que sol produir-se en èpoques amb alta radiació solar. Els contaminants compresos en el *smog*

fotoquímics poden causar problemes de salut en els éssers humans, al mateix temps, poden deteriorar edificis i monuments o alterar el creixement de la vegetació, el que pot produir problemes en els cultius.

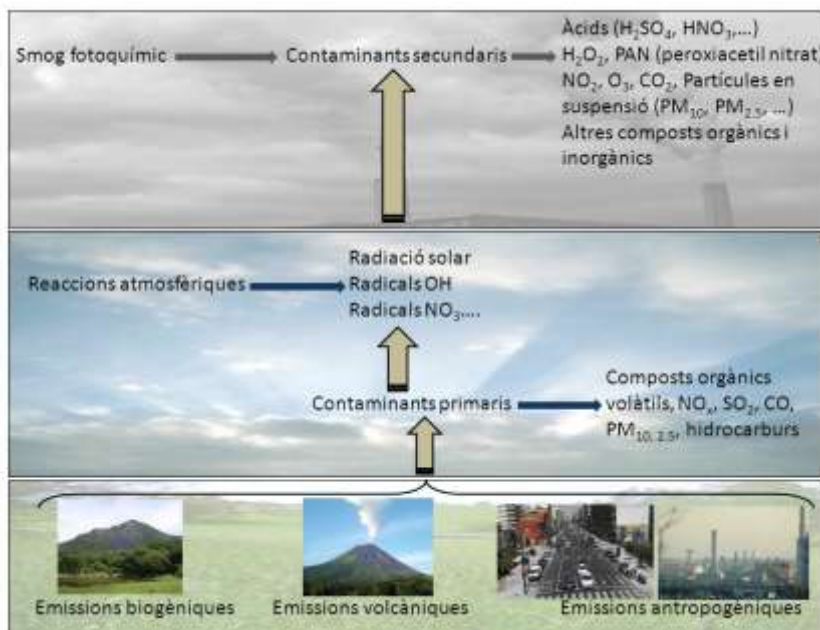


Figura 3-5: Esquema dels possibles causants de la contaminació atmosfèrica.

Per altra banda, els gasos d'efecte hivernacle són els que, en concentracions "normals", mantenen la superfície terrestre a una temperatura adequada per als éssers vius (veure Figura 3-6). Alguns dels gasos d'efecte hivernacle provenen d'emissions biogèniques, mentre d'altres tenen un origen derivat de les activitats humanes (veure Figura 3-5). Entre els primers es troben el vapor d'aigua, el diòxid de carboni (CO_2), el metà (CH_4), l'òxid nitrós (NO_2) i l' O_3 . No obstant, l'activitat humana ha produït un increment en les emissions d'alguns d'aquests gasos, com poden ser el CO_2 o els òxids de nitrogen que provenen de les combustions amb combustibles fòssils. Per altra banda, també

s'han afegit alguns composts a l'atmosfera que provenen totalment de les activitats humanes, com per exemple els hidrofluorocarbonats (HFCs).

Part de la radiació solar que travessa l'atmosfera, es reflectida i torna cap a l'estratosfera com a radiació IR –calor. Ara bé, els gasos amb efecte hivernacle són capaços d'absorbir aquesta radiació IR de manera que la calor es queda com atrapada a l'atmosfera. Amb el temps, la quantitat d'energia que es va quedant augmenta i amb ella augmenta la temperatura en la superfície terrestre, com està esquematitzat a la següent Figura 3-6.

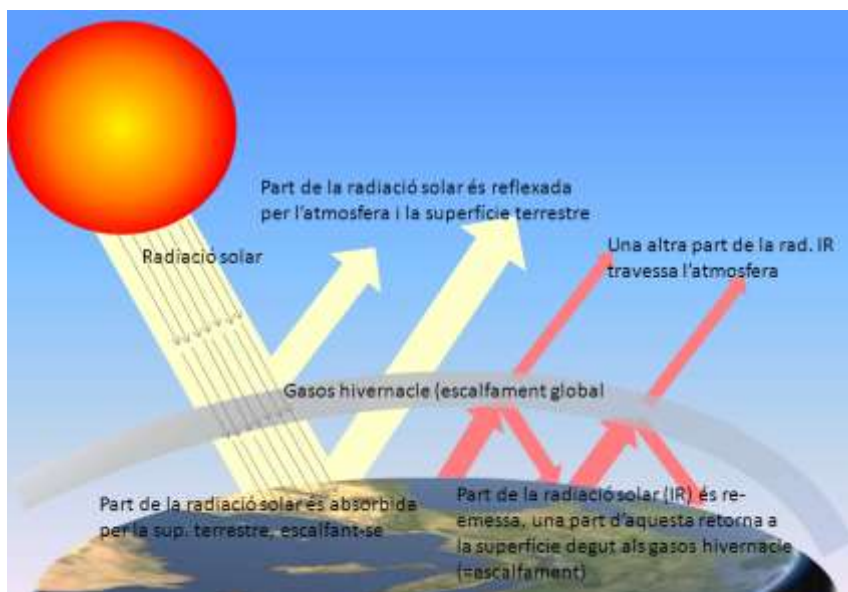


Figura 3-6: Esquema explicatiu per a l'efecte hivernacle.

En l'últim segle, la temperatura de la Terra va augmentar uns 5°C i són molts els que pensen que es degut a l'increment en la concentració dels gasos amb efecte hivernacle. Actualment s'ha passat a anomenar aquest efecte com a Escalfament Global, donant-li una envergadura més global, ja que afecta a tothom, independentment d'estar en zones contaminades o no. Cert és que l'efecte hivernacle és un procés que s'ha produït de manera natural durant

mil·lennis, ara bé, no ho és menys que l'increment en la concentració d'alguns d'aquests gasos degut a les activitats humanes ha trencat l'equilibri existent a la natura i això pot tindre conseqüències com inundacions o sequeres. A més de tindre efectes negatius en l'economia dels distints països o en la salut dels éssers humans.

En les últimes dècades, amb els protocols de Kioto i el protocol anomenat post-Kioto, s'està intentant reduir les emissions d'alguns d'aquests gasos – com ara el CO₂- controlant o millorant activitats industrials i generals –com les derivades de l'ús de combustibles fòssils, principalment als països desenvolupats però sense deixar de banda els països en vies de desenvolupament i que tenen molta població i un fort creixement industrial i econòmic.

3.3 Els plaguicides a l'atmosfera.

Vistes les principals característiques i les reaccions químiques amb més significació per a l'atmosfera i, també per al present estudi, es va a passar a revisar alguns aspectos particulars relacionats intimament amb la investigació que ací es presenta.

3.3.1 Introducció

L'atmosfera proporciona un compartiment mediambiental molt ampli, voluminós i que permet que els contaminants emesos sofresquen diferents processos com poden ser transport, o inclús acumulació en determinades zones. Al mateix temps el compostos emesos, tant en fase gas com particulada, poden participar en processos d'eliminació de l'atmosfera de característiques molt diverses. Entre el processos d'eliminació de compostos químics de l'atmosfera destaquen: el transport (a curt, mig o llarg termini), les reaccions fotoquímiques amb altres contaminants presents a l'atmosfera com poden ser els òxids de nitrogen (NO_x) o els compostos orgànics volàtils

(COVs o en anglès VOCs) juntament amb processos de deposició físics. Tots aquests mecanismes es veuen afectats de manera significativa per les condicions meteorològiques i també per les propietats físico-químiques del compostos químics afectats (Foreman, et al. 2000). D'una manera gràfica, a la Figura 3-7 es mostren els diferents processos que afecten l'entrada, dispersió, transport i transformació dels plaguicides a l'atmosfera.

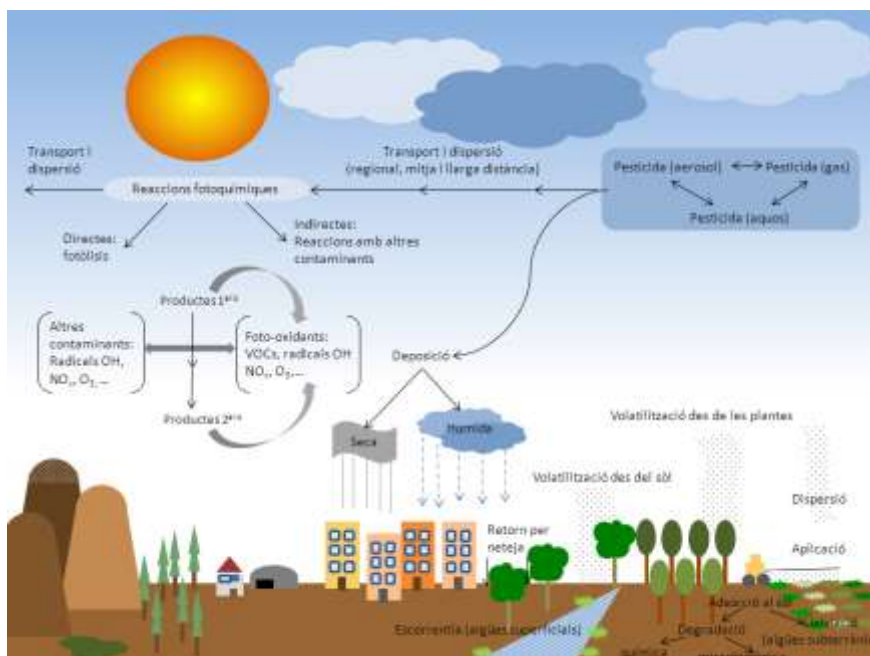


Figura 3-7: Esquema dels processos que afecten l'entrada, dispersió i interacció dels plaguicides amb altres contaminants a l'atmosfera.

Els plaguicides, compostos en els quals ens anem a centrar, poden arribar a l'atmosfera per diferents causes, com són la dispersió de les partícules durant l'aplicació del plaguicida –també coneguda com a *spray drift*-, per l'erosió del vent, per volatilització des de la superfície de les plantes o del sòl en el que s'ha aplicat o inclús per volatilització des de les aigües superficials (Van den Berg, et al. 1999). La volatilització dels plaguicides no sempre ocorre

inmediatament després de la seua aplicació. Hi ha una part d'aquesta que es pot produir un temps després. Aquestes emissions post-aplicació són una font important de plaguicides a l'atmosfera durant dies o inclús setmanes després de l'aplicació dels plaguicides.

Generalment els plaguicides es consideren compostos poc-volàtils o semi-volàtils, per tant poden distribuir-se entre les diferents fases de la matèria: gas, sòlida i aquosa. La distribució entre les diferents fases va a dependre de les propietats físico-químiques fonamentalment. No obstant, altres factors també poden influir, com la manera en la qual el plaguicida ha estat aplicat o les condicions meteorològiques que hi havia durant l'aplicació. Es considera que la pressió de vapor és el principal factor que afecta la distribució dels compostos semi-volàtils entre les fases gas i particulada (Bidleman 1988), (Bedos et al 2002b). Els compostos amb pressions de vapor superiors a 10^{-2} Pa s'observen principalment en fase gas, mentre que els compostos amb pressions de vapor inferiors a 10^{-5} Pa es troben principalment en la fase particulada. Tenint en compte que la majoria dels plaguicides tenen pressions de vapor que es troben entre aquests dos límits, la seua presència en l'atmosfera també es trobarà dividida entre les fases gas i particulada.

Una vegada el plaguicida entra en l'atmosfera es mescla i es dispersa en ella. En funció del seu temps de residència en l'atmosfera, un plaguicida podrà viatjar distàncies llargues o curtes. En aquest cas, la meteorologia també juga un paper important.

La ruta principal d'eliminació de plaguicides a l'atmosfera es considera que és la deposició, humida o seca, segons el compost (Asman et al 2003). Malgrat això, altres mecanismes també poden considerar-se significatius per a l'eliminació atmosfèrica dels plaguicides, com són les reaccions químiques que es produeixen a l'atmosfera. És important remarcar que aquestes reaccions químiques no sempre impliquen una destoxificació del compost inicial en el sentit de que, pot donar-se el cas, que els compostos químics produïts siguen

més tòxics que els compostos inicials emesos a l'atmosfera. En quant a la fase gas, s'ha de tenir en compte la presència en l'atmosfera d'oxidants del tipus de l'ozó (O₃) i els radicals hidroxil (OH) o la presència dels òxids de nitrogen (NO_x). Les reaccions amb la llum solar, fotòlisis, també poden revestir, en alguns casos, certa importància. De qualsevol manera, entre totes les reaccions químiques possibles, la que representa el principal camí per a l'eliminació o pèrdua de plaguicides a l'atmosfera, és la reacció amb els radicals OH (Atkinson, et al. 1999).

La presència i distribució dels plaguicides en l'atmosfera només pot entendre's si es consideren les seues fonts, els seus embornals, els processos de transport i els mecanismes de degradació i eliminació que es produeixen a l'atmosfera, aspectes aquests que van a tractar-se a continuació.

3.3.2 Fonts

La majoria de les vegades la presència de plaguicides a l'atmosfera s'atribueix als usos que es fa d'aquests compostos en l'agricultura. No obstant, alguns processos industrials –tant de distribució com de producció de plaguicides– així com l' utilització dels plaguicides als jardins, cases particulars, etc també poden produir emissions a l'atmosfera incloent altres fonts com les emissions provinents de residus. De qualsevol manera, és ben cert que la major part dels plaguicides, així com la majoria de tipus de plaguicides, són utilitzats en l'agricultura.

Com ja s'ha mencionat amb anterioritat, els processos a través dels quals els plaguicides emprats a l'agricultura poden arribar a l'atmosfera són l'anomenat *spray drift* (pèrdua per deriva durant l'aplicació en forma d'*spray*), la volatilització després de l'aplicació, l'erosió del sòl, etc. Les emissions per aquests processos estan influenciades per diversos factors físics i químics, com poden ser els processos d'aplicació, la formulació utilitzada, el tipus d'*spray*, les tècniques agrícoles emprades, les condicions meteorològiques, el tipus de

sòl i les propietats físico-químiques de les substàncies utilitzades (Bidleman 1999), (Peck i Hornbuckle 2005).

Entre els paràmetres físico-químics que afecten l'emissió dels plaguicides a l'atmosfera destaquen:

- a) La constant de Henry (H): aquest és un paràmetre relacionat amb la partició d'un compost entre les fases gasosa i la líquida. La constant de Henry (H) d'un compost A en solució aquosa diluïda es defineix com:

Equació 3-5:
$$H = \frac{V_P}{C_A}$$

on V_P és la pressió de parcial del compost A i C_A és la solubilitat del compost. Aquest càlcul es fa suposant que el compost en fase gasosa es comporta com un gas ideal i que la $[A]_{aq}$ és constant. És un paràmetre que regula la volatilització del compost de l'aigua. En general, plaguicides amb pressions de vapor altes tenen constants de Henry també elevades, sent poc solubles en aigua. Per tant és més probable la seua volatilització, el que significa també que poden trobar-se en fase gas (Barbash 2007).

- b) Pressió de vapor (V_P): és una mesura de la volatilitat del plaguicida en estat pur, i pot considerar-se com un dels factors determinants de la velocitat de volatilització. Segons alguns autors (Bidleman 1988) és el factor que determina la partició dels composts semi-volàtils entre la fase particulada i la gasosa. En general es considera que els composts amb $V_P > 10^{-2}$ Pa es troben majoritàriament en fase gasosa, mentre que els que tenen $V_P < 10^{-5}$ Pa estan principalment en la fase particulada. Quan el compost té una V_P entre ambdós valors, com ocorren en la majoria dels plaguicides, el compost es distribueix

entre les dues fases (A. Scheyer, S. Morville, et al. 2008). La temperatura afecta significativament aquest paràmetre, de manera que un augment de la temperatura produeix un augment en la V_p del plaguicida. Per aquesta raó, el màxim en la volatilització dels plaguicides sol donar-se al migdia i anar decreixent conforme avança el dia (Rice i Chernyak 1995).

- c) Coeficient de partició octanol-aigua (k_{ow}): representa la solubilitat relativa d'un compost en octanol (fase orgànica) i aigua. Quan més gran siga el seu valor, menys soluble és el compost en aigua. Tenint en compte que indica la distribució del compost entre la fase orgànica (octanol) i la fase aquosa (aigua) de manera que:

Equació 3-6: $k_{ow} = \text{fase orgànica} / \text{fase aquosa}$

D'aquesta manera, un plaguicida amb una k_{ow} alta, prou apolar, en un sòl ric en matèria orgànica, tindrà més probabilitat de quedar retingut en el sòl que el mateix compost en un sòl amb molta aigua, factor que incrementaria la probabilitat de volatilització.

Per a expressar la possibilitat de repartiment entre el sòl i l'aire, alguns autors proposen l'equació:

Equació 3-7: $K_{SA} = 0.411 * f_{oc} * p * \frac{k_{ow}}{H}$

On f_{oc} és la fracció de carboni orgànic i p la densitat del sòl. Segons açó, quant menor siga la relació k_{ow}/H més probable serà que el compost actiu passe del sòl a l'atmosfera (Meijer, et al. 2003), (Cabrerizo, et al. 2011).

Per altre costat, la volatilització també pot produir-se des de les plantes a l'atmosfera. De fet aquest procés és molt superior al que ocorre al sòl, en les mateixes condicions climàtiques (FOCUS Working Group on Pesticides in Air 2008) degut a que les plantes tenen menys punts d'adsorció que el sòl.

Per a tenir en compte la distribució dels plaguicides entre la vegetació i l'atmosfera que l'envolta, pot emprar-se una equació semblant introduint el concepte de coeficient de partició planta-aire, funció també de la relació entre el coeficient k_{ow} i la constant de Henry H (Bidleman 1999).

Quan el compost te una pressió de vapor alta, la seua volatilitat també ho serà, i quasi no es vorà influenciat per altres factors. No obstant, els composts amb pressions de vapor mitges sí es veuen influenciats pels factors ambientals i les condicions d'aplicació.

Conèixer la pressió de vapor del plaguicida que es va a estudiar és interessant perquè, com ja s'ha vist, dona una estimació de la capacitat que presenta el compost per a volatilitzar-se. De fet, en el procés d'autorització de nous plaguicides, s'empra la pressió de vapor com a paràmetre determinant en la volatilització (Reglament 1107 2009). Aquells plaguicides amb pressions de vapor inferiors a 8×10^{-8} mm Hg (10^{-5} Pa) es molt poc probable que siguen autoritzats.

No obstant, la temperatura és un factor que s'ha de tenir present a l'hora de considerar o estimar la volatilitat d'un plaguicida ja que aquesta última augmenta entre 3-4 vegades per cada 10°C d'increment de temperatura.

A la Taula 3-1 es mostren les propietats físico-químiques d'un grup de plaguicides seleccionats.

Taula 3-1: Propietats físico-químiques d'un grup de plaguicides seleccionats.

Compost	CAS	Log Kow	VPr (mm Hg)	Henry LC (atm m ³ /mol)	Log Koa	K _{OH} (cm ³ /molec s)	J (s ⁻¹)	K _{OS} (cm ³ /molec s)
clorpirifos	2921-88-2	4.96 (n)	2.03E-05 (j)	2.93E-06 (c)	8.88	7.00E-11 (x)	2.20E-05 (v)	-
clorpirifos-metil	5598-13-0	4.31 (l)	4.20E-05 (i)	1.43E-06	est 8.12	4.10E-11 (u)	-	-
clorfeninfos	470-90-6	3.81 (n)	7.50E-06 (j)	5.17E-08	est 9.74	5.78E-11	-	3.00E-18
propaclor	1918-16-7	2.18 (l)	2.30E-04 (o)	5.17E-08	est 9.74	5.78E-11	est	3.00E-18
piptroxiifen	95737-68-1	5.55	est 2.18E-06 (j)	6.34E-10	est 13.14	5.72E-11	est	-
azoxistrobin	131860-33-8	2.50 (j)	8.25E-13 (j)	8.01E-14	est 14.03	4.72E-11	est	1.05E-16
malation	121-75-5	2.36 (l)	3.38E-06 (o)	4.89E-09	(d) 9.06	7.74E-11	est	-
imidacloprid	138261-41-3	0.57 (k)	1.68E-06	est 1.04E-13	est 13.74	1.52E-10	est	-
tiabendazol	148-79-8	2.47 (m)	4.00E-09 (p)	2.00E-11	est 11.53	6.50E-11	est	-
tebuconazol	107534-96-3	3.70 (j)	1.28E-08 (j)	5.18E-10	est 11.93	1.15E-11	est	-
hevitiazox	78589-05-0	5.57	est 2.55E-08 (k)	2.29E-09	est 11.58	3.54E-11	est	-
imazalil	35554-44-0	3.82 (k)	1.19E-06 (k)	7.25E-08	est 10.80	8.49E-11	est	1.20E-17
metaxalil	57837-19-1	1.65 (l)	5.62E-06 (p)	8.05E-10	est 8.57	2.69E-11	est	-
carbendazim	10605-21-7	1.52 (l)	7.50E-10 (q)	1.49E-12	est 10.58	2.01E-10	est	-
propanil	709-98-8	3.07 (l)	9.08E-07 (o)	4.50E-09	est 10.23	3.78E-12	est	-
bupofezin	69327-76-0	4.30 (j)	9.40E-06 (j)	8.95E-09	est 8.07	5.38E-11	est	-
ometoat	1113-02-6	-0.74 (j)	2.48E+05 (j)	4.56E-14	est 10.99	2.60E-11	est	-
fention	55-38-9	4.09 (l)	1.05E-05 (j)	1.37E-06	est 8.31	7.11E-11	est	-
metidation	950-37-8	2.20 (j)	3.37E-06 (p)	7.10E-09	est 8.73	1.50E-06	est	-
bitertanol	55179-31-2	4.16 (l)	1.89E-10	est 1.63E-12	est 15.12	4.43E-11	est	-
linda	58-89-9	3.72 (l)	4.20E-05 (j)	5.14E-06 (f)	7.40	1.90E-13 (a)	-	-
trifluralin	1582-09-8	5.34 (l)	4.58E-05 (j)	1.03E-04 (c)	7.72	1.70E-11 (w)	1.20E-03 (w)	-
atrazina	1912-24-9	2.61 (l)	2.89E-07 (j)	4.47E-09	est 9.63	2.73E-11	est	-
paration-metil	298-00-0	2.86 (l)	3.50E-06 (j)	1.00E-07 (g)	8.25	5.90E-11	est	-
quinoxifen	12495-18-7	4.66 (k)	1.50E-07 (k)	9.65E-09	est 11.06	5.35E-12	est	-
fenpropimorf	67306-03-0	5.50	est 2.50E-05 (r)	2.15E-07	est 8.93	1.38E-10	est	-
diazinon	333-41-5	3.81 (l)	9.01E-05 (i)	1.13E-07 (d)	9.15	9.67E-11	est	-
cloropiricrina	076-06-2	2.09 (l)	2.38E+01 (s)	2.05E-03 (h)	3.17	1.30E-13	est 4.50E-05 (t)	-
diclorvos	62-73-7	1.43 (l)	1.58E-02	est 8.58E-07 (i)	6.06	2.60E-11 (b)	-	3.58E-20
methamidofos	10265-92-6	-0.80 (j)	3.53E-05 (j)	8.68E-10 (j)	6.65	3.31E-11	est	-

est: estimated value obtained using EPIweb 4.0

Kow: octanol-water partitioning coefficient

(a): Brubaker and Hites 1998

VPr: Vapor pressure

(b): Feigenbrugel et al 2006

Henry LC: Henry Law constant

(c): Rice and Chernyak 1995

Koa: octanol-air partitioning coefficient

(d): Fendinger and Glotfelly 1990

K_{OH}: reaction coefficient with OH radicals

(f): Altschuh et al 1999

J: reaction coefficient with light -photolysis constant

(g): Metcalfe et al 1980

ref (v) and (x) at 60°C

(h): Kawamoto and Urano 1989

(i): Tomlin 1994

(j): Tomlin 1997

(k): Tomlin 2003

(l): Hansch et al 1995

(m): Nielsen et al 1992

(n): Sangster 1994

(o): USDA Pesticide properties database

(p): Wauchope et al 1991

(q): Augustijn-Beckers et al 1994

(r) Merck Index 1996

(s): Yalkowsky and Dannenfelser 1992

(t): Vera et al 2010

(u): Muñoz et al 2011

(v): Hebert et al 2000

(w): LePerson et al 2007

(x) Hebert et al 2000b

3.3.2.1 Arrivada dels plaguicides a l'atmosfera per Deriva (spray-drift)

Durant l'aplicació d'un plaguicida, sempre hi ha una fracció d'aquest que es perd cap a l'atmosfera. Aquesta part perduda en forma de petites gotes que es

mouen fora de l'àrea objectiu per l'aire és la dispersió o el que, també, s'anomena *spray drift* (Van den Berg, et al. 1999). Una part, sol depositar-se a curtes distàncies del punt d'aplicació. Malgrat això, una altra part pot, disminuir la seua grandària durant el procés de transport a l'evaporar-se el líquid portador i, quan la grandària es suficientment reduïda, les gotes o partícules poden mantenir-se com a partícules en suspensió. Aquestes partícules tenen velocitats de deposició baixes i es probable que puguin ser transportades llargues distàncies amb ajuda del vent (Majewski i Capel 1995).

Els principals factors que poden afectar la pèrdua per deriva o *spray drift* i la velocitat amb la qual arriben a les àrees fóra de l'objectiu d'aplicació, es poden dividir en tres grans grups (Van den Berg, et al. 1999):

- Mètodes d'aplicació (manual o automàtic, tamany de les boquilles de dispersió)
- Formulació química de la mescla (formulació emprada, viscositat de la mescla, volatilitat dels compostos actius en els líquids portadors) i
- Condicions mediambientals (vent, temperatura, humitat, estabilitat atmosfèrica)

En molts casos l'aplicació de plaguicides es duu a terme convertint el compost actiu, dissolt en algun líquid portador, en finíssimes partícules que són dispersades sobre les fulles o sobre el sòl. Aquest procés pot realitzar-se de manera automàtica, emprant màquines, o bé manualment amb dispositius de diferents característiques que els agricultors poden carregar a l'esquena a mode de motxilla. En funció del tipus de dispositiu emprat per a fer la dispersió, s'obtidran gotes amb el plaguicida de diferent tamany. Gotes de major tamany tendeixen a no tindre tantes pèrdues per deriva com les que són menors, malgrat que les primeres necessiten major quantitat de líquid portador per unitat de sòl fumigat amb el plaguicida.

Els sistemes d'aplicació, tant els automàtics com els manuals, es dissenyen per a obtenir un ample espectre de tamanys de gota –segons els plaguicides i els conreus on seran aplicats- i, al mateix temps, per a que les pèrdues siguin les mínimes possibles. No obstant, una part del plaguicida sempre passa a l'atmosfera. La quantitat de compost que es perdrà va a variar segons el compost, la temperatura, l'humitat, el dispositiu emprat per a fumar etc... D'aquesta manera, el plaguicida pot arribar a altres cultius i també als éssers vius, aspecte important a considerar sobretot en els casos d'ecosistemes sensibles, com poden ser parcs naturals o protegits, zones escolars etc. (Ramaprasad, et al. 2004). Les pèrdues o emissions de plaguicides durant l'aplicació d'aquests als camps de cultiu poden variar des d'un percentatge mínim fins al 30% o inclús més del 50% en alguns casos (Espallardo et al 2012).

Amb tot, un últim factor determinant a l'hora de reduir les pèrdues durant l'aplicació dels plaguicides és el factor humà. Millorar les habilitats de les persones que duen a terme aquestes tasques, junt amb l'utilització de la formulació més adequada al cultiu en unes condicions climatològiques òptimes és la manera més adient per a reduir les pèrdues durant l'aplicació dels plaguicides, com ho demostren diversos estudis (Gil i Sinfort 2005), (Gil et al 2007).

Entre finals del segle passat i principis d'aquest s'han anat desenvolupant models teòrics que ofereixen la possibilitat d'estimar les pèrdues que es van a produir durant l'aplicació d'un plaguicida (Jarvis 1994), (Klein 1995), (Vanclooster, et al. 2000), (Bahrouni et al 2010) (Kroes, et al. 2008), (Tiktak, et al. 2004). Sense ser obstacle per a la seua indubtable utilitat, és important recordar que per a poder obtenir resultats propers a la realitat, es necessiten dades meteorològiques i avaluacions de la distribució de les gotes fumigades (Gil 2007). A més a més els models s'han d'alimentar amb dades experimentals per a poder comprovar la seua fiabilitat (Ferrari 2003).

3.3.2.2 Volatilització post-aplicació.

Un cop el plaguicida s'ha aplicat en el sòl i/o en la superfície de la planta, es produeix una pèrdua gradual en el transcurs dels dies. Es tracta d'un procés que es pot considerar com una entrada continua de plaguicides a l'atmosfera. Les propietats físico-químiques del plaguicida i les condicions atmosfèriques són els dos factors més significatius que afecten la volatilització post-aplicació (Van den Berg, et al. 1999), juntament amb les pràctiques agrícoles que es duguen a terme.

La volatilitat potencial d'un compost químic, com ja s'ha mencionat al punt 3.3.2, està relacionada amb la seua pressió de vapor, malgrat que la vaporització que es produeix quan s'aplica aquest compost al camp dependrà de les condicions meteorològiques i d'altres factors que controlen les relacions d'aquest compost en les tres fases aire-sòl-aigua (Van den Berg, et al. 1999). En termes generals els plaguicides són compostos amb pressions de vapor prou baixes. Per aquesta raó, durant molt de temps es va considerar que la seua volatilització era insignificant. No obstant, estudis que començaren a fer-se a partir dels anys 90, van demostrar que la volatilització d'alguns plaguicides podia arribar a ser superior al 50% de la quantitat de plaguicida aplicada. Per exemple estudis centrats en el malatió (Sanders 1995) (Bradley, et al. 1997) mostraren com els nivells de plaguicida es mantenen relativament alts fins i tot, quan havien passat 48h des de la seua aplicació. El nivell més alt es va trobar immediatament després d'aplicar el malatió ($0.067 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La concentració de malatió es va mantenir alta durant les 24 h posteriors i també passades les 48 h de l'aplicació, en nivells de $0.049 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $0.042 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivament.

Segons Alegria i Shaw (Alegria i Shaw 1999) els plaguicides amb pressions de vapor altes tenen tendència a volatilitzar des del sòl en polsos una vegada s'han aplicat, mentre aquells plaguicides amb pressions de vapor més baixes ho fan més lentament durant un període de temps més llarg.

La velocitat de volatilització des del sòl és, en general, més lenta que des de les fulles de les plantes. Açó es deu, principalment, a que els sòls tenen una major capacitat d'adsorció, i a que la superfície d'evaporació que hi ha a les fulles de les plantes és superior (Ramaprasad, et al. 2004), (Bedos et al 2002).

També hi ha estudis que mostren que la volatilització dels plaguicides presenta cicles tant diaris com estacionals (Majewski i Capel 1995), (Scheyer et al 2005), (Scheyer et al 2007), entre d'altres, presentant una dependència molt significativa de l'energia solar i de l'estabilitat atmosfèrica, per tant, la volatilització és més important al migdia i es minimitza durant la nit.

De qualsevol manera, es tracta d'interaccions complexes que es duen a terme sobre la superfície de les fulles o del sòl. La seua variabilitat és enorme, ja que es veuen influenciades per les condicions atmosfèriques, variacions en les pressions de vapor, les formulacions o les contents de Henry (FOCUS Working Group on Pesticides in Air 2008).

3.3.2.3 Erosió pel vent.

Un altre camí d'entrada de plaguicides a l'atmosfera, és produeix quan les partícules de plaguicida contingudes en les formulacions en pols o en forma de líquid s'alliberen i es desplacen per acció del vent.

Segons Fritz (Fritz 1993) l'emissió de plaguicides deguda a l'erosió del vent és més important per als herbicides que per als fungicides o insecticides, en el camps de cultiu. Els fungicides i els insecticides s'apliquen, generalment, sobre les plantes quan el període de creixement ja ha començat i el sòl està cobert d'herbes. No obstant, no està demostrat que aquesta conclusió siga vàlida per a tots els tipus de cultius.

Segons les conclusions del grup de treball FOCUS (FOCUS Working Group on Pesticides in Air 2008), la volatilització des de les plantes és, com a mínim, tres vegades superior a la que es produeix des del sòl en les mateixes

circumstàncies. Ara bé, degut a les complexes interaccions que es produeixen en les reaccions sobre la superfície de les fulles la volatilització des de les plantes és molt variable. Aquestes interaccions impliquen variacions en les pressions de vapor, les diferències en les condicions meteorològiques, els valors de la constant de Henry, diferències en la formulació aplicada etc.

El fet de tenir temps de vida llargs al sòl, fa que aquests plaguicides representen un important mecanisme d'emissió a l'atmosfera. Aquest és el cas dels composts organoclorats, com els DDTs o el clordans, que malgrat estar prohibits en molts països europeus des de fa dècades, encara es troben en l'aire i l'aigua de pluja en les campanyes de mesura (Scheyer et al 2007), (Bidleman 1999).

3.3.3 Distribució i transport

Un cop a l'atmosfera, els plaguicides es dispersen i són transportats igual que qualsevol altre contaminant, com l'O₃ o el SO₂ (Van Pul et al 1999). El desplaçament que un contaminant pot patir en l'aire depèn, principalment, de la quantitat de temps que aquest compost residesca a l'atmosfera. Són diversos els models que s'apliquen per a descriure el transport i la deposició dels plaguicides en l'atmosfera (FOCUS Working Group on Pesticides in Air 2008) i referències citades allí). Segons els treballs del grup FOCUS (2008) el model EVA és un dels més adequats per a estimar el transport i la deposició a curtes distàncies malgrat que la EFSA va emetre una opinió en contra (EFSA 2007). Els models CalTOx, CEMC Level III o Simple Box –entre d'altres– són més adequats per a situacions en les que es donen transport a llargues o mitges distàncies. No obstant, altres models també poden ser vàlids i es tracta d'una àrea de treball que està avançant molt en els últims anys (Bedos et al 2009), (Garcia, et al. 2011).

El transport dels plaguicides a l'atmosfera depèn en gran mesura, de la seua distribució a les distintes fases: aire, aigua i partícules. A més a més de la

capacitat per a reaccionar fotoquímicament amb altres composts presents a l'atmosfera. Aquests dos factors determinaran si els plaguicides es desplaçaran distàncies més o menys llunyanes (Shummer, et al. 2010), (Van Pul et al 1999). La presència de plaguicides en l'aire de ciutats i en l'aigua de pluja es deu al transport d'aquests composts actius des de les zones agrícoles on s'han emprat. Mesures realitzades als últims 15 anys demostren el transport dels plaguicides, ja que s'ha pogut detectar la seua presència en zones on no s'havien aplicat, tant urbanes com rurals. Les mesures poden dur-se a terme recollint la fase gas, la fase particulada o ambdues.

Ara bé, el temps de vida mitjana de molts dels plaguicides que s'utilitzen actualment és encara desconegut (van Dijk i Guicherit 1999) raó per la qual s'empren models per a estimar aquests valors. Un dels més utilitzats és el AOP (Atmospheric Oxidation Program) basat en estudis de reactivitat d'Atkinson i col·laboradors (Atkinson, et al. 1999). En els últims anys s'han publicat diversos estudis centrats en la determinació experimental de les constants de reacció per fotòlisi, amb els radicals OH i/o amb l'O₃ per a diversos principis actius, valors amb els quals es poden determinar els temps de vida mitjana (respecte a cada tipus de reacció) a l'atmosfera, com per exemple els duts a terme en les instal·lacions EUPHORE (Feigenbrugel, et al. 2006), (Le Person, et al. 2007), entre d'altres. També entre aquests treballs es troben els estudis en els que s'ha centrat aquesta tesi (Vera et al 2010), (Muñoz, et al. 2011a), (Vera et al 2011), (Muñoz et al 2012), (Vera et al 2015).

Un factor força important que afecta la suspensió de les partícules en l'atmosfera, i en conseqüència, la seua dispersió i transport, és la grandària d'aquestes partícules. Segons Majewski i Capel (Majewski i Capel 1995), partícules grans, amb grandàries entre 500 µm i 1000 µm, tenen tendència a quedar-se al sòl encara que poden trencar-se en altres de més menudes. Partícules amb grandàries entre 100 µm i 500 µm, es mouen desplaçades pel vent o per l'aigua. Aquests dos tipus de partícules poden desplaçar-se

horitzontalment llargues distàncies en funció de la velocitat del vent, però no acostumen a presentar moviment vertical més enllà d'un metre d'altura, pel que solen depositar-se prop de la font que les ha emès.

Les partícules més importants per a la química atmosfèrica són les que tenen grandàries entre 0.002 μm i 10 μm (Finlayson-Pitts i Pitts 1999), perquè dintre d'aquest grup troben les partícules que tenen menys tendència a ser eliminades per deposició seca i humida i per tant són més susceptibles, en funció del seu temps de vida mitjana, de patir transport a llargues distàncies.

Són moltes les evidències del transport llargues distàncies de compostos amb temps de vida llargs, com els DDTs, PCBs o HCHs (Bidleman 1999), (Wania, et al. 2005) entre d'altres.

Aquells plaguicides que tenen temps de vida curts, de l'ordre de minuts, es transporten a curtes distàncies (microescala). Aquests desplaçaments inferiors a 1 km no solen implicar processos de transformació fotoquímica ni deposició, ja que permaneixen molt poc de temps a l'atmosfera.

Els plaguicides amb temps de vida intermedis, entre minuts i unes poques hores, poden ser desplaçats distàncies majors (mesoescala), entre 1 i 1000 km de la font emissora. Al mateix temps, també poden sofrir processos de transformació fotoquímica o deposició. En aquest grup es troben la majoria dels plaguicides actualment en ús. Això implica que poden detectar-se concentracions de compostos, tant en aire (incloent fase gas i particulada) com en l'aigua de pluja o la boira, en localitzacions allunyades del punt d'aplicació del plaguicida (Yao et al 2007), (Aulagnier, et al. 2008), (Bidleman, et al. 2006) entre d'altres. Els productes de la degradació atmosfèrica dels plaguicides inclosos en aquest grup són difícils de determinar ja que molts d'ells són encara desconeguts. Estudis recents han trobat oxones derivades del clorpirifos en àrees dels USA (Primbs, et al. 2008). A les cambres de simulació EUPHORE s'han realitzat estudis experimentals –com els que han

donat lloc a aquesta tesi- per a determinar els mecanismes de reacció d'alguns plaguicides en els que s'ha pogut trobar alguns d'aquests productes de reacció, proposant-se mecanismes de reacció per a la seua degradació atmosfèrica (Le Person, et al. 2007), (Feigenbrugel, et al. 2006), (Muñoz, et al. 2011a), (Muñoz et al 2011b) o (Borras et al 2014).

Per últim es troben els plaguicides anomenats persistents, amb temps de vida superiors als dos dies, que poden ser desplaçats distàncies superiors als 1000 km (macroescala). En aquest cas, es produeix una distribució vertical cap a les capes superiors de l'atmosfera i entren en joc els processos de deposició, tant humida com seca i diversos tipus de degradacions (Bidleman 1988), (Bidleman, et al. 2006), (Aulagnier, et al. 2008).

És important recalcar que per a poder estudiar el transport dels plaguicides, a més de les mesures dels nivells detectats a diverses localitzacions, és necessari conèixer les trajectòries i direccions dels vents durant els períodes estudiats. Yao i col·laboradors (Yao et al 2007) detectaren dactal en diverses localitzacions de Canadà, tot i que aquest compost no s'utilitzava allí. No obstant, sí que era emprat al país veí, Estats Units (USA) (vore Figura 2-2).

3.3.4 Destí atmosfèric i eliminació dels plaguicides

Un cop el plaguicida arriba a l'atmosfera, pot ser desplaçat mitjançant la pluja, la boira, o el vent. Com ja s'ha comentat, depenent de les propietats físico-químiques del compost, podrà ser desplaçat a distàncies més o menys llunyanes del punt d'aplicació.

Actualment existeixen un gran nombre d'estudis als quals s'han mesurat les concentracions de grups de plaguicides tant a l'aire, en les fases gasosa i/o particulada, com a l'aigua de pluja (per exemple (Unsworth, et al. 1999), (Bidleman, et al. 2006), (Hageman, et al. 2006)). Els estudis centrats en els plaguicides presents a la boira i a la neu són prou més escassos (per exemple

(Hageman, et al. 2006)). A la Taula 3-2 es mostren alguns dels valors mesurats en alguns dels estudis revisats. En general, i excepte per als plaguicides persistents, les concentracions més altes –tant en aire com en aigua de pluja– es trobaren a localitzacions properes a les àrees d’aplicació. Per altra banda, estudis recents han mostrat un comportament estacional relacionat principalment amb els períodes d’aplicació i els patrons d’ús de la zona, en regions fins a desenes de kilòmetres del punt d’aplicació, el que implica transport local (Scheyer et al 2007), (Coupe, et al. 2000). Malgrat que l’ús agrícola dels plaguicides està prou documentat, no ocorre el mateix amb l’ús urbà d’aquests –aplicat en cases, jardins, carrers o derivat d’usos industrials, per posar alguns exemples.

Com ja s’ha mencionat amb anterioritat, entre les vies de transformació i eliminació dels plaguicides a l’atmosfera es troben les reaccions de fotodegradació per la llum solar –fotòlisi–, les degradacions foto-oxidatives per acció dels radicals OH, Cl i NO₃, i per acció de l’O₃. D’aquestes, la més important per a la majoria dels plaguicides és la foto-oxidació per reacció amb els radicals OH (Atkinson, et al. 1999).

Per altra banda i ja per acabar, recordar que les vies més importants d’eliminació dels plaguicides de l’atmosfera són la deposició seca o humida (Asman et al 2003). La primera sol ser un procés que es produeixen quan el plaguicida es volatilitza després d’haver estat aplicat i està molt afectada per la velocitat del vent i la temperatura. La deposició humida, per la seua part, es produeix durant els períodes de pluja i depèn en gran mesura de la quantitat o flux de precipitació i del coeficient de partició aire/aigua del plaguicida. Segons (Unsworth, et al. 1999) els composts que es troben a l’atmosfera en fase particulada majoritàriament, tenen tendència a eliminar-se per via de la deposició humida, mentre que aquells que es troben principalment a la fase gasosa s’eliminen per mitjà d’ambdós tipus de deposició. A la Figura 3-7 (Els plaguicides a l’atmosfera.3.3) es pot veure un esquema de tots els processos que

poden patir els plaguicides, tant de tipus físic com químic. De qualsevol manera, el destí final, el transport i el comportament dels plaguicides a l'atmosfera es veu molt afectat per la distribució dels plaguicides en les distintes fases: aire, aigua i partícules. Segons en quina fase es trobe un plaguicida determinat els processos pels qual podrà ser eliminat de l'atmosfera serà diferent.

Taula 3-2: Exemples de concentracions de plaguicides i d'alguns dels seus productes de degradació mesurats a l'aire (s'indica el rangue concentració mínima-concentració màxima detectades) parcialment de: (Espallardo et al 2012).

Compost	rang (pg m ⁻³)	mostreig	localització	referència
Acetochlor	300-8870	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Aclonifenb	230-4150	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Alachlor	120-6030	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Atrazine	ND-6100	PUF (air)	rural	Yao et al 2007
Atrazine	ND-2000	filters	rural	Yao et al 2007
Atrazine	645-1905	PUF/XAD-2	rural	Aulagnier et al 2008
Azinphos-methyl	<LD-2444	PUF/XAD-2	rural	Aulagnier et al 2008
Azoxystrobin	660-1790	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Bitertanol	6,5-118	filters (air)	urban, rural	Coscollà et al 2008
Carbendazim	41-572	filters (air)	urban, rural	Coscollà et al 2008
Carbofuran	<LD-787	PUF/XAD-2	rural	Aulagnier et al 2008
Clopyralid	<LD-235	PUF/XAD-2	rural	Aulagnier et al 2008
Chlorpyrifos	ND-17500	XAD-4 (air)	rural	LeNoir et al 1999
Chlorpyrifos	<LD-6	PUF/XAD-2/PUF	rural	Primbs et al 2008
Chlorpyrifos oxon	<LD-58	PUF/XAD-2/PUF	rural	Primbs et al 2008
Diazinon	ND-240	XAD-4 (air)	rural	LeNoir et al 1999
Diazinon	280-1490	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Diazinon	<LD-1171	PUF/XAD-2	rural	Aulagnier et al 2008
Dichlobenil	100-2390	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Fenpropimorph	120-13200	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
g-HCH (Lindane)	5-368	PUF	rural	Bidleman et al 2006
g-HCH (Lindane)	120-1210	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Hexythiazox	6,5-434,9	filters (air)	urban, rural	Coscollà et al 2008
Imazalil	0-637	filters (air)	urban, rural	Coscollà et al 2008
Malathion	ND-400	XAD-4 (air)	rural	LeNoir et al 1999
Metolachlor	3031,1-19061,7	PUF/XAD-2	rural	Aulagnier et al 2008
Metribuzin	<LD-7	PUF/XAD-2/PUF	rural	Primbs et al 2008
Pendimethalin	70-117330	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Propachlor	140-3480	PUF+filters	urban, rural	Coscollà et al 2010
Pyriproxyfen	6,5-333,3	filters (air)	urban, rural	Coscollà et al 2008
Thiabendazole	6,5-1371	filters (air)	urban, rural	Coscollà et al 2008
Trifluralin	<LD-2	PUF/XAD-2/PUF	rural	Primbs et al 2008

II.-

METODOLOGIA

4 DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

4.1 Els laboratoris EUPHORE.

4.1.1 Les cambres EUPHORE

La part experimental d'aquesta tesi s'ha dut a terme a les cambres de simulació atmosfèrica EUropean PHOtoReactor (EUPHORE).

EUPHORE es una instal·lació científica amb una destacada infraestructura analítica orientada a l'estudi dels processos atmosfèrics. Les cambres de simulació, de les més grans que hi ha a Europa, estan formades per dues estructures semiesfèriques de tefló (propilè etilè flurionat, FEP) amb un volum aproximat, cada una de 200 m³, (Becker, et al. 1996). Aquestes cambres estan ubicades a les instal·lacions que la Fundació CEAM té al Parc Tecnològic de Paterna, en la Figura 4-1 es pot veure una vista general de l'edifici amb les cúpules a la part superior del mateix.



Figura 4-1: Vista general de la Fundació CEAM, amb les cambres de simulació EUPHORE.

Cada una de les cúpules es una estructura formada per 32 segments individuals de tefló de 0.13 mm de gruix, soldats entre ells de manera que li donen una forma semiesfèrica. A més, l'estructura disposa d'un esquelet rígid, fet de resina epoxy, que suporta el tefló, com es pot veure a la Figura 4-2 i que ajuda a que es mantinga la forma de les cúpules.

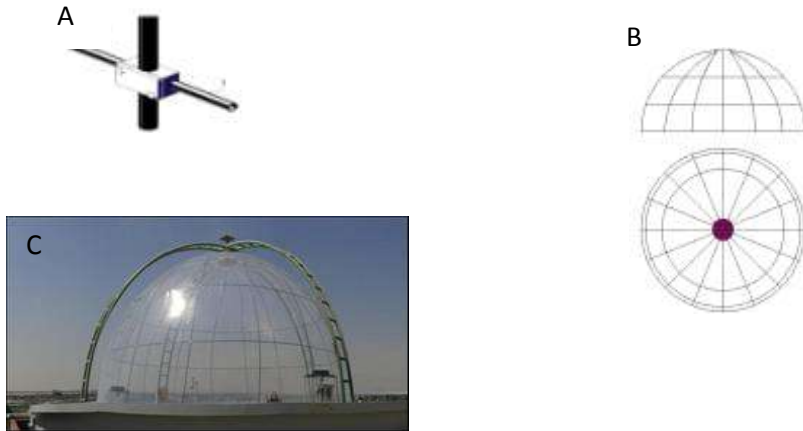


Figura 4-2: A) Esquema de les connexions entre les distintes parts que conformen l'esquelet rígid de suport del tefló. B) Esquema de l'esquelet rígid de suport de l'estructura de tefló. C) Fotografia d'una de les cúpules obertes, on es pot veure l'estructura de suport epoxy.

El material escollit per a construir les cambres fou el tefló (FEP) perquè es un material que transmet més del 80% de la llum solar en l'interval de l'ultraviolat visible de l'espectre solar. És a dir, entre 290 y 640 nm, que és on es produeixen la majoria de les reaccions fotoquímiques en l'atmosfera. altres materials tenen transmissions inferiors, com es mostra a la Figura 4-3.

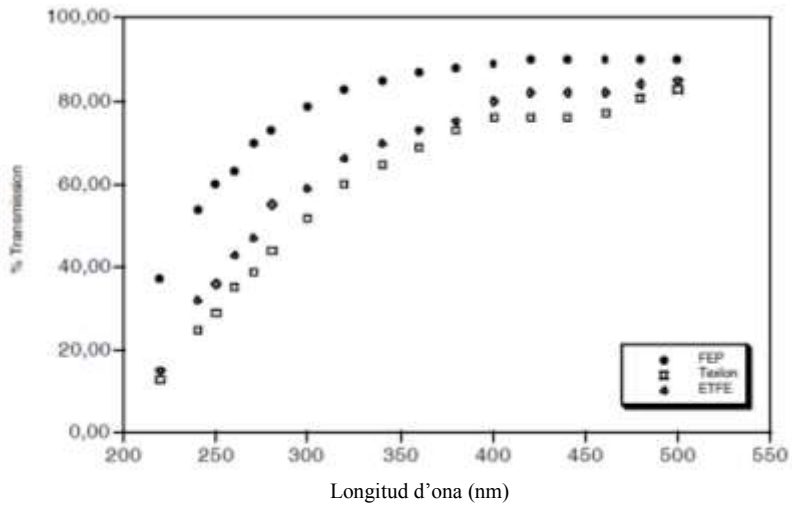


Figura 4-3: Corba de transmissió dels diferents materials provats per a escollir el més adequat per a les cambres de simulació.

Les dues cambres estan protegides de les inclemències meteorològiques per unes cobertes d'acer que tanquen l'estructura de tefló (veure Figura 4-4)



Figura 4-4: Cobertes de protecció de les cambres de simulació EUPHORE.

Aquestes cobertes permeten, per una part protegir les cambres del vent o la pluja. I per una altra part, donen opció a estudiar reaccions en la obscuritat, com per exemple algunes de les reaccions amb ozó o el radical nitrat, que ocorren principalment durant la nit, però no exclusivament en el cas de l'ozó. Les cobertes estan connectades a un sistema de tancament automàtic. Aquest tancament automàtic està controlat per un software, connectat així mateix a una torre meteorològica que hi ha al mateix edifici on estan les cúpules. D'aquesta manera, quan el vent supera una velocitat determinada, les cúpules es tanquen.

El terra de les cúpules està format per 32 panells d'alumini coberts també amb tefló. Aquesta coberta disposa d'un sistema de refrigeració integrat que compensa l'augment de temperatura que es produeix a l'interior de les cúpules degut a la radiació solar. Per altra banda, al terra també hi ha una sèrie de connexions per a l'entrada dels compostos químics i les línies de mostreig de les diferents tècniques analítiques disponibles.

Durant els experiments, a l'interior de les cúpules ha d'haver-hi una sobrepressió d'uns 200 Pa per a poder mantenir l'estructura i la forma del tefló. La pressió a l'interior és lleugerament superior a la pressió atmosfèrica (100-200 Pa per damunt d'aquesta) per tal de poder compensar les deformacions degudes al vent.

El material del que estan fetes les cúpules suporta una sobrepressió màxima de 330 Pa, en cas de que es produís un excés de pressió, una vàlvula pneumàtica situada a la part superior de la cúpula s'obri automàticament per evitar el trencament. Per altra banda, per a netejar les cúpules, entre un experiment i el següent, es fa entrar un flux elevat d'aire net -entre 2 i 4 m³ min⁻¹- que surt per aquesta vàlvula i va netejant l'interior de les cambres.

Les cambres disposen també de dos ventiladors cada una, situats al seu interior, que assegurin la mescla homogènia dels compostos introduïts a l'interior de les cambres.

A l'interior de les cambres, situats en diferents punts, es poden trobar diferents instruments com els actinòmetres $J(O^1D)$ i $J(NO_2)$ o els espills del DOAS (*Differential optical absorption spectroscopy*, espectroscòpia òptica d'absorció diferencial) o el FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*, espectroscòpia infra-roja per transformada de Fourier), com es veurà amb més detall en la descripció de la instrumentació analítica. Els instruments analítics es troben, en la seua majoria, en una plataforma situada just baix de cada una de les cúpules. D'aquesta manera, dels ports oberts en el terra de la cúpula surten línies de tub que poden ser de tefló, acer inoxidable o sulfinert (en funció dels requisits de cada instrument o tècnica) que van directament als diferents instruments (com monitors de NO, cromatògrafs de gasos (GC), etc, veure Figura 4-5 i Figura 4-6.



Figura 4-5: Connexió dels ports de mostreig i imatge d'un dels grups de ports de la cambra.

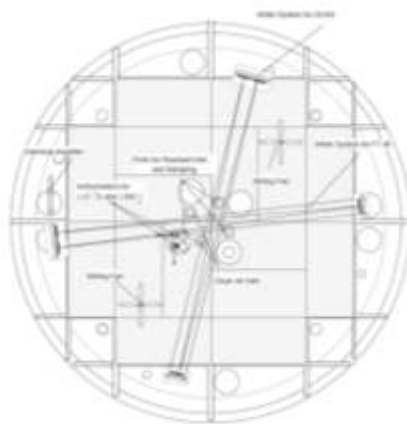


Figura 4-6: Plànol dels diferents ports de mostreig, posició dels espills dels sistemes òptics en una de les cambres de reacció.

4.1.2 Sistema d'introducció i purificació de l'aire

Cada una de les cambres disposa d'un sistema d'introducció d'aire independent, però connectats entre ells, de manera que poden intercanviar-se o utilitzar un únic sistema per omplir ambdues cambres.

Cada sistema consta d'un compressor a través del qual entra aire del carrer. Aquest aire passa a través d'una sèrie de filtres (carbó actiu i zeolita) en els quals s'elimina l'aigua (fins a un punt de rosada *-dew point-* d'uns -70°C) i es redueix el contingut en CO, NO_x i hidrocarburs diferents del metà.

L'entrada de l'aire net i sec està situada al centre de cada una de les cúpules. Després de passar per una vàlvula de reducció de pressió l'aire net es introduït en la cúpula. El flux d'aire que entra es controla amb una vàlvula magnètica i un mesurador de flux de gas. Aquesta vàlvula magnètica està connectada al sistema de control de l'excés de pressió mencionat anteriorment. Per a compensar les pèrdues que es produeixen pel mostreig dels diferents equips, les fuites en el teflon etc, es duu a terme una introducció addicional i automàtica d'aire, de manera que en el sistema hi haja sempre una lleugera

sobrepressió –respecte a la pressió atmosfèrica- d’aproximadament 2 mbar. Aquest factor de dilució es caracteritza amb la mesura d’un compost inert, SF₆, que es segueix amb FTIR, amb el que posteriorment, es corregeixen les dades obtingudes.

Els compressors i el dispositiu amb els filtres per a netejar l’aire estan situats en dues habitacions al costat dels laboratoris en el sostre dels quals estan les cúpules (veure Figura 4-7)

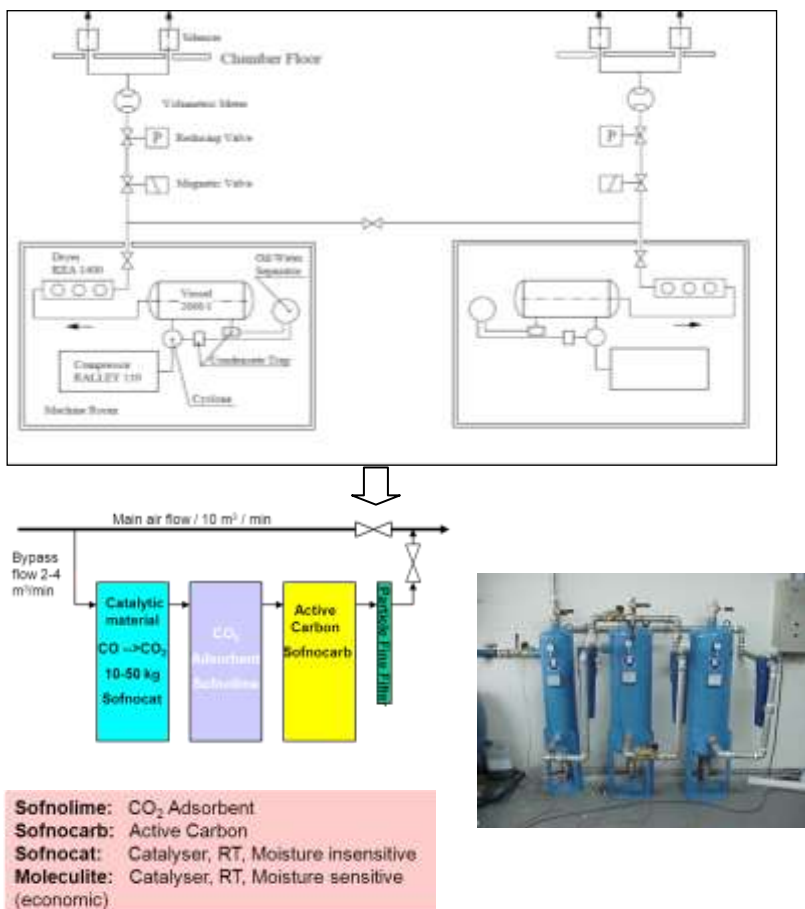


Figura 4-7: Esquema del sistema de purificació d’aire

4.2 Instrumentació analítica

La instrumentació analítica disponible als laboratoris EUPHORE és molt variada. Es poden dividir en diferents grups i atenent a diferents criteris. Per una banda es pot diferenciar la instrumentació connectada directament a les cambres de simulació, també anomenada *on-line*, com els monitors, els GC i un dels cromatògrafs de gasos, acoblats a espectròmetres de masses (GCMS), els sistemes òptics o els instruments que mesuren paràmetres físics –també anomenats instruments de mesura *in situ*- que van associats a cada una de les cambres i només a eixa cambra, de la instrumentació que no està connectada a les cambres, anomenada *off-line*, que pot analitzar mostres de qualsevol de les dues cambres de simulació, en aquest cas estan els cromatògrafs líquids (HPLCs), el cromatògraf líquid acoblat a un espectròmetre de masses (LCMS) o un dels GCMS.

A la Taula 4-1 es troben detallats els instruments analítics disponibles durant l'època en què es van dur a terme els experiments d'aquest treball.

Només s'han descrit amb cert detall aquells instruments que s'han emprat en el desenvolupament del present treball d'investigació, i que no són tots els que apareixen a la taula Taula 4-1.

Taula 4-1: Equips disponibles als laboratoris EUPHORE i grups de composts que poden mesurar.

INSTRUMENT	ESPÈCIES I COMPOSTS	TIPUS DE MESURA	INSTRUMENT	ESPÈCIES I COMPOSTS	TIPUS DE MESURA
CROMATOGRAFIA GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSES			MONITORS		
GC-MS Varian	VOCs /Semi-VOCs	on-line	Monitors de NO/NO2 monitor	NO, NO ₂ , NOx	on-line
GC-MS –TDS Agilent amb SPME i desorcio tèrmica	VOCs/oVOCs (Composts oxigenat)	on-line/off-line, segons metodologia	Monitor CO	CO	on-line
GC-MS Thermo	VOCs/ Semi-VOCs, aerosols orgànics, composts mutioxygenats	off-line	Monitors de SO ₂	SO ₂	on-line
CROMATOGRAFIA GASOSA			Monitors de O ₃	Ozó	on-line
GC-FID	VOCs	on-line	Monitor de HONO	Àcid nítric (HONO)	on-line
GC-FID/ECD	VOCs / PAN/ Nitrats orgànics	on-line	Monitor de NH ₃	Amoniac	on-line
GC PID/FID	VOCs	on-line	ALTRES INSTRUMENTS		
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA			Radiòmetres i actinòmetres	Intensitat solar, flux actínic, JNO ₂	on-line
HPLC (UV/Fluorescència)	Aldehíds, cetones, hidròperòxids, fenols	off-line	Baròmetres	Pressió	on-line
LC/MS	Aldehíds, cetones, plaguicides, fenols	off-line	Higròmetres	Temperatura i humitat	on-line
ESPECTROMETRIA DE MASSES			Sensors de temperatura	Temperatura	on-line
PTRMS	VOCs	on-line	Motor diesel	Generació de fums al motor diesel	on-line
AEROSOLS I PARTICULES			Banc de Prova motor diesel		on-line
SMPS	Nombre i tamany de partícules	on-line	Horiba	Emissions de fums (CO,CO ₂ , metà, O ₂ , NOx, hidrocarburs totals, O ₃)	on-line
TEOM (PM-1)	Concentració màssica	on-line	Control NOx		
Generador de partícules		on-line	Control Humitat		
INSTRUMENTACIÓ ÒPTICA			Generador HONO		
DOAS (UV-Visible)	VOCs, NO ₂ , NO ₃ , HONO, formaldehid, O ₃ ,etc	on-line	Generador N ₂ O ₅		
LIF (laser)	OH, HO ₂	on-line	Cromatografia iònica	Catons i anions	off-line
FTIR (IR)	VOCs, inorgànics	on-line	Instruments generals de laboratori: centrífugs, balances, etc		

4.2.1 FTIR

L'anàlisi per FTIR (Fourier Transform Infrared) és un mètode espectroscòpic àmpliament utilitzat per mesurar espècies químiques. Es una metodologia basada en la llei de Lambert-Beer, explicant el procés que té lloc quan un feix de llum passa a través d'una atmosfera i les seves propietats òptiques canvien. L'anàlisi dels espectres detectats permet la determinació de la concentració del gas contingut en la mescla d'aire. Al ser un mètode no invasiu, es considera un mètode de quantificació molt fiable.

Equació 4-1: Llei de Lambert-Beer.

$$I(\lambda, L) = I_o(\lambda, L) \cdot \exp\left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) C_i\right] L$$

I i I_o són, respectivament, la intensitat emesa per la font de llum i la intensitat emesa després de passar a través de la longitud del camí òptic L . L'espècie i es troba en la concentració C_i i σ_i és la secció transversal d'absorció a la longitud d'ona λ . A la pràctica, els espectres I recollits durant l'experiment es refereixen a I_o , que és la mostra presa amb la cambra neta abans d'afegir qualsevol compost. Tenint en compte la seva proporció, es pot inferir la concentració dels compostos en la mescla de gas que contribueix amb absorcions addicionals.

Cada una de les dues cambres disposa d'un espectròmetre IR per transformada de Fourier (FTIR). Aquest sistema consta d'espills tipus *White* acoblats *in-situ* a l'espectròmetre (Nicolet Magna 550 i Nicolet 6700 ambdós de Thermo-Fisher) amb un detector MCT-B, de manera que permet la mesura de les concentracions en fase gas. Aquest sistema mesura entre 400 i 4000 cm^{-1} amb una resolució de 1 cm^{-1} i un pas òptic de 553.5 m i de 653.6 m per a la cambra B i A, respectivament. Els espills emprats estan recoberts d'or, element que té una alta reflectivitat en la regió espectral IR, amb un diàmetre de 0.4 m

cadascun. Les mesclades reactives es quantifiquen utilitzant espectres de referència calibrats prèviament. Les mesclades complexes d'espectres són analitzades mitjançant sostraccions successives dels compostos d'interès utilitzant el seu espectre de calibració. En la Figura 4-8 es pot veure un esquema del sistema FTIR, així com una fotografia d'un dels espills del sistema.

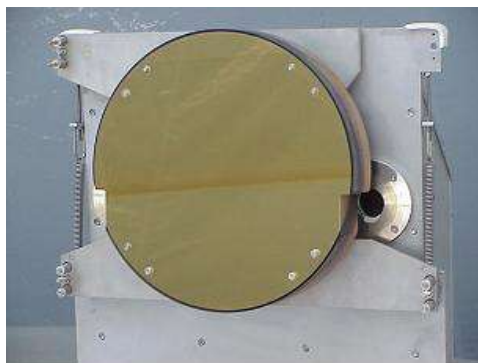
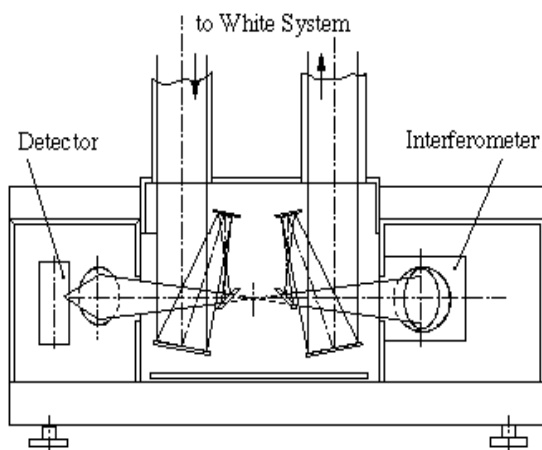


Figura 4-8: Esquema del FTIR i fotografia d'un dels espills del sistema.

La Taula 4-2 mostra els grups de compostos que poden ser analitzats utilitzant el sistema d'infrarojos, així com la regió dels espectres on apareixen les seves bandes d'absorció característiques.

Taula 4-2: Grups de composts i regions on apareixen les seues bandes d'absorció característiques.

Enllaç	Tipus de compost	Rang de Freqüències (cm ⁻¹)
C-H	Alcans	2960-2850 (s) vibració de tensió
	CH ₃ (deformació de paraigües)	1470-1350 (v)vibració de torsora i flexió
		1380 (m-w) -doblet-isopropil, <i>t</i> -butil
C-H	Alcans	3080-3020 (m) vibració de tensió 1000-675 (s) vibració de flexió
C-H	Anells aromàtics	3100-3000 (m) vibració de tensió
	Bandes de substitució de l'anell fenil	870-675 (s) vibració de flexió
	Harmònics de substitució de l'anell fenil	2000-1600 (w) -regió de l'empremta dactilar
C-H	Alquins	3333-3267 (s) vibració de tensió 700-610 (b) vibració de flexió
C-H	Alquens	1680-1640 (m, w) vibració de tensió
C=C	Alquins	2260-2100 (w, sh) vibració de tensió
C=C	Anells aromàtics	1600, 1500 (w) vibració de tensió
C-O	Alcohols, èters, àcids carboxílics, esters	1260-1000 (s) vibració de tensió
C=O	Aldehids, cetones, àcids carboxílics, esters	1760-1670 (s) vibració de tensió
O-H	Alcohols, fenols -monomèrics	3640-3160 (s, br) vibració de tensió
	Alcohols, fenols -enllaç per pont d'hidrogen	3600-3200 (b) vibració de tensió
	Àcids carboxílics	300-2500 (b) vibració de tensió
N-H	Amines	3500-3300 (m) vibració de tensió 1650-1580 (m) vibració de flexió
C-N	Amines	1340-1020 (m) vibració de tensió
C=N	Nitrils	2260-2220 (v) vibració de tensió
NO ₂	Nitro composts	1660-1500 (s) vib. de tensió asimètrica
		1390-1260 (s) vib. de tensió simètrica

Intensitat del senyal: v=variable; m=mitjà; s= fort; br=ample; w=dèbil.

Mitjançant l'anàlisi dels espectres infra-rojos, és possible calcular la concentració d'una àmplia gamma de compostos i productes de reacció. D'altra banda, s'emptra el gas SF₆ per FTIR per quantificar la dilució de la cambra. Aquest compost és conegut per ser un gas inert i estable a temperatura

ambient, que mostra una alta absorció en la regió de l'infraroig de 935 i 955 cm^{-1} .

Com a exemple, la Taula 4-3 mostra alguns dels composts mesurats amb FTIR. Els límits de detecció típics, calculats com $3\text{-}\sigma$ del soroll d'espectre, on σ és la desviació estàndard, varien d'1 a diversos ppb. Els errors es calculen com 1σ , del residual després de l'eliminació de la contribució de l'absorció dels compostos d'interès.

Taula 4-3: Alguns dels composts determinats amb FTIR

Compost	Fòrmula	Nº CAS	Límit detecció (ppbV)	Presició	Regió d'anàlisi (cm^{-1})
1,3,5-Trimetilbencè	C_9H_{12}	108-67-8	1.3	2.0%	800-860
3,5,6-Tricloropiridinol	$\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NO}$	6515-38-4	4.0	30.0%	760-1225
Clorpirifos	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$	2921-88-2	1.7	30.0%	760-1225
Oxona del clorpirifos	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{P}$	5598-15-2	3.0	30.0%	760-1225
Ciclohexà	C_6H_{12}	110-82-7	15.3	9.0%	800-1100
Ciclohexà	C_6H_{12}	110-82-7	0.7	7.0%	2800-2900
Formaldehid	HCHO	50-00-0	3.0	3.3%	2700-2900
Àcid fòrmic	HCOOH	64-18-6	0.7	4.5%	1050-1150
Gloial	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	107-22-2	2.5	8.0%	2750-2900
Àcid clorhídric	HCl	7647-01-0	2.7	30.0%	2700-2900
Àcid nítric	HNO_3	7697-37-2	3.4	4.5%	825-950
Àcid nítrós	HONO	7782-77-6	2.5	7.0%	760-900
Metilgloial	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	78-98-8	2.7	15.0%	2750-2900
Ozò	O_3	10028-15-6	3.0	10.0%	950-1100
Nitrat de peroxiacetil	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3$	2278-22-0	0.7	3.0%	760-1225
Hexafluorur de sofre	SF_6	2551-62-4	0.1	10.0%	920-955

Les referències dels compostos es recullen abans dels experiments. Les seves absorcions característiques es determinen mitjançant la introducció d'addicions conegudes dels compostos a la cambra neta. El calibratge d'aquestes referències es calcula i) a partir de la corba de regressió corresponent; ii) d'acord amb un instrument més precís o sensible (per exemple, DOAS, GC, monitor, etc.), o iii) a partir de bases de dades conegudes (EPA), si està disponible. La majoria de les referències formen part d'una base de dades FTIR, creada dins el projecte Eurochamp-2 (Eurochamp2, 2012), que comprèn els espectres de referència a la regió infraroja, tal com es troba a la pàgina web EUPHORE: [http://euphore.es/FTIRReferences2/index .php](http://euphore.es/FTIRReferences2/index.php)

4.2.2 Monitors i instruments físics

A més a més de la instrumentació analítica per a la determinació d'espècies químiques orgàniques i inorgàniques, per a proposar mecanismes de reacció i entendre el que ocorre a l'atmosfera, és necessari conèixer com evolucionen espècies tan importants per a la química atmosfèrica com són l'ozó o els òxids de nitrògen. Per altra banda, també és imprescindible conèixer els valors de paràmetres físics tals com la temperatura, la pressió, la humitat relativa o la intensitat solar.

En quant als monitors, als laboratoris es disposa d'equips per a la mesura de:

- Ozó
- SO₂
- CO
- NO, NO₂ i NO_x

D'aquesta manera, ozó (Monitor Labs 9810 amb un fotòmetre no dispersiu UV) i NO_x (ECO-Physics CLD 770 amb un convertidor fotolític PLC 760) es mesuren de manera continua durant els experiments. Les característiques generals dels monitors emprats en els experiments es mostren en la Taula 4-4, i en la Figura 4-9 es pot veure una fotografia d'una de les estructures amb monitors situades als laboratoris de les cúpules.

Taula 4-4: Descripció tècnica dels monitors disponibles en les cambres EUPHORE

Monitor	Interval de mesura	Fluxe de gas	Temps de resposta	Temperatura (per a treballar)
CO-TE48C	1-100 ppm	0.5-2 SLPM	60 s	20-30 °C
O ₃ -ML9810	0-20 ppm	0.5 SLPM	<20 s	5-40 °C
SO ₂ -TE43A	0.1-10 ppm	1.0 SLPM	4 min	-
NO _x -ECO PHYSICS CLD 770 ppt	0.005-500 ppb	3.0 SLPM	<1 s	15-35 °C
NO _x -API-200 AU	5-2000 ppb	1.0 SLPM	20 s	5-35 °C
NO _x -ML9841A	0-20 ppm	640 (2×320) mL min ⁻¹	<25 s	5-40 °C



Figura 4-9: fotografia de varios monitors en el laborator de la cúpula A.

La temperatura dins de les cúpules es mesura contínuament amb termopars PT-100, junt amb la humitat que es monitoritza amb un sistema d'espills de punt de rosada (Walz TS-2).

Per a la mesura del flux d'intensitat solar a tots els experiments s'ha emprat un espectralradiòmetre calibrat (Bentham DM300). Aquest sistema consisteix en un doble monocromador, un fotomultiplicador i un detector de díode de silicó. El flux d'intensitat solar es mesura en el rangue 290-520 nm amb una resolució espectral de 1 nm FWHM. Un *scan* complet necessita entre 420-430 s. Les dades obtingudes per a $J(\text{NO}_2)$ es comparen amb les obtingudes amb un radiòmetre de filtre, calibrat independentment (Schmitt Glashütten, Germany), observant-se discrepàncies menors del 10%.

4.2.3 DOAS

El sistema DOAS consta d'una cel.la de multi-reflexió White de 8 m de pas òptic base situat a l'interior d'una de les cambres, l'anomenada cambra A. Com a font lluminosa utilitza una làmpada d'arc curt d'alta pressió de xenó (PLI-500W). El feix de llum s'enfoca amb un telescopi Newton sobre un porus de 1 cm i es direcciona cap a la cel.la de tipus White f/53.3. La cel.la de multi-reflexió està formada per 3 prismes de quars i 3 espills UV recoberts amb alumini; el pas òptic del sistema es de 386 m. Per a ajustar el pas òptic del sistema s'utilitzen 2 díodes làser.

El feix de sortida de la cel.la White s'enfoca amb un altre telescopi Newton sobre una fibra òptica ($NA=0.12$, $\phi=200 \mu\text{m}$; BTO) que porta a l'entrada del espectrògraf f/6.9 Czerny-Turner (ACTON Pro-500; distància focal 0.5 m).

La il·luminació homogènia del sistema espectrògraf/detector s'aconsegueix amb un mesclador de fibra de quars. Les 300 ranures/mm de la reixeta (blaze 300 nm) dona una dispersió de 0.16 nm/píxel.

La resolució espectral es de 0.72 mm FWHM. L'espectrògraf està termostatitzat a 30 °C per a reduir les derives per temperatura. Per la seua part, el detector de díode array (1024 díodes, Hamamatsu) està refredat a -20 °C per a reduir la corrent obscura. A la Figura 4-10 es pot veure un esquema dels principals components del sistema DOAS.

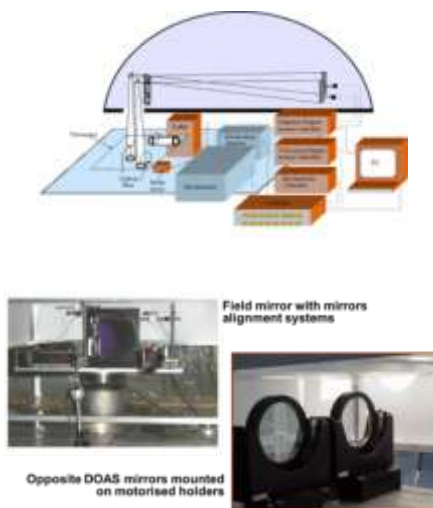


Figura 4-10: Principals components del DOAS

4.2.4 Sistemes cromatogràfics

Per a la identificació de les espècies orgàniques implicades als experiments s'ha disposat d'una sèrie de cromatògrafs, tant de gassos com de líquids, alguns d'ells associats a espectròmetres de masses. Seguidament es descriuen breument els sistemes disponibles amb algunes de les seues característiques més rellevants.

- *GC-PID* (Fisons 8160): sistema utilitzat per a mesurar VOCs amb una columna DB-624 (J&W Scientific, 0.32 mm i.d., 1.8 μm film) i detector de fotoionització en condicions isoterms (120 $^{\circ}\text{C}$). Les mostres s'agafen directament, a través d'un tub de tefló connectat a la cambra, cada 10 minuts.
- *GC-MS* (Varian 3400): sistema que consta d'un GC (amb ionització d'impacte electrònic) amb una interfase per a un espectròmetre de masses de trampa iònica d' ultratracés (MS Saturn 2000) amb un sistema criogènic de pre-concentració de la mostra.

La trampa de pre-concentració recolleix les mostres a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 5 min a 40 ml/min, passat aquest temps, la mostra es desorbida a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ i injectada en una columna de sílica capilar de 30 m HP INNOWAX (0.25 mm i.d., i 0.25 mm de grossor). El gradient de temperatura comença en 70 fins $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$., mantenint la temperatura al final durant 4 min. La temperatura de la línia de transferència és de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ i l'interval de masses de treball de 46 a 450 m/z (temps de scan 0.42 s).

- **GC-MS** (Thermo): l'equip utilitzat és un Trace DSQ II (Thermo Fisher Scientific) amb una columna HP-5MS column of 30 m \times 0.25 mm I.D \times 0.25 μm film thickness (Crosslinked 5% Ph Me Siloxane) subministrada per J&W Scientific. El mètode fou 1 min a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, increment lineal de temperatura a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, rampa a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ i manteniment de la temperatura a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 10 min. El port d'injecció es mantenia a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ i la línia de transferència del GC al MS a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les mostres, ja tractades, s'injectaven mitjançant un injector automàtic en mode split 1:20, amb un flux d'heli en columna de 1 ml/min. El voltatge era de 70eV en el mode full scan, amb un interval de masses de 50-650 m/z . La temperatura de la font iònica era de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i la temperatura del quadrupol de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La metodologia de tractament de les mostres, tant la utilitzada per a plaguicides com la utilitzada per a analitzar compostos carbonílics, alcohols i àcids carboxílics es descriurà més endavant.
- **HPLC** (Agilent 1050): sistema de cromatografia líquida que consta d'una bomba quaternària (Agilent 1050), un autoinjector (Agilent 1100) i un detector UV (Agilent 1050). Aquest sistema només s'ha emprat per a les anàlisis de compostos carbonílics per derivatització amb 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Les mostres es recolliren en cartutxos de sílica carregats amb DNPH (de Waters), s'eleixen en 2 ml d'acetonitril (ACN) i després de deixar-les reaccionar tota la nit a temperatura ambient, són injectades en el sistema. Els cromatogrames es graben a 360 i 400 nm. El

gradient de fase mòbil utilitzat és: 1 min a 40/60 (v/v) ACN/H₂O, 10 min de gradient lineal fins 100% de 60/40 ACN/H₂O i manteniment fins la finalització del cromatograma (aproximadament 30 min). La columna emprada és una Kromasil 100 C18 (Scharlab, 150 mm, 4.6x5 mm) i la temperatura de treball, temperatura ambient.

- *LC-MS* (Surveyor +MS LCQ Advantage, Thermo-Fisher Scientific): consta d'una bomba de gradient MS Surveyor, un detector UV de díode array (PDA Surveyor), un autoinjector (AS Surveyor) amb desgasificador i un forn per a la columna; aquest sistema LC està acoblat a un espectròmetre de masses LCQ Advantage. Aquest sistema es va utilitzar tant per a les anàlisis de compostos carbonílics (quan no es feia per HPLC) com per a les anàlisis de plaguicides en les mostres de camp. La metodologia d'extracció dels plaguicides es descriurà més endavant, junt amb el mètode emprat per a la injecció en l'equip.

4.2.5 Sistemes per a la determinació de partícules.

Els aerosols formats durant els experiments s'han caracteritzat, a més de químicament analitzant filtres en GC-MS, utilitzant un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), veure Figura 4-11. El sistema SMPS consisteix en un analitzador diferencial de mobilitat elèctrica i d'un comptador de partícules. La mostra travessa un neutralitzador i només una part de les partícules es carreguen, al passar pel classificador i aplicar un camp elèctric, això permet extraure del fluxe les partícules carregades d'un diàmetre determinat. La variació progressiva del camp elèctric permet cobrir un interval ampli de grandària de partícules (de 10 a 1000 nm). Una part de les partícules carregades se compta amb ajuda d'un comptador de partícules (CPC) on hi ha un nucli de condensació. Aquest condensa butanol sobre les partícules submicròniques que, llavors, poden ser detectades per un sistema òptic. L'aplicació successiva dels processos d'extracció i comptatge, permet

determinar la distribució de les partícules en grandària i volum en l'interval de diàmetre de 11-789 nm en temps real. Per a la determinació del nombre de partícules es disposa del sistema model TSI3022A CPC (eficiència de contada >90% 10 nm) i per a la distribució per grandària, el model TSI3081 DMA (differential Mobility Analyser) amb un temps d'escombrat de 300 s. Aquest sistema proporciona les concentracions d'aerosols assumint formes esfèriques i la correcció multi - càrrega per al material orgànic condensat . Els fluxos de beina i mostreig d'aerosols es fixen a 3 L min^{-1} i 0.30 L min^{-1} , respectivament.



Figura 4-11: Fotografia de l'equip SMPS.

Per a la determinació de la massa de les partícules s'ha utilitzat un sistema TEOM. El TEOM consta d'una microbalança de quars amb un filtre oscil·lant sobre el que es depositen les partícules. La disminució de la freqüència de vibració del filtre està associada a la massa de les partícules que s'han depositat sobre ell. També mesura la concentració màssica de les partícules. Es disposa d'un TEOM (Serie 1400 A), Tapered Element Oscillating Microbalance (Ruppercht and Patashnick Inc.) que es mostra a la Figura 4-12, amb una velocitat d'escombrament (*scan*) de 1 min. Les partícules es recollen en un filtre de 0.5 cm de diàmetre que incorpora una microbalança amb llibertat per a oscil·lar . El sistema funciona amb un flux de mostreig de 3 L min^{-1} a 27°C , un *inlet* de PM1 amb tall per a $1\mu\text{m}$.



Figura 4-12: Fotografia del TEOM.

Quan es treballa amb el sistema SMPS, les concentracions màssiques es calculen a partir de les concentracions volumètriques considerant que les partícules tenen totes una densitat de 1 g cm^{-3} . Si aquesta hipòtesi és correcta, les concentracions màssiques donades pel TEOM i el SMPS seran paregudes. Si són diferents, s'haurà de calcular la densitat de les partícules a partir de la relació entre els valors donats pel TEOM i el SMPS.

4.2.6 Sistema de control de monitors i altres equips.

La informació obtinguda dels diferents monitors, actinòmetres i de la torre meteorològica estan connectats a un ordinador a través d'un *data logger*, o compilador de dades. D'aquesta manera, més de 20 senyals diferents, com per exemple: temperatura, pressió, humitat relativa, etc, poden ser recollides al mateix temps.

El temps d'integració per a cada un dels canals pot ser diferent i sempre es treballa en hora solar amb tots el equips sincronitzats.

4.3 Procediment experimental.

4.3.1 Passos per a realitzar un experiment tipus.

En general, a l'hora de dur a terme un experiment en les cambres de simulació, es segueix el següent esquema:

1. S'engeguen els equips implicats en l'experiment (Monitors, FTIR, instruments de mesura de partícules, etc) i s'agafen els corresponents blancs de la cambra, incloent en aquest cas aquells sistemes de mostreig *off-line* que es vagen a emprar (mostreig amb cartutxos DNPH o C18, XAD-2, fibres SPME etc).
2. Quan els blancs han acabat, s'introdueix el compost de referència, SF₆, amb el que es seguirà la dilució i pèrdues al llarg de l'experiment.
3. S'introdueixen els reactius implicats a l'experiment en quantitat coneguda, per volum o per pesada en balança de precisió. Habitualment, s'introdueixen d'un en un, deixant entre cada introducció el temps necessari per a que els diferents equips de mesura puguin agafar una mostra completa. Per exemple en el cas del FTIR, es deixa que agafe un espectre complet com a mínim (300 scans); si es tracta de mostres per a analitzar *off-line* mitjançant GCMS o LCMS, les matrius es mostren durant 30 min. D'aquesta manera es redueix l'error implicat en les quantificacions dels diferents equips.
4. Un cop tots els reactius estan dintre de la cambra, es deixa la cúpula tancada durant un mínim de 30 min per a estudiar les possibles pèrdues dels composts per adhesió a les parets de la cambra.

5. Després, si és un experiment que necessita llum solar, es procedeix a l'apertura de la cambra i es deixa que la reacció segueixca el seu camí. Normalment es deixen transcórrer entre 3-6 h amb la cúpula oberta.
 - a) En el cas d'una fotòlisi, simplement es deixa que els compostos reaccionen per acció de la llum solar.
 - b) En el cas d'una foto-oxidació cal afegir radicals OH – generats *in situ*- a la mescla reactiva i deixar que aquests, junt amb la llum solar, reaccionen amb la resta de compostos.
 - c) En el cas d'una ozonòlisi, la cúpula es manté tancada, s'afegeix la concentració desitjada d'ozó i es deixa reaccionar durant 3-5 h.
6. Un cop transcorregut el temps desitjat, es tanca la cúpula i es deixen 30 min de mostreig amb la cambra tancada. D'aquesta manera es poden estudiar les pèrdues de les partícules i fer les correccions oportunes.
7. Un cop finalitzat tot, es desconnecten els equips i es deixa oberta l'entrada forçada d'aire net i sec durant tota la nit per a que la cambra es neteje.

4.3.2 Introducció de compostos en les cambres de simulació.

Segons la volatilitat dels reactius implicats en un experiment, el mètode d'introducció d'aquests serà diferent.

⇒ En el cas dels gasos, com el SF₆, es recolleix una quantitat coneguda en un xeringa per a gasos i s'injecta directament en la cambra a través d'un dels ports de mostreig. En aquest cas, la introducció és una qüestió de segons.

- ⇒ En el cas de líquids o sòlids relativament volàtils a temperatura ambient, s'agafa una quantitat coneguda dels mateixos (per pesada en un vial tancat o per volum) i es diposita en un recipient de vidre especialment dissenyat per a la introducció dels composts en la cambra, anomenat *impinger* (veure Figura 4-2A). Aquest es connecta a un flux d'aire pur dels compressors per un costat, i a la cambra per un altre. En quant s'obre la clau de l'aire dels compressors, el compost es volatilitza i es empenyat per l'aire a l'interior de la cambra. En aquest cas, la introducció pot ser una qüestió de segons o pocs minuts (en funció de la quantitat de compost que es vaja a introduir i de la seua volatilitat).
- ⇒ En el cas de líquids o sòlids semi-volàtils, el procediment es similar a l'anterior però s'ajuda la introducció del compost calfant lleugerament l'*impinger*. Al mateix temps, pot afegir-se un serpentí calfant a 120-150 °C amb una entrada addicional d'aire net i calent (per a evitar condensacions) que ajude a l'entrada del compost en fase gas, dintre de la cambra, com es pot veure a la
- ⇒ Figura **4-13**. En aquest cas és molt important tindre en compte que hi ha compostos que no són estables a altes temperatures o que poden degradar-se, per tant s'ha d'operar amb cura de no arribar a eixes temperatures. En aquest cas, la introducció sol ser un procés lent que pot durar poc més d'una hora (compostos que necessiten més temps per a introduir-se són descartats perquè es consideren no volàtils).

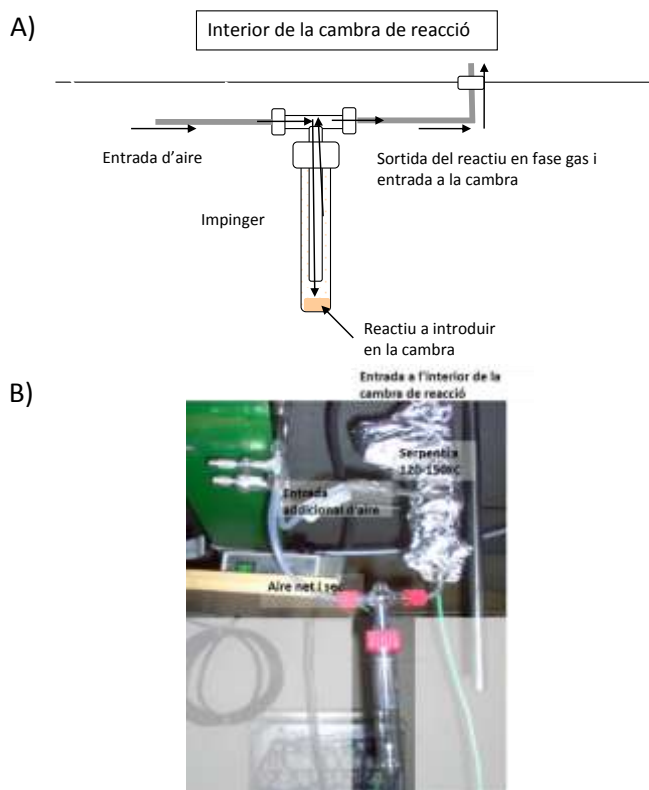


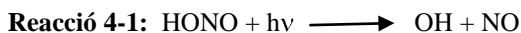
Figura 4-13: A) Esquema del sistema utilitzat per a la introducció de compostos en les cambres de simulació. B) fotografia del dispositiu situat en una de les cambres.

4.3.3 Generació de radicals OH

La formació de radicals OH, necessaris per a les reaccions de foto-oxidació, es realitza mitjançant la fotòlisi de l'àcid nitrós (HONO), que implica la introducció de NO_x en el sistema reactiu de les cambres, o amb la fotòlisi del peròxid d'hidrogen (H_2O_2), sense addició de NO_x a la mescla reactiva.

4.3.3.1 Fotòlisi de l'àcid nitrós

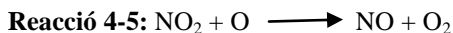
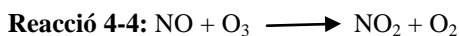
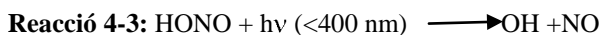
La generació dels radicals OH es produeix al produir-se la següent reacció:



L'àcid nítrós (HONO) és sintetitzat *in-situ*. Per a generar HONO es va afegint mitjançant una bomba peristàltica, una solució de NaNO_2 (1.5 %) sobre una solució diluïda de H_2SO_4 (30%) situada en un matrau de fons rodó amb agitació constant i una entrada amb aire net i una sortida connectada directament a la cambra de reacció. Es tracta d'una reacció pràcticament instantània, de manera que conforme es va generant HONO, aquest es introduït en la cambra per acció de l'aire que està contínuament entrant en el baló. En les condicions emprades en tots els experiments de foto-oxidació, s'aconsegueix una velocitat d'introducció de HONO d'aproximadament 2 ppb/min.



Ara bé, s'ha de tenir en compte que la introducció de HONO utilitzant aquesta reacció, a més a més de la formació dels radicals OH també produeix quantitats significatives de NO i NO_2 . Aquests poden reaccionar amb espècies presents en la cambra. D'aquesta manera, els equilibris que s'han de considerar amb els composts mencionats són els que es mostren en les reaccions :



D'aquesta manera, a més dels radicals OH, s'estan introduint NO/ NO_2 .

4.3.3.2 Fotòlisis del peròxid d'hidrogen (H_2O_2)

La generació de radicals OH també es pot produir per reacció del H_2O_2 amb la llum:

Reacció 4-6: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu (<320 \text{ nm}) \rightarrow 2 \text{ OH}$

En aquest cas es treballa sense addició de NO_x , encara que es necessita de dies més clars i assolellats per a poder trencar la molècula i generar els radicals OH.

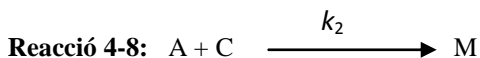
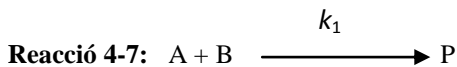
4.3.4 Generador d'ozó

Per a generar l'ozó es disposa d'un generador d'ozó connectat a ambdues cambres. Es fa passar un corrent d'oxigen procedent d'una botella d'oxigen pur (Abelló-Linde, puresa 5.0) al generador, on s'aplica una descàrrega d'alt voltatge -10000 V- que transforma el O_2 en O_3 . A través de tubs de tefló connectats a les cambres, el O_3 generat arriba a l'interior d'aquestes. El sistema funciona generant, aproximadament, 25 ppb/min d'ozó. Habitualment es calcula el temps necessari per a aconseguir una determinada concentració d' O_3 .

4.4 Determinació de les constants de velocitat.**4.4.1 Mètode de càlcul de velocitats de reacció, temps de vida mitjana i temps de vida**

Les constants de velocitat en fase gas per a composts d'interés atmosfèric es poden calcular per mètodes absoluts o per mètodes relatius. En aquest treball només les reaccions de foto-oxidació amb els radicals OH es duen a terme utilitzant un procediment relatiu. Sempre i quan una de les constants de velocitat haja estat determinada independentment, la segona constant de velocitat pot calcular-se a partir de la relació experimental existent entre elles.

Per exemple, per a determinar la constant de velocitat relativa per a una espècie química *A*, que està competint amb altres dues espècies *B* i *C* esquematitzat en les següents reaccions:



On B i C són dos composts que estan competint per A , M i P són els productes de eixes reaccions i k_1 i k_2 són les constants de reacció de cada un dels composts envers A . Seguint la variació en el temps de la concentració dels composts B i C , la dels productes de la reacció P i M o les variacions en la concentració d'un d'ells i la del compost A és possible calcular la relació entre ambdues constants de reacció k_1/k_2 .

Per exemple, si se segueix la variació en la concentració dels composts B i C :

$$\text{Equació 4-2} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A][B]$$

$$\text{Equació 4-3} \quad -\frac{d[C]}{dt} = k_2 [A][C]$$

Reorganitzant les equacions per a poder aïllar A , queden:

$$\text{Equació 4-4} \quad -\frac{d \ln[B]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\text{Equació 4-5} \quad -\frac{d \ln[C]}{dt} = k_2 [A]$$

Si aïllem el valor del compost d'interès A , combinant les equacions anteriors:

$$\text{Equació 4-6} \quad [A] = -\frac{1}{k_1} \frac{d \ln[B]}{dt} = -\frac{1}{k_2} \frac{d \ln[C]}{dt}$$

Integrant entre $t=0$, on les concentracions dels composts implicats són $[B]_0$ i $[C]_0$ i un temps t de concentracions $[B]_t$ i $[C]_t$, s'obté l'equació:

$$\text{Equació 4-7} \quad \ln \frac{[B]_0}{[B]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[C]_0}{[C]_t}$$

Representant gràficament $\ln([B]_0/[B]_t)$ respecte de $\ln([C]_0/[C]_t)$ es pot obtenir una recta de pendent k_1/k_2 , com es mostra a la Figura 4-14:

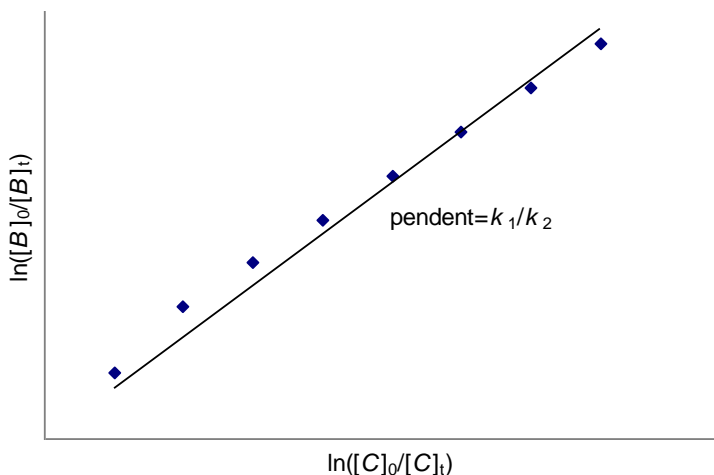


Figura 4-14: Representació gràfica del decaïment relatiu de les espècies B i C en presència de l'espècie A.

Si es coneix el valor absolut de la constant d'una de les espècies implicades a la temperatura d'interès –obtinguda en estudis independents– llavors es possible obtenir el valor de la constant per a l'altra de les espècies.

Entre els avantatges que presenta el càlcul de les constants per tècniques relatives es troba el fet que aquests càlculs relatius poden fer-se amb una major precisió que quan es fa la determinació mitjançant tècniques absolutes.

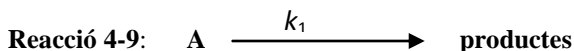
Un altre avantatge important es que, habitualment l'espècie A que sol ser una espècie altament reactiva, com els radicals OH, i solen ser difícils de mesurar, no necessita ser seguida en la reacció. Només és necessari seguir les variacions temporals en la concentració de les espècies B i C, que habitualment són espècies estables i que poden ser seguides amb equips tipus GC, FTIR etc.

Per altra banda, les reaccions de fotòlisis i les reaccions amb ozò, es determinen de manera absoluta. Com més endavant es mostrarà, per al cas de les fotòlisis es considera que es una reacció de primer ordre i per a les ozonòlisis –que són reaccions de segon ordre- s'adopta l'aproximació de pseudo-primer ordre.

De qualsevol manera, un cop determinades les constants de velocitat es poden obtenir els temps de vida i els temps de vida mitjana dels compostos. La constant de velocitat és una mesura quantitativa de la rapidesa amb que una reacció ocorre (Finlayson-Pitts i Pitts 1999), per tant dóna també una idea del temps que aquest compost (o composts) pot romandre en l'atmosfera en unes determinades condicions. En aquest sentit, en química atmosfèrica s'utilitzen els paràmetres temps de vida mitjana ($t_{1/2}$) o temps de vida (τ) d'un contaminant respecte de la reacció amb espècies làbils com els radicals OH, NO₃, fotòlisis o O₃.

El temps de vida mitjana és el temps que un contaminant necessita per a reduir la seua concentració a la meitat del valor inicial que tenia. Per la seua part, el temps de vida (natural) és el temps que un contaminant necessita per a reduir la seua concentració inicial en 1/e. Ambdós paràmetres estan relacionats amb la constant de velocitat i les concentracions de les espècies implicades en les reaccions. En funció del tipus de reacció, si és de primer o segon ordre, s'obtenen diferents equacions.

⇒ En el cas d'una reacció de primer ordre, com són les fotòlisis:



La llei de velocitat ve donada per l'expressió:

Equació 4-8:
$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]$$

reorganitzant:

$$\frac{-d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

Equació 4-9:

Llavors, integrant entre el temps inicial $t=0$ on la concentració del compost és $[A]_0$ i un temps t , on la concentració ha variat fins a $[A]_t$, s'obté:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$$

Equació 4-10:

Tenint en compte que, per definició,

$$t = t_{1/2} \quad [A] = 0.5[A]_0$$

Equació 4-11:

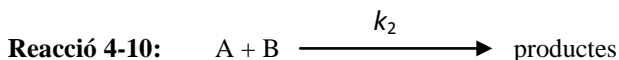
Substituint en l'equació, s'obté:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 0.5}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$$

Equació 4-12:

Com que les reaccions de fotòlisis són reaccions de primer ordre, per a calcular els temps de vida mitjana ($t_{1/2}$) respecte de la fotòlisi per a un compost donat, es pot estimar emprant l' Equació 4-12.

⇒ Quan es tracta de reaccions de segon ordre, com ocorre amb les ozonòlisis:



l'equació per a calcular el temps de vida mitjana queda de la següent manera:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_2 [B]}$$

Equació 4-13:

on $[B]$ és l'espècie reactiva amb la que està reaccionant A i k_2 la constant de reacció d'aquest envers B .

Fent el mateix però considerant que τ és el temps de vida a l'atmosfera d'un compost donat:

$$t = \tau$$

$$[A] = \frac{[A]}{e}$$

Equació 4-14:

Per altra banda, les expressions per al càlcul del temps de vida d'un compost, segons la reacció siga de primer ordre s'obtenen a partir de les següents equacions:

$$\tau = \frac{1}{k_1}$$

Equació 4-15: per a reaccions de primer ordre

o de segon ordre:

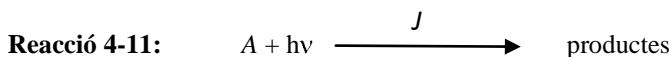
$$\tau = \frac{1}{k_2 [B]}$$

Equació 4-16: per a reaccions de segon ordre

Com ja s'ha esmentat, les reaccions de fotòlisi són reaccions de primer ordre, de manera que si J és la constant de fotòlisi, el temps de vida del compost A per fotòlisi ve donada per l'equació:

$$\tau = \frac{1}{J}$$

Equació 4-17:



Per altra banda, les reaccions amb els radicals OH , NO_3 o l'O_3 poden considerar-se processos de segon ordre, de manera que el temps de vida d'un

compost envers qualsevol de les espècies oxidants mencionades ve donat per l'expressió:

Equació 4-18:
$$\tau = \frac{1}{k_x [X]}$$



on k_x és la constant de velocitat de la reacció del compost considerat amb l'oxidant que interesse, i $[X]$ és la concentració mitjana de l'oxidant a l'atmosfera. Les concentracions mitjanes d'aquests oxidants són variables. Per exemple la concentració dels radicals OH varia segons la localització geogràfica, l'altitud i també segons el moment del dia en que es produeix la reacció. Per aquesta raó, quan es dona el temps de vida d'un compost respecte de la reacció amb els radicals OH, s'indica també quina és la concentració mitjana de radicals que s'ha considerat per a fer el càlcul.

Ara bé, a l'hora de donar el temps de vida d'un compost a l'atmosfera, s'ha de considerar si aquest desapareix només per un tipus de reacció –per exemple, per fotòlisi o per reacció amb els radicals OH- o per una combinació d' alguns d'aquests processos. En el cas més genèric, quan el compost desapareix degut a una combinació de reaccions atmosfèriques, el temps de vida atmosfèric que determinarà la desaparició del mateix de l'atmosfera serà aquell que siga menor, excepte quan siguin semblants que hi haurà una competència entre els processos implicats (Finlayson-Pitts i Pitts 1999):

4.4.2 Càlcul de les constants de fotòlisi.

Per a determinar la velocitat de reacció d'un plaguicida per fotòlisi s'ha de tenir en compte que els radicals OH, encara que a concentracions molt reduïdes, sempre estan presents a l'interior de les cambres. Per aquesta raó, per a assegurar que el plaguicida només reaccione per acció de la llum, es pot

afegir un compost que tinga facilitat per a reaccionar amb els radicals OH. Si s'afegeix en excés, actuarà com a un “eliminador” de radicals OH (*scavenger*), si s'introdueix en una concentració reduïda s'utilitza com a traçador per a determinar la quantitat de radicals OH presents a la cambra (*tracer*).

Per altra banda, donat el funcionament de les cambres de simulació, es produeixen, tot al llarg d'un experiment, unes pèrdues per dilució que s'avaluen considerant el decaïment del compost SF₆, que no reacciona amb cap altre compost i que s'analitza per FTIR cada vegada que es fa un experiment.

Utilitzant l'expressió:

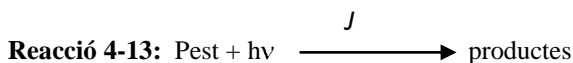
$$\ln \frac{[SF_6]_0}{[SF_6]_t} = k_{dil} \cdot t$$

Equació 4-19:

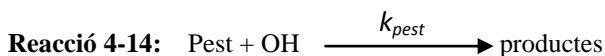
on $[SF_6]_0$ i $[SF_6]_t$ són les concentracions inicials i a un temps t del compost, i k_{dil} es la velocitat de dilució de la cambra.

Com el plaguicida a estudiar podrà desaparèixer degut a reaccions de:

a) Fotòlisi



b) Reacció amb els radicals OH



c) Pèrdua de plaguicida per dilució de la cambra: k_{dil}

d) Pèrdua o retenció del plaguicida en les parets de la cambra (també anomenades “*wall losses*”): k_{wl}

Tenint en compte tots aquests processos, la desaparició del plaguicida vindrà donada per l'equació:

$$\ln \frac{[pest]_0}{[pest]_t} = (J + k_{pest}[OH] + k_{dil} + k_{wl})t = k_{TOT}t$$

Equació 4-20:

on $[pest]_0$ i $[pest]_t$ són les concentracions de plaguicida inicial i a un temps t , respectivament. Per la seua part, J és la constant de fotòlisi, k_{pest} és la constant de reacció amb els radicals OH, k_{dil} són les pèrdues de plaguicida que es produeixen degut a la dilució de la cambra i k_{wl} són les pèrdues degudes a l'adsorció del plaguicida sobre les parets de tefló de les cambres.

Per a avaluar k_{wl} es deixa el plaguicida a l'interior de la cambra durant, com a mínim 30 minuts, en la foscor. D'aquesta manera, quantificant el decaïment del plaguicida es pot obtenir el valor de k_{wl} (cal tenir present que està inclosa la dilució de la cambra).

Si s'ha utilitzat un traçador per als radicals OH, es possible estimar la seua concentració en la cambra per a tindre-la en compte per a fer els càlculs. En aquest cas és necessari conèixer la constant de reacció del traçador respecte dels radicals OH. L'equació a partir de la qual es pot obtindre la concentració dels radicals OH a la cambra és:

$$\ln \frac{[tracer]_0}{[tracer]_t} = (k_{tracer}[OH] + k_{dil})t = k't$$

Equació 4-21:

on $[tracer]_0$ i $[tracer]_t$ són les concentracions inicials i després d'un temps t de reacció del compost emprat com a traçador, k_{tracer} és la constant de reacció d'aquest compost amb els radicals OH i k_{dil} són les pèrdues per dilució de la cambra. Representant el $\ln([tracer]_0/[tracer]_t)$ respecte del temps, i ajustant per mínims quadrats a una recta, s'obté el valor de k' i d'ahí es pot obtenir el valor de [OH] en la cambra:

$$k' = k_{\text{tracer}}[\text{OH}] + k_{\text{dil}}$$

$$[\text{OH}] = \frac{k' - k_{\text{dil}}}{k_{\text{tracer}}}$$

Equació 4-22:

En cas de que es tinguen indicis per a pensar que el plaguicida no va a reaccionar amb els radicals OH, l'expressió per a calcular la constant de fotòlisi es simplifica:

$$\ln \frac{[\text{pest}]_0}{[\text{pest}]_t} = (J + k_{\text{dil}} + k_{\text{wl}})t = k''t$$

$$k'' = J + k_{\text{dil}} + k_{\text{wl}}$$

Equació 4-23:

on $[\text{pest}]_0$ i $[\text{pest}]_t$ són les concentracions inicials i després d'un temps t de reacció del plaguicida. Representant $\ln([\text{pest}]_0/[\text{pest}]_t)$ respecte del temps, i ajustant per mínims quadrats a una recta, s'obté el valor de k'' i conegudes k_{dil} i k_{wl} , s'obté el valor de J . No obstant, normalment sempre s'afegeix un *scavenger* de radicals OH –que sol ser ciclohexà- per a assegurar que la reacció del compost siga a través de la fotòlisi.

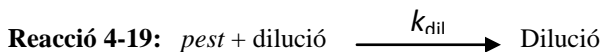
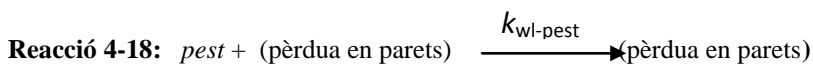
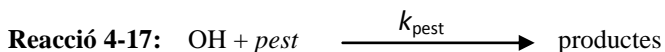
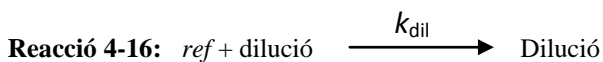
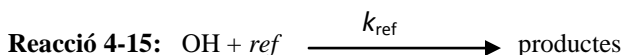
4.4.3 Càlcul de les constants de velocitat amb els radicals OH.

Per a obtenir el valor de la constant de velocitat envers els radicals OH s'utilitza, en tots els casos, el mètode de velocitats relatives –explicat a l'apartat 4.4.1.

El plaguicida d'interès s'introdueix a la cambra de simulació junt amb un compost de referència del qual es coneix la constant de reacció envers els radicals OH. Interessa que les constants de reacció del plaguicida –desconeguda experimentalment- i la del compost de referència siguin el més paregudes possibles, per a evitar que un d'ells consumeixca ràpidament els OH i deixi a l'altre compost sense quasi possibilitats per a reaccionar. Per aquesta

raó s'utilitza el programa AOP, inclòs dintre del software de lliure adquisició EPIweb, per a tindre un valor estimat d'aquesta constant. Amb aquest valor estimat, es busca un compost que tinga una constant de reacció amb els radicals OH pareguda. En cas de que s'observe que el valor estimat és molt diferent del calculat experimentalment, es repeteix l'experiment buscant un altre compost de referència amb una constant més semblant al valor experimental preliminar calculat, com es vorà a l'apartat 5 de Resultats experimentals.

Els radicals OH, generats mitjançant HONO o H₂O₂, reaccionen competitivament amb els dos reactius presents a la cambra: el plaguicida i el compost de referència:



On *pest* és el plaguicida d'interés, *ref* és el compost utilitzat com a referència, i k_{pest} i k_{ref} són les constants de reacció envers dels radicals OH del plaguicida i de la referència, respectivament i k_{dil} és la dilució que es produeix a la cambra i $k_{\text{wl-pest}}$ són les pèrdues que es produeixen del plaguicida a les parets de la cambra (en general, es considera que el compost de referència te unes pèrdues en parets insignificants i per tant no es consideren; en cas contrari s'hauria d'afegir el terme equivalent a la Reacció 4-18 però substituint *pest* per *ref*).

Tenint en compte que:

$$\text{Equació 4-24: } -\frac{d[\text{ref}]}{dt} = k_{\text{ref}}[\text{OH}][\text{ref}] + k_{\text{dil}}[\text{ref}]$$

Equació 4-25:

$$-\frac{d[\text{pest}]}{dt} = k_{\text{pest}}[\text{OH}][\text{pest}] + (k_{\text{dil}} + k_{\text{wl-pest}})[\text{pest}]$$

Aïllant el valor de [OH] en ambdues expressions, igualant, i integrant entre $t=0$, on les concentracions de plaguicida i la referència són $[\text{pest}]_0$ i $[\text{ref}]_0$ respectivament, i el temps t , on les concentracions són $[\text{pest}]_t$ i $[\text{ref}]_t$ respectivament, s'obté la següent equació:

Equació 4-26:

$$\ln \frac{[\text{pest}]_0}{[\text{pest}]_t} - (k_{\text{dil}} + k_{\text{wl-pest}})t = \frac{k_{\text{pest}}}{k_{\text{ref}}} \left(\ln \frac{[\text{ref}]_0}{[\text{ref}]_t} - k_{\text{dil}}t \right)$$

Les concentracions de plaguicida i referència es mesuren experimentalment, amb les tècniques analítiques disponibles, i de la pendent obtinguda de representar $\ln([\text{pest}]_0/[\text{pest}]_t)$ en funció de $\ln([\text{ref}]_0/[\text{ref}]_t)$ i ajustar per mínims quadrats, s'obté el valor de $k_{\text{pest}}/k_{\text{ref}}$. Coneguda k_{ref} , es pot calcular el valor experimental de k_{pest} :

$$\text{Equació 4-27: } k_{\text{pest}} = (\text{pendent})k_{\text{ref}}$$

4.4.4 Càlcul de la constant de reacció envers l'ozó.

La reacció de l'ozó amb els plaguicides també s'ha estudiat de cara a obtenir el valor experimental de la constant de velocitat amb l'ozó. Per a calcular la constant de la reacció de segon ordre de l'O₃ amb el pesticida es treballa en condicions de pseudo-primer ordre, amb un excés de concentració d'un dels reactius (generalment el plaguicida) respecte de l'altre. D'aquesta manera, si

es treballa amb un excés de plaguicida, es pot determinar la constant de reacció seguint el decaïment en la concentració d'O₃ (reactiu en defecte). Per a fer aquests experiments, s'ha treballat sempre en la foscor. Les reaccions implicades en eixes condicions són:

Reacció 4-20: O₃ + pest \longrightarrow Productes

Reacció 4-21: O₃ + Impureses $\xrightarrow{k_{\text{imp-O}_3}}$ Productes

Reacció 4-22: O₃ + (pèrdua en parets) $\xrightarrow{k_{\text{wl-O}_3}}$ (pèrdua en parets)

Reacció 4-23: O₃ $\xrightarrow{k_{\text{dil}}}$ Dilució

Per tant, l'equació de velocitat queda de la següent manera:

Equació 4-28:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = (k_{O_3\text{-pest}}[pest] + k_{\text{imp-O}_3}[imp] + k_{\text{wl-O}_3} + k_{\text{dil}})[O_3]$$

On $k_{O_3\text{-pest}}$ és la constant de reacció del plaguicida amb l'O₃, $k_{\text{imp-O}_3}$ és la constant de reacció de les impureses amb l'O₃, k_{wl} són les pèrdues en les parets de la cambra i k_{dil} és la dilució de la cambra. $[pest]$, $[imp]$ i $[O_3]$ són les concentracions de plaguicida, impureses i ozó respectivament. Tenint en compte que la majoria dels plaguicides utilitzats tenen una puresa superior al 97%, les reaccions degudes a aquestes es consideren menyspreables. Per altra banda, les pèrdues en paret de l'O₃ són també menyspreables. D'aquesta manera, considerant que la concentració del plaguicida i de l'O₃ es corregeix per la dilució, l'equació queda:

$$\text{Equació 4-29: } -\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O_3\text{-pest}}[pest][O_3]$$

Tenint en compte que es treballa en condicions de pseudo-primer ordre, amb un excés mínim de plaguicida sobre l'O₃ de 10, amb la qual cosa:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k''[O_3]$$

Equació 4-30: $k'' = k_{O_3-pest} [pest]$

on $[pest]$ és la concentració de plaguicida inicial de plaguicida en excés respecte de l'O₃.

Integrant entre $t=0$ i un temps de reacció t , queda:

$$\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = k'' t$$

Equació 4-31:

La representació gràfica del $\ln([O_3]_0/[O_3]_t)$ front al temps deuria ser una recta, que ajustada per mínims quadrats, tindria com a pendent k'' . Coneguent la concentració de plaguicida emprada a l'experiment, és possible obtenir el valor de k_{O_3-pest} .

5 COMPOSTS ESTUDIATS

Donada la gran varietat de composts que es poden emprar com a plaguicides, de cara a realitzar la part experimental d'aquest estudi s'havia de seleccionar un grup entre tots els que existien i que podien ser aplicats.

L'objectiu final d'aquesta tesi és l'estudi del comportament en l'atmosfera, baix unes condicions controlades, d'un grup de plaguicides prèviament seleccionat tenint en compte que es tracta –en molts casos- de composts semivolàtils. Aquesta característica implica, com es mencionarà seguidament, una selecció específica de cara a determinar quins composts es poden estudiar a les cambres de simulació i modes d'introducció a la cambra específiques.

5.1 Les cambres de simulació EUPHORE.

A l'hora d'estudiar el comportament en fase gasosa dels plaguicides a les cambres de simulació EUPHORE, s'ha de tindre present la limitació derivada del mètode d'introducció dels composts dintre de les cambres. Com s'ha explicat al capítol anterior (punt 4.3.Procediment experimental), els plaguicides, siguin sòlids o líquids, s'introdueixen dintre de la cambra calfant i fent passar al mateix temps una corrent d'aire que arrastra el compost a l'interior. Per aquesta raó composts que tinguen pressions de vapor (VP) per baix de 1×10^{-5} mmHg (1 mPa) presenten grans dificultats per a ser introduïts a les cambres, tot i que l'aire que ajuda a l'entrada del compost dintre de la cambra passa a través d'un serpenti d'acer calfat amb una manta calefactora.

Per altra banda, és important també conèixer l'estabilitat tèrmica del compost a estudiar, per a evitar degradacions durant la introducció. No obstant, són molts els plaguicides que poden ser estudiats en fase gas a les cambres de simulació i que poden ser introduïts segons la metodologia explicada

anteriorment. A més, per als compostos menys volàtils, poden utilitzar-se altres metodologies. Per exemple pot utilitzar-se fer-se el buit en un matrau amb el plaguicida, que es manté dintre d'un got *Dewar* amb N₂ líquid –per a assegurar no arrastrar el plaguicida mentre es fa el buit. Després, un cop retirat el *Dewar*, s'aplica calor sobre el matrau –amb una manta calefactora- i amb ajuda d'una corrent de N₂ s'introdueix el compost a la cambra.

A la Taula 5-1 es mostren les pressions de vapor d'alguns plaguicides amb un interès potencial per a ser estudiats a les cambres de simulació.

Taula 5-1: Pressions de vapor d'alguns plaguicides.

Plaguicida	CAS	VP (mm Hg)	VP T (°C)	VP Ref
clorpirifos	2921-88-2	2.03E-05	25.00	Tomlin, C. 1997
clorpirifos-metil	5598-13-0	4.20E-05	25.00	Tomlin, C. 1994
clorfenvinfos	470-90-6	7.50E-06	25.00	Tomlin, C. 1997
propaclor	1918-16-7	2.30E-04	25.00	USDA Pesticide properties database
piriproxifen	95737-68-1	2.18E-06	25.00	Tomlin, C. 1997
azoxistrobin	131860-33-8	8.25E-13	25.00	Tomlin, C. 1997
malatio	121-75-5	3.38E-06	25.00	USDA Pesticide properties database
imidacloprid	138261-41-3	1.68E-06	25.00	EPIweb 4.0 est
tiabendazol	148-79-8	4.00E-09	25.00	Wauchope, RD et al 1991
tebuconazol	107534-96-3	1.28E-08	20.00	Tomlin, C. 1997
hexitiazox	78589-05-0	2.55E-08	20.00	Tomlin, c 2003
imazalil	35554-44-0	1.19E-06	20.00	Tomlin, C 2003
metalaxil	57837-19-1	5.62E-06	25.00	Wauchope, RD et al 1991
carbendazim	10605-21-7	7.50E-10	20.00	Augustijn-Beckers, PWM, et al 1994
propanil	709-98-8	9.08E-07	25.00	USDA Pesticide properties database
bupofezin	69327-76-0	9.40E-06	25.00	Tomlin, C 1997
ometoat	1113-02-6	6.01E-05	20.00	Tomlin, C 1997
fentio	55-38-9	1.05E-05	25.00	Tomlin, C 1997
metidatio	950-37-8	3.37E-06	25.00	Wauchope, RD et al 1991
bitertanol	55179-31-2	1.89E-10	25.00	EPIweb 4.0 est
linda	58-89-9	4.20E-05	20.00	Tomlin, C 1997
trifluralin	1582-09-8	4.58E-05	25.00	Tomlin, C 1997
atrazina	1912-24-9	2.89E-07	25.00	Tomlin, C 1997
paratio-metil	298-00-0	3.50E-06	20.00	Tomlin, C 1997
quinoxifen	124495-18-7	1.50E-07	25.00	Tomlin, C 2003
fenpropimorf	67306-03-0	2.50E-05	20.00	Merck Index 1996
diazino	333-41-5	9.01E-05	25.00	Tomlin, C 1994
chloropicrina	076-06-2	2.38E+01	25.00	Yalkowsky, SH, Dannenfelser, RM 1992
diclorvos	62-73-7	1.58E-02	25.00	Tomlin, C 1994
metamidofos	10265-92-6	3.53E-05	25.00	Tomlin, C 1997

5.2 Selecció de plaguicides.

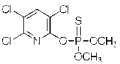

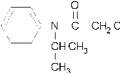
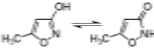
Per a dur a terme aquest treball es va seleccionar un grup de plaguicides que complia les següents condicions:

- 1) El seu ús estava permès per la Unió Europea (estaven inclosos en l'Annex I de la Directiva 91/414/CEE) quan es van començar els treballs experimentals, exceptuant un d'ells –el lindà- considerat molt persistent,
- 2) Eren productes autoritzats pel MAPA per a la seua comercialització en Espanya,
- 3) Eren suficientment volàtils i tèrmicament estables per a ser introduïts a les cambres de simulació,
- 4) Tenien pressions de vapor superiors a 1 mPa (a 25°C) per a trobar-se en fase al menys parcialment,
- 5) La forma d'aplicació als cultius fóra de tal manera que permetera la volatilització, encara que fos parcialment, ja fora durant l'aplicació del producte com posteriorment degut a l'erosió pel vent o des de les plantes, etc.
- 6) Plaguicides que pertanyeren a diferents tipus o famílies, és a dir, incloure herbicides, insecticides, fungicides...
- 7) Plaguicides que haveren estat detectats en camp prèviament,

De tots els composts que complien aquestes característiques, es van escollir 4, a més a més del lindà, compost prohibit a Europa i Estats Units des de fa dècades però altament persistent i encara detectat en l'aire de nombroses poblacions europees:

Tenint en compte el que s'ha mencionat, els plaguicides seleccionats per a dur a terme aquesta tesi es mostren a la Taula 5-2.

Taula 5-2: Plaguicides seleccionats i situació legal actual.

Família Química	Funció	Compost	Fórmula	CAS	Pes molecular	Situació legal	
Organofostat	Insecticida - Acaricida	Clorpirifos-metil		$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	5998-13-0	323	En ús
Organoclorat	Insecticida - Acaricida	Lindà		$C_6H_6Cl_6$	58-89-9	291	Prohibit
Cloroacetanilida	Herbicida	Propaclor		$C_{11}H_{14}ClNO$	1918-16-7	212	Exclós des de 31/12/2009
Oxazol	Fungicida	Himexazol		$C_4H_2NO_2$	10004-44-1	99	Exclós de 2008 a 2010, act. INCLÓS
Organoclorat	Insecticida	Cloropicrina	CCl_2NO_2	CCl_2NO_2	76-06-2	164	En ús (fins 12/2012), re-entriat

5.2.1 Herbicides: propaclor

El compost que es va a utilitzar en aquesta part és el propaclor, o també anomenat 2-cloro-*N*-isopropilacetanilida.

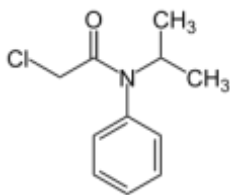


Figura 5-1: Estructura química del propaclor amb CAS [1918-16-7].

El propaclor és un plaguicida de la família cloroacetamida. Les acetamides són herbicides amplament utilitzats, tant en tractaments pre-emergents com en tractaments post-emergents, per a controlar anualment el creixement de males

herbes. Forma part d'un grup de plaguicides amb múltiples modes d'acció, el que redueix el risc de resistència a l'herbicida. És un plaguicida absorbit principalment pels brots de la mala herba quan aquests comencen a aparèixer, de manera que interromp el creixement cel·lular. També pot ser absorbit per les arrels i per tant, arribar a totes les parts de la planta.

El propaclor s'utilitza àmpliament en la protecció de la dacsca, sorgo, soia i una ampla varietat de vegetals. Generalment s'aplica sobre el sòl després de la plantació i abans de l'aparició de les males herbes.

Habitualment s'aplica amb *spray* immediatament després de plantar i en les 24 h següents es recomana aplicar irrigació suficient per a que el sòl estiga humit (en 3-4 cm de profunditat). El propaclor és un plaguicida que necessita, en general, aplicacions relativament altes (més de 12 L/ha) i és més car que altres (com metolaclor o alaclor) però més selectiu i efectiu. Pot aplicar-se sol – després de trasplantar- o en combinació amb altres, com pendimetalin o clortal–abans de trasplantar. En sòls humits té una persistència d'uns 35 dies, mentre que el seu temps de vida d'hidròlisi és superior als 5 mesos en aigües fosques, tamponades i estèrils (Konstantinou et al 2002). Pot sofrir degradació microbiana. És recomana no utilitzar-lo en cultius que estiguen baix de vidre o polietilè, ni en condicions extremes (ni molt seques ni molt humides).

Els herbicides cloroacetanilides tenen un ampli espectre d'aplicació tant pre-com post-aparició en el control de males herbes en un ampli grup de cultius.

El mode d'acció d'aquests herbicides no està totalment elucidat. Se sap que aquest tipus d'herbicides inhibeix la biosíntesis de lípids, alcohols, àcids grassos, proteïnes, isoprenoids i flavonoids. Mitjançant la inhibició de la síntesi d'alguns precursors terpenoids, sembla que aquest grup d'herbicides interfereix en la producció de *gibberellin*. Els terpens i les ceres es formen mitjançant camins de reacció diferents que empren coenzim A com a intermedis i substrats. Interferències en la síntesis d'ambdues substàncies

podria indicar un mecanisme comú d'inhibició a través d'accions sobre el coenzim A. Per altra banda, les cloroacetanilides es detoxifiquen a les plantes per conjugació amb el glutatió el que du a la suposició de que la seua acció herbicida va associada a l'acetil coenzim A, o similars, amb la consegüent inhibició de funcions crítiques per a la germinació o supervivència de les llavors (Hanley i Billington 2001)

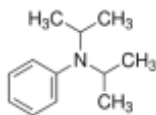
Els microorganismes degraden ràpidament en el sòl el propaclor en condicions aeròbiques, amb un DT_{50} d'alguns dies, bàsicament per dos camins diferents: la substitució del clorur per un camí hidrolític/oxidatiu per a formar el corresponent alcohol i l'àcid oxanilic; i per desplaçament del clor mitjançant el glutatió i les reaccions subsegüents de conjugació del glutatió per a formar multitud de metabòlits secundaris que contenen sofre (Roberts et al 1998).

Actualment el propaclor està pendent d'aprovació, tant als USA com a Europa. No obstant ha estat permès fins Octubre de 2009, raó per la qual s'ha pogut mesurar en Espanya i França (Borras et al 2011), (Coscolla, et al. 2010), (Yusa, et al. 2009).

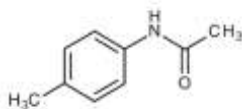
Donada la pressió de vapor del propaclor, 3.1×10^{-2} Pa (2.3×10^{-4} mm Hg) a 298 K, el compost és suficientment volàtil com per a ser emès a l'atmosfera malgrat cobrir-lo o incorporar-lo al sòl (Roberts et al 1998).

A més a més de l'estudi del comportament atmosfèric del propaclor, amb la determinació de les constants de velocitat per a les reaccions de fotòlisi, reacció amb els radicals OH i reacció amb l'O₃, s'han estudiat les reaccions amb els radicals OH de la N,N-diisopropilanilina i la N-metilacetanilida. Aquests composts, les estructures químiques dels quals es mostren a la

Figura 5-2 .



N,N-diisopropilanilina CAS [4107-98-6]



N-metilacetanilida CAS:[579-10-2]

Figura 5-2: Estructures químiques de la N,N-diisopropilanilina i la N-metilacetanilida.

És un plaguicida selectiu per a plantes crucíferes, lleguminoses de gra, liliàcies, roser i sorgo. Entre les espècies sensibles es troben l'ortiga menor (*Urtica urens*), l'ortiga major (*Urtica dioica*), la verdolaga (*Portulaca oleracea*), la pata de gallina (*Digitaria sanguinalis*), la camomila (*Chamomilla recutita*) i la camomila silvestre (*Anthemis arvensis*) per anomenar unes quantes, en cultius de ceba, coliflor, bajoqueta, sorgo i roser.

Estudis recents han trobat propachlor en mostres d'aire, tant en Europa (Coscolla, et al. 2010), (Yusa, et al. 2009) com als Estats Units (Peck i Hornbuckle 2005).

5.2.2 Fungicides: himexazol

El fungicida escollit en aquest estudi és l'himexazol, que pertany al grup dels oxazols. Es tracta d'un fungicida sistèmic que inhibeix el creixement del fong a l'interferir en la síntesi de l'ADN i que no té resistència coneguda. Habitualment s'utilitza en el tractament del sòl o les llavors per immersió en el fungicida i presenta entre 3 i 6 setmanes d'activitat contra els fongs. Afavoreix

el creixement de les plàntules i del sistema radical en arròs, moniato, albergínia, ceba, maduixa, pepino, tomata i carlota principalment. Al cas de l'arròs, coliflor, cogombre, tomata i carlota estimula la capacitat d'arrelar dels plantons.

El compost himexazol existeix en un equilibri tautomèric entre el 5-metilisoxazol-3-ol i la 5-metil-3(2H)-isoxazolona (Figura 5-3)

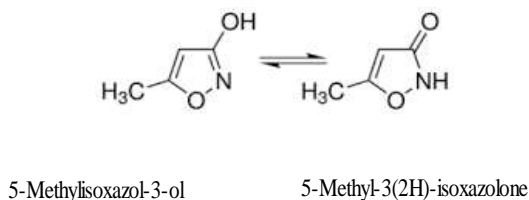


Figura 5-3: Equilibri tautomèric de l'himexazol.

Es tracta d'un fungicida sistèmic que també s'utilitza com a desinfectant del sòl. S'utilitza per a controlar infeccions del tipus *Fusarium* o *Pythium*, entre els cultius en els que s'aplica destaquen l'arròs, la canya de sucre, el tabac o les verdures. Un cop entre en la planta, l'himexazol es transforma ràpidament en glucòsids. La O-glucòsid té activitat fungicida com a resultat de la seua interferència en la síntesis del RNA i del DNA. La N-glucòsid, en canvi, ha estat associada a efectes que promouen el creixement de les plantes (Roberts et al 1998). Habitualment es proporciona com una pols que es mescla amb aigua i s'aplica com un *spray*, o també es pot utilitzar en forma de lletilla. Es un compost recomanat per a tractar malalties produïdes per fongs "telúrics", com poden ser els diferents *fusarium* vascular de tomata, carabasseta, meló o meló d'Alger, o esclerotiosis (*Athelia rolfsii*) entre altres quan es tracten les llavors d'arròs, ordi, dacs, olleguminoses, per posar uns exemples.

És un compost molt soluble en aigua (6.5 g L^{-1}), amb una pressió de vapor de 182 mPa a 25 °C.

La biodegradació de l'himexazol en el sòl es produeix en 10-30 dies (DT50), raó per la qual és classificat com a compost persistent (Roberts et al 1998). No obstant, donada la seua pressió de vapor, és un compost que pot ser emès a l'atmosfera un cop aplicat al sòl. Un cop en l'atmosfera, la degradació química dels composts orgànics volàtils pot ser iniciada per fotòlisi, o per reacció amb els radicals OH i/o NO_3 o bé per O_3 (Atkinson i Arey 2003). Es degrada per acció microbiana.

Ha estat demanada la retirada voluntària d'aquest compost del mercat, de manera que la data màxima de venda de formulacions que el continguen va ser 30/06/2010, encara que es va prohibir al 2011.

5.2.3 Insecticides: cloropicrina, clorpirifos-metil i lindà.

Per a dur a terme aquest treball s'han escollit tres insecticides:

1) El lindà (γ -HCH) és l'únic dels isòmers del hexaclorociclohexà que te propietats insecticides. Es tracta d'un compost d'una gran estabilitat, raó per la qual es va prohibir el seu ús en desembre de 2000, podent ser encara emprat en usos molt limitats fins juny de 2001, quan es va prohibir totalment emprar-lo a Europa. Es tracta d'un compost resistent a la degradació biològica i fotoquímica de manera que te una enorme persistència tant en l'aigua com a l'atmosfera, el que fa que pugua ser transportat llargues distàncies. Restes de lindà en l'atmosfera s'han trobat anys després d'haver-se prohibit totalment el seu ús (Scheyer et al 2005). També s'han trobat restes d'aquest compost en teixits humans, sang etc. (Carreño, et al. 2007). L'utilització de plaguicides en l'agricultura intensiva ha conduit a la contaminació del sòl, l'aigua i l'atmosfera a les zones d'aplicació i també en àrees remotes, generant preocupació al respecte dels seus efectes en la salut humana i el medi ambient

(Konradson, et al. 2003). Per a avaluar el potencial impacte mediambiental dels plaguicides, és necessari conèixer els mecanismes de degradació i els productes que es formen després de l'aplicació i utilització dels plaguicides.

Es sabut que els plaguicides poden emetre's a l'atmosfera mitjançant dispersió durant l'aplicació o bé després per volatilització des del sòl i/o la superfície de les fulles. La quantitat de producte emesa a l'atmosfera va a dependre de les seues propietats físiques i químiques i de les condicions atmosfèriques imperants en eixos moments, a més a més, del mètode d'aplicació (Espallardo et al 2012).

Un cop a l'atmosfera, els plaguicides, a l'igual que la resta de composts, es distribueixen entre les fases gasosa, líquida i particulada en funció de les seues propietats físiques i les condicions atmosfèriques (Tsai i Cohen 1991).

Els composts organoclorats són un important grup d'insecticides sintètics, desenvolupats fa més de 50 anys enrere. Aquest tipus d'insecticides foren emprats per protegir els cultius de les plagues per insectes i per protegir les persones d'algunes malalties –com la malària- a les regions tropicals. Malgrat que els insecticides organoclorats tenen un ample espectre d'utilització i costos de fabricació relativament baixos, la producció de molts d'ells s'ha reduït o inclús prohibit segons on, degut a que no són ràpidament biodegradables. De fet, són classificats com Composts Orgànics Persistents (en anglès *Persistent Organic Pollutants POP*) i han resultat ser composts que es poden acumular o bioconcentrar al llarg de la cadena alimentària i tenen efectes nocius sobre el medi ambient i les persones (Roberts et al 1998). Per altra banda, poden patir transport a llargues distàncies i es poden dipositar a les regions remotes, tals com l'Àrtic o l'Antàrtic.

L'hexaclorociclohexà està format, principalment, per 4 estereoisòmers α, β, γ i δ essent emprant sense purificació com a insecticida. No obstant és desitjable la purificació ja que només l'isòmer δ , el 15% aproximadament del

producte, actua com a insecticida. A la Figura 5-4 és mostren les estructures químiques dels 4 estereoisòmers.

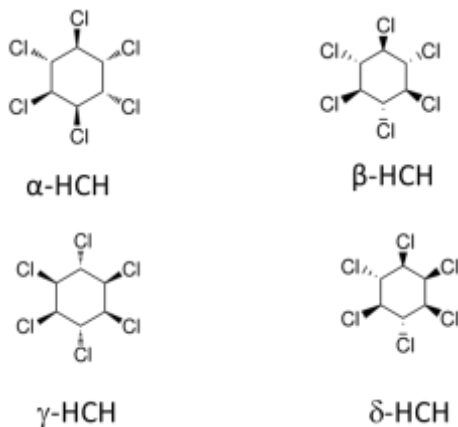


Figura 5-4: Estructures químiques dels quatre principals isòmers del hexaclorociclohexà.

El lindà (l'isòmer γ de l'hexaclorociclohexà) s'ha emprat per a controlar un ampli espectre de malalties causades per insectes i ectoparàsits.

S'utilitza en diferents tipus de cultius, en l'emmagatzemament de productes, s'aplica també en salut pública i en tractaments per a llavors (Roberts et al 1998). El lindà és una neurotoxina que interfereix en la funció del neurotransmissor àcid γ -aminobutíric (GABA) interactuant amb el canal clorur del complex receptor de la GABA en la posició de la picrotoxina.

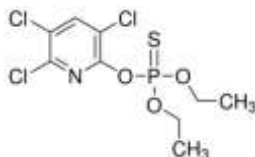
El camí de reacció metabòlic de degradació del lindà és complex amb un ampli nombre de metabòlits identificats. Les reaccions de deshidrogenació són importants per a formar clorociclohexans, clorobenzens i clorofenols insaturats (Roberts et al 1998 i referències citades).

El lindà és un producte prou volàtil (pressió de vapor 5.6 mPa a 20°C) i soluble en aigua (7.3 mg L⁻¹ a 25°C) i quan s'aplica als cultius, aproximadament el 30% del compost pot arribar a l'atmosfera on es degrada per oxidació o es deposita mitjançant la pluja. Si el compost s'aplica al sòl, pot arribar a les aigües superficials i profundes i produir contaminació a l'aigua d'ús humà.

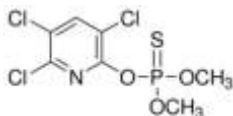
Malgrat que el lindà va ser prohibit en 2009, durant la Convenció d'Estocolm sobre POP, la seua persistència implica que encara queden concentracions apreciables de lindà al medi ambient (Yusa, et al. 2009).

2) També es va seleccionar el metil-clorpirifos ja que és un dels plaguicides més emprats a la Comunitat Valenciana, a més de tindre unes propietats físico-químiques adients per a poder treballar en les cambres, com ja s'ha mencionat anteriorment. Es tracta d'un insecticida organofosforat no sistèmic que actua tant per contacte, com per ingestió o inhalació. La seua acció es produeix per inhibició de l'enzim colinesterasa alterant els impulsos nerviosos dels insectes afectats. Es considera un compost amb una persistència al sòl baixa, i es descomposa per contacte amb l'aigua. Resulta efectiu contra un grup molt ampli d'insectes, entre ells es poden trobar: caparreta de la taronja o minador del clavell (*Cacoecimorpha pronubana*), coxinilla roja dels cítrics o poll roig (*Chrysomphalus dictyospermi*), escarabat de la creguilla (*Leptinotarse decemlineata*) o barrenador de la dacsca (*Ostrinia nubilalis*), també altres tipus de polls que ataquen als cítrics (*Aspidiotus nerii*, etc...), polilles que ataquen bresquillers o les flors dels cítrics i tot un ampli grup de varietats de pulgons per posar només uns quants exemples. Pot aparèixer resistència si s'utilitza amb massa freqüència, raó per la qual es recomana alternar el seu ús amb altres herbicides que tinguen modes d'acció diferents.

El clorpirifos-metil ((O,O-dimethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate) és un plaguicida organofosforat, amb l'estructura química que es mostra a la Figura 5-5:



Clorpirifos CAS[2921-88-2]



Clorpirifos-metil, CAS[5598-13-0]

Figura 5-5: Estructura molecular del clorpirifos i clorpirifos-metil.

Investigacions prèvies han mostrat que aquest insecticida pot ser emes a l'atmosfera de manera significativa, un cop aplicat. Rice i col·laboradors (Rice et al 2002) investigaren la volatilització d'una sèrie de plaguicides aplicats al sòl i van trobar que, un cop aplicat al sol, aproximadament un 10% de clorpirifos –compost anàleg- s'evaporava en 20 dies. S'han reportat concentracions superiors a 97.8 ng m⁻³ en aire ambient, tant en fase gasosa com particulada (Yusa, et al. 2009) i referències citades).

Clorpirifos i clorpirifos-metil tenen estructures moleculars semblants, com es pot veure a la figura 7.1, per tant seria d'esperar que presentaren tendències reactives semblants. Com la pressió de vapor del clorpirifos-metil és lleugerament superior a la del clorpirifos, es va escollir el primer per a treballar a la cambra.

3) La cloropicrina és el tercer dels insecticides seleccionat. Es va poder utilitzar fins el 30/06/2012, ja que ha demanat la retirada voluntària. És un fumigant que s'utilitza com insecticida aplicant-ho al sòl, tant combinat amb altres productes com individualment. Entre els productes amb els que es pot combinar es troben el 1,3-dicloropropè o el bromur de metil. Quan s'utilitza en combinació amb altres productes es busca que la cloropicrina faci d'agent detector donades les seues propietats lacrimògenes. Entre els seus usos està la desinfecció dels sòls per al conreu de maduixes. Altres vegades s'utilitza en tractaments de magatzem i pre-embarcament i en el control d'insectes en magatzems per a hortalisses fresques, fruits secs o grans de cereals, per exemple.

La cloropicrina és un plaguicida que s'ha emprat com a fumigant en el sòl abans de plantar. Es pot utilitzar sol o en combinació amb bromur de metil o 1,3-dicloropropè. S'utilitza per a controlar nematodes paràsits, fongs i males herbes en general (Leistra i Crum 1990) en cultius tals com les maduixes, els pimentons, les cebes, el tabac o les flors ornamentals. És tracta d'un compost altament tòxic per a les plantes. Quan s'utilitza com a fumigant en el sòl, mata qualsevol indicatiu de vida que hi haja a més a més de les llavors de les males herbes.

Donada la seua pressió de vapor (24 mmHg a 25 °C, 3.2 mPa), és un compost que és d'esperar que siga emès a l'atmosfera durant la seua aplicació o per evaporació des del sòl. També es pot utilitzar com a gas lacrimogen.

La cloropicrina és un gas irritant i molt tòxic que pot ser absorbit dintre de l'organisme per inhalació, ingestió o per contacte amb la pell. Exposicions a 15 ppm del compost durant més d'un minut no són tolerades pels humans. Exposicions a concentracions entre 0.3 i 0.4 ppm durant 3-30 segons, produeixen efecte lacrimogen i mal als ulls; una exposició a concentracions iguals o superiors a 1190 ppm durant 30 min és letal i produeix la mort per edema pulmonar.

5.2.4 Mesures de plaguicides en l'aire a la Comunitat Valenciana

L'estudi de l'impacte de la contaminació atmosfèrica sobre l'home és, actualment, un tema prioritari. Dintre dels contaminants que poden arribar a l'ésser humà es troben els plaguicides. L'exposició als plaguicides pot produir-se de dues maneres, principalment. Una d'elles és a través de l'aire que respirem i una altra a través dels aliments tractats o impregnats pels plaguicides.

La introducció dels plaguicides a l'atmosfera es pot produir mitjançant diferents processos, entre els que destaquen:

- la volatilització durant l'aplicació dels plaguicides,
- la volatilització dels plaguicides després de ser aplicats,
- l'erosió del sòl on s'han aplicat els plaguicides,
- la volatilització des de la superfície de les fulles o parts exteriors de les plantes
- la volatilització des de la superfície de les aigües a les quals han arribat
- etc.

En tots els casos, la quantitat de plaguicida que arribarà a l'atmosfera variarà segons les condicions meteorològiques, de vent, temperatura i humitat relativa. Altres factors a tenir en compte són les propietats físico-químiques del plaguicida en qüestió. Entre aquestes destaquen:

- la constant de Henry,
- la pressió de vapor,
- la solubilitat en aigua,
- el coeficient de partició i
- el coeficient d'adsorció.

La quantitat de compost que es volatiliza pot arribar a ser del 90% passats uns pocs dies (Segawa, et al. 1991), inclús plaguicides considerats poc volàtils poden arribar molt lluny adsorbits en aerosols o partícules.

Un cop a l'atmosfera, els plaguicides es distribueixen entre les distintes fases d'aquesta; la gasosa, la líquida i l'aquosa. Els plaguicides, com a composts químics que són, sofreixen el mateix tipus de processos que qualsevol altre compost orgànic volàtil o semivolàtil. Poden ésser eliminats de la fase gas mitjançant reaccions amb els radicals OH, els radicals NO₃, la llum solar, àtoms de clor o per deposició siga aquesta humida o seca. Aquests processos, excepte la deposició, donen lloc a altres composts químics que poden arribar a ser més tòxics que el producte inicial.

Tan important com conèixer els coeficients de velocitat dels plaguicides en condicions atmosfèriques, els productes que formen i els seus mecanismes de reacció, és determinar si aquests productes realment es troben a l'aire que respirem els éssers humans.

És interessant recordar que l'agricultura a l'estat Espanyol és un sector força significatiu. A més a més la varietat de cultius fa que la diversitat dels productes fitosanitaris que s'apliquen siga especialment ampla.

Els períodes recomanats per a l'aplicació dels plaguicides varia segons el cultiu i la plaga contra la que es lluite. A la Comunitat Valenciana, la Conselleria d'Agricultura envia periòdicament unes recomanacions d'aplicació de plaguicides, segons el cultiu i l'època de l'any. També es tenen en compte circumstàncies tals com que es detecte alguna infecció o plaga determinada en un moment donat. A la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** es mostren els principals períodes d'aplicació i les principals plagues controlades pels plaguicides que s'han monitoritzat a les diferents campanyes de mostreig realitzades.

A partir d'informació obtinguda dels Butlletins de la Conselleria d'Agricultura, els mesos recomanats per a l'aplicació dels plaguicides seleccionats al present estudi són els que es mostren a la Taula 5-4.

A primer cop d'ull, pot semblar estrany que el mes de febrer siga un dels mesos en que més varietat de plaguicides es recomana aplicar, en funció dels cultius. No obstant, s'ha de tenir en compte que es tracta, en molts dels casos, d'un moment crític per al desenvolupament futur dels fruits o llavors que van a produir el cultiu final. Per exemple, és a finals de l'hivern i principis de la primavera quan comencen a desenvolupar-se les fulles dels arbres fruiters de pinyol –com la pomera o el bresquiller- i és molt important evitar els atacs d'àcars diversos destruint als individus hivernants. Per altra banda, per als cítrics febrer és important per al futur desenvolupament del fruit.

Taula 5.3: Períodes d'aplicació i principals plagues contra les que lluiten els plaguicides per a l'estudi de camp.

Plaguicida	Funció	Cultiu	Període aplicació	Plaga
A baramectina	Insecticida-acaricida	citrics fruiters	Març a Juny Octubre - Setembre	<i>Papilio nitraris citrella</i> , <i>Aceria sheldoni</i> <i>Eriophyes sheldoni</i> , <i>Tetranychus urticae</i>
A zoxis trobin	Fungicida	vinyes hortalisses	Juny	<i>Pezizomyces viticola</i> , <i>Peronospora destructor</i> <i>Sphaerotheca pannosa</i> , <i>Podospheera viduaria</i>
Bifenoxol	Fungicida	fruiters	Març a Maig	<i>Sphaerotheca pannosa</i> , <i>Podospheera viduaria</i> , <i>Venuxia spp.</i> <i>Fusicladium spp.</i>
Buprofezin	Insecticida	oliveres citrics	Maig, Agost, Octubre	<i>Leryia purchasi</i> , <i>Akutobavirus floccosus</i> <i>Aonidiella aurantii</i> , <i>Parlatoria pergandei</i> , <i>Cormiaris beckii</i> , <i>Aspidiotus nerii</i>
Carbendazim	Fungicida	hortalisses vinyes	Gener	<i>Botrytis cinerea</i> , <i>Piricularia oryzae</i>
Clorfeninfos	Insecticida-acaricida	vinyes	Febrer	<i>Aonidiella aurantii</i> , <i>Parlatoria pergandei</i> , <i>Cormiaris beckii</i> , <i>C. gloueri</i>
Clorpirifos	Insecticida-acaricida	citrics fruiters vinyes	Febrer a Setembre	<i>Planococcus citri</i> , <i>Aspidiotus nerii</i> , <i>Taxoptera aurantii</i> , <i>Aphis gossypii</i> , <i>A. Spiraeola</i> , <i>Vespa velutina</i> <i>Prays citri</i> , <i>Myzus persicae</i> , <i>Tuta absoluta</i> , <i>Heliothis spp.</i> , <i>Spodoptera spp.</i>
Clorpirifos-metil	Insecticida-acaricida	hortalisses citrics	Març a Octubre	<i>Quadraplatonius permiosus</i> , <i>Toxoptera aurantii</i> <i>Aonidiella aurantii</i> , <i>Parlatoria pergandei</i> , <i>Cormiaris beckii</i> , <i>C. gloueri</i>
Fenitio	Insecticida	fruiters vinyes	Febrer	<i>Planococcus citri</i> , <i>Prays citri</i> , <i>Quadraplatonius permiosus</i> <i>Ceratitis capitata</i> , <i>Pezizomyces viticola</i> , <i>Myzus persicae</i> <i>Ceratitis capitata</i>

Plaguicida	Funció	Cultiu	Període aplicació	Plaga
Hexitazox	Acaricida	cítrics frutiers vinyes oliveres	Març a Juny Octubre	<i>Tetranychus urticae</i> , <i>Panonychus citri</i> , <i>Carpocapsa pomonella</i>
Imazalil	Fungicida	cítrics	Abril	<i>Penicillium digitatum</i> , <i>Penicillium italicum</i> , <i>Alternaria spp.</i> , etc
Imidacloprid	Insecticida	cítrics frutiers tuberculs vinyes oliveres	Abril Juny a Setembre	<i>Phylloxera citrella</i> , <i>Planococcus vitiis</i> , <i>Trialeurodes vaporariorum</i> , <i>Bemisia Tabaci</i>
Malatión	Insecticida-scaricida	cítrics frutiers	Febrer a Abril Juny Setembre	<i>Ceratitis capitata</i> , <i>Calocoris rufialis</i>
Metasulfil	Fungicida	cítrics hortalisses vinyes tuberculs	Febrer a Abril Juny Setembre	<i>Phytophthora citrapitiora</i> , <i>Phytophthora infestans</i>
Metidatión	Insecticida-scaricida	vinyes	Febrer	<i>Aonidiella aurantii</i> , <i>Parlatoria pergandei</i> , <i>Comuaspis bectii</i> , <i>C. florum</i> , <i>Salicetia oleae</i> , <i>Aspidiotus nerii</i>
Dimetostat	Insecticida	oliveres	Juliol, Agost, Setembre	<i>Aphis citricola</i> , <i>Aphis pisipis</i> , <i>Toxoptera aurantii</i> , <i>Mixus persicae</i> , <i>Pezothrips keliiyanus</i> , <i>Bartoretra oleae</i>
Propachlor	Herbicida	oliveres	Abril	
Propamid	Herbicida	arròs	Abril	

Plaguicida	Funció	Cultiu	Període aplicació	Plaga
Piriproxifen	Acantocida	<p>cítrics</p> <p>fruiters</p> <p>hortalisses</p>	<p>Gener-Abril</p> <p>Juny a Agost</p>	<p><i>Acrididella aurantii</i>, <i>Parlatoria pergandei</i>, <i>Carnuaspis beckii</i>, <i>C. glomeri</i></p> <p><i>Saissetia oleae</i>, <i>Aspidiotus nerii</i></p> <p><i>Trioletodes vaporariorum</i>, <i>Bemisia Tabaci</i></p>
Tebuconazol	Fungicida	<p>vinyes</p> <p>fruiters</p> <p>aròs</p>	<p>Gener a Abril</p> <p>Juny</p>	<p><i>Sphaerotheca panaxosa</i>, <i>Podosphaera tridactyla</i></p> <p><i>Monilia fructigena</i></p>
Triabendazole	Fungicida	<p>cítrics</p>	<p>Abril</p>	<p><i>Penicillium digitatum</i>, <i>Penicillium italicum</i>, <i>Alternaria spp.</i>, etc</p>
Trifluralina	Herbicida	<p>hortalisses</p>	<p>Febrer-Abril</p> <p>Novembre</p>	

Taula 5-4: Mesos recomanats pels organismes oficials per a l'aplicació dels plaguicides seleccionats.

		Gener	Febrer	Març	Abril	Maig	Juny	Juliol	Agost	Sept	Oct	Nov	Des
Abamectina	Insecticida												
Azoxistrobin	Fungicida												
Bitertanol	Fungicida												
Buprofezin	Insecticida												
Carbendazim	Fungicida												
Clorfenvinfos	Insecticida												
Clorpirifos	Insecticida												
Clorpirifos-metil	Insecticida												
Fention	Insecticida												
Hexiytiaox	Insecticida												
Imazalil	Fungicida												
Imidacloprid	Insecticida												
Malatio	Insecticida												
Metalaxil	Fungicida												
Metidatio	Insecticida												
Ometoat	Insecticida												
Propaclor	Herbicida												
Propanil	Herbicida												
Piriproxifen	Insecticida												
Tebuconazol	Fungicida												
Tiabendazol	Fungicida												
n° plag. aplic/mes		3	14	5	14	0	9	6	6	5	3	2	0

5.3 Característiques principals dels plaguicides seleccionats.

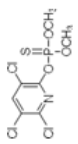
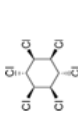
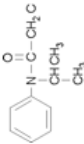
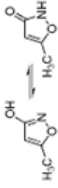
5.3.1 Propietats físico-químiques.

Conèixer les propietats físico-químiques dels composts amb els que es va a treballar és important per a poder dur a terme els experiments en les cambres de simulació atmosfèrica EUPHORE.

Disposar d'informació fiable, sobre tot referent a la constant de Henry i la pressió de vapor, és imprescindible per a poder avaluar la possibilitat, o no, de treballar amb un compost donat a les cambres EUPHORE. És interessant també conèixer les estimacions teòriques calculades per a les constants de reacció dels composts escollits perquè permetran, posteriorment, comparar els valors experimentals amb els teòrics.

A la Taula 5-5 es mostren les propietats físico-químiques del grup de plaguicides estudiats al present treball. En tots els casos, la informació sobre les propietats dels plaguicides s'ha obtingut de EPIWEB 4.1 (EPA, EPI Suite TM, EPIWEB 4.1 2011).

Taula 5-5: Propietats físico-químiques dels plaguicides utilitzats en aquest estudi.

Compost	K_{OW} Haire ($cm^3/molec.$ sec)	tempe vida mitjana (h)·OH	Constant de Henry ($atm\ m^3/mol$)	Pressió de vapor ($mm\ Hg\ at$ $25^\circ C$)	Pressió de vapor ($Pa\ at\ 25^\circ C$)	Coefficient octanol-aigua $Log\ K_{ow}$	Coefficient octanol-aire $Log\ K_{oa}$	Solubilitat en aigua (mg/L)	Punt ebullició ($^\circ C$)	Punt fusió ($^\circ C$)
Clopirifos- metil 	5.80E-11	2.19	3.75E-06	4.20E-05	5.60E-03	4.31	8.12	4.76	354.22	43
Lindà 	5.73E-13	18,66 days	5.14E-06	4.20E-05	5.60E-03	3.72	7.40	7.3	323.4	112.5
Propaclor 	2.10E-11	6.12	3.60E-07	2.30E-04	3.07E-02	2.18	7.01	580	322.82	77
Himexazol 	2.00E-10	0.64	2.10E-09	1.37E-03	164.31	0.46	7.53	2.35E+04	-	86.5
Cloropirifina CCl_3NO_2	1.30E-13	82,27 days	2.05E-03	223	3.41E+03	2.09	3.17	436.8	112	-

5.3.2 Toxicitat.

La toxicitat dels plaguicides actualment permesos ha estat, obligatòriament estudiada, principalment en el relacionat amb la salut humana i dels animals. Al contrari del que ocorre amb els contaminants “clàssics”, com els NO_x, O₃ o partícules, per als plaguicides no existeixen un nivells regulats excepte el MRL en aliments i aigües (concentració màxima de plaguicida –MRL- que pot quedar en ell per a ser apte per a l’alimentació). Tot i que, com ja s’ha comentat, són nombroses les evidències de que els plaguicides es distribueixen per totes les fases del medi ambient.

Un plaguicida pot arribar als organismes vius a través de l’alimentació, l’aigua, l’aire o per contacte extern. Òbviament, els agricultors i treballadors en contacte directe amb aquests productes tenen més probabilitat de patir problemes associats a aquests composts. No obstant, no cal oblidar que, un cop aplicats, els plaguicides poden desplaçar-se pels diferents compartiments mediambientals –aire, aigua, sòl- en funció de diversos factors com poden ser les seues propietats físico-químiques, les condicions atmosfèriques en el moment de l’aplicació del plaguicida, la manera en que aquest s’aplica entre les més destacades. Són nombrosos els estudis en els que s’estudien malalties amb índexs d’incidència superiors si la persona ha estat en contacte directe amb els plaguicides o un grup d’ells (Meyer, et al. 2007), (Viel, et al. 1998), (Joshi et al 2007); també hi ha estudis de grups específics com xiquets que viuen als voltants de les zones agrícoles o dones en estat de gestació en zones agrícoles amb nivells de plaguicides en sang o en orina significatius (Van Maele-Fabry, et al. 2010), (Wilson, et al. 2003), (Bradman, et al. 2005), (Carreño, et al. 2007).

Per altra banda, és igualment important l’estudi dels productes de degradació dels plaguicides, ja que està demostrat que, algunes vegades, aquests productes són més perillosos i tòxics que els productes de partida, com pot ser

el foscè al cas de la cloropicrina i el diclorvós o les oxones al cas dels plaguicides organofosforats (Vera et al 2010), (Feigenbrugel, et al. 2006), (Muñoz et al 2011b).

Així com l'efecte que els plaguicides tenen sobre la salut humana, i fins i tot la dels animals, es pot dir que està regulada mitjançant les normes europees reglamentàries que regulen la inclusió de les substàncies actives dintre de l'Annex I de la Directiva 91/414/CEE, els efectes que l'ús dels plaguicides pot causar al medi ambient quasi no han tingut ressò fins la publicació del Reglament 1107/2009/CEE. En aquest Reglament, que deroga les anteriors Directives relatives a la comercialització dels productes fitosanitaris (incloent-hi la Directiva 91/414), s'inclouen entre els efectes desfavorables que poden causar els plaguicides no només els que hi cauen sobre la salut humana i la dels animals, sinó també sobre el medi ambient, en general. A la Taula 5-6 es mostren les principals característiques relacionades amb la toxicitat dels composts seleccionats per a realitzar aquest treball. La informació s'ha obtingut a partir dels fulls de seguretat que proporcionen els diferents fabricants i, en quant als conreus s'ha fet ús dels Butlletins de la Conselleria d'Agricultura de periodicitat mensual (Conselleria d'Agricultura s.f.) on s'indiquen els períodes d'aplicació dels plaguicides, els conreus als que poden ser aplicats, etc.

Taula 5-6: Principals característiques tòxiques dels plaguicides seleccionats.

Compost	Toxicitat	DL50 oral (rata) (mg/kg)	CL50 inhalació (rata)	DL50 cutani (rata) (mg/kg)	Situació legal	Conreus
Clorpirifos-metil	Irritant per a la pell, possible mutàgen i carcinògen	250	2 mg/m ³	3700	En ús	Cítrics, arbres fruitals, raïm
Lindà	No irritant, possible carcinògen	88	4h - 1560 mg/m ³	1000	Prohibit	Lletuga, remolatsa, tabac
Propaclor	Irritant per a la pell i les vies respiratòries	1950	4h - > 2 mg/L	2000	Exclòs des de 31/12/2009	Oliveres
Himexazol	Irritant per als ulls i les vies respiratòries	2230	4h - > 2,59 mg/L	>10000	Exclòs de 2008 a 2010, act. INCLOS	Tractament de llavors d'hortalisses, aròs, dacsca
Cloropicrina	Irritant i corrosiu general, mutàgen	250	4h - 79,7 mg/m ³	n.d.	En ús (fins 12/2012), tomada a enviar sol·licitud	Tractament del sòl per a freses i pimentons, hortalisses

5.3.3 **Estudis previs de degradació atmosférica. Revisió bibliogràfica.**

En general els plaguicides poden sortir de l'atmosfera mitjançant deposició seca o humida i per degradació química, les velocitats de tots aquests processos són les que van a determinar la persistència atmosfèrica d'un plaguicida determinat (Atkinson, et al. 1999).

a) Cloropicrina.

Moilanen i col·laboradors (Moilanen, et al. 1978) van estudiar la reacció de fotòlisi de la cloropicrina utilitzant làmpades per a simular la llum solar. Els principals productes de reacció que es van formar foren fosgè i clorur de nitrosil. En les condicions de l'experiment, el temps de vida mig per a la descomposició fotolítica de la cloropicrina va ser estimat en uns 20 dies. Sorprenentment, la fotòlisi en nitrogen no dugué a la descomposició de la cloropicrina. Els autors suggeriren que la fotòlisi de la cloropicrina en presència d'oxigen molecular donava lloc a la formació d'un intermedi trioxalona que descomposa per a formar fosgè i clorur de nitrosil.

Carter i col·laboradors (Carter et al 1997), anys més tard, van realitzar un estudi experimental i de modelització de la fotòlisi de la cloropicrina per a avaluar el possible impacte atmosfèric de les seues emissions al medi ambient. També en aquest cas, les reaccions es van dur a terme utilitzant làmpades que simulaven la llum solar. En aquest estudi, van determinar que el temps de vida mig de la cloropicrina era d'aproximadament 18 hores. Aquest valor és considerablement inferior a l'estimat per Moilanen (Moilanen, et al. 1978), suggerint-se que la font de llum utilitzada en el treball de Moilanen (Moilanen, et al. 1978) tenia intensitats inferiors en la regió de longituds d'ona en les quals la cloropicrina absorbia que les emprades en l'estudi de Carter (Carter et al 1997). Per altra part, també van

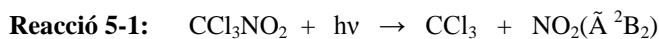
mesurar les *seccions eficaces* d'absorció de la cloropicrina trobant que la relació de la velocitat de fotòlisi en condicions solars simulades respecte de la velocitat màxima de fotòlisi donava un rendiment quàntic efectiu per a la dissociació de 0.87 ± 0.26 . La distribució espectral de la font de llum emprada per Carter et al era lleugerament diferent de la de la llum natural, amb intensitats inferiors en la regió d'absorció de la cloropicrina. Assumint que el rendiment quàntic efectiu per a la fotodissociació de la cloropicrina degut a la radiació solar és, essencialment, la mateixa que la determinada per a la fotòlisi en condicions solars simulades emprades per Carter (Carter et al 1997), aleshores el temps de vida mig atmosfèric per a la cloropicrina es va estimar que es trobava entre 3.4 hores –per a radiació solar directa– fins a 7.6 hores per a una radiació solar amb un angle zenital de 60° .

Adicionalment van realitzar experiments de fotòlisi de la cloropicrina en presència de diferents combinacions de composts orgànics volàtils (VOCs).

Els resultats obtinguts van mostrar que la cloropicrina incrementava les velocitats d'oxidació de NO, la formació d'O₃ i la desaparició dels composts orgànics. Els resultats es van introduir en models cinètics per a comprovar el possible mecanisme de reacció per a la fotòlisi de la cloropicrina i es va concloure que les dades eren coherents amb la formació de radicals CCl₃· i NO₂ per trencament de l'enllaç C-N com procés fotolític predominant.

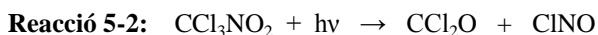
Per altra banda, Wade i col·laboradors (Wade et al 2002) van estudiar la fotòlisi de la cloropicrina en matrius criogèniques d'argó i nitrogen, mitjançant espectroscòpia d'absorció infra-roja. Treballant a diferents longituds d'ona (en el rang 220-405 nm) han conclòs que els productes finals de la reacció són el foscè i el clorur de nitrosil. La presència d'O₂ en la reacció no modifica el que aquests dos siguin els productes finals de la reacció. Ara bé, a partir dels perfils obtinguts de perduda de cloropicrina i

formació de fogsè i clorur de nitrosil, han deduït que aquests no eren els productes primaris majoritaris de la fotòlisi. Es va detectar un intermedi de reacció amb un espectre IR consistent amb el compost CCl_3ONO . Tenint tot açò en compte, han proposat que inicialment la cloropicrina experimenta un trencament de l'enllaç C-N per a generar radicals CCl_3 i NO_2 . En les matrius de l'estudi, aquestes espècies es poden recombinar per a donar CCl_3ONO , que al fotolitzar produeix CCl_2O i CINO . En un estudi més recent, Wade i col·laboradors (Wade et al 2006) han investigat la fotòlisi en fase gas de la cloropicrina a 193, 248 i 266 nm seguint els productes de reacció per espectroscòpia d'emissió FTIR. Per a excitacions a 248 i 266 nm, les estructures principals obtingudes després de la fotodissociació eren consistents amb el trencament de l'enllaç C-N per a produir CCl_3 i NO_2 electrònicament excitat.



Aquests resultats indiquen que la formació de fogsè i de clorur de nitrosil obtingudes als estudis realitzats anteriorment, tant en fase gas com en matrius, es produeixen com a conseqüència de reaccions secundàries que impliquen als radicals CCl_3 i NO_2 .

Carter i col·laboradors (Carter et al 1997) van observar que els rendiments de productes que obtenien de la modelització de la reacció de fotòlisi de la cloropicrina en presència de VOCs, era coherent amb un trencament de l'enllaç C-N en el pas de fotòlisi (reacció (4.1)) i no amb una formació directa de CCl_2O a partir de la reacció:



També s'ha vist que, quan la fotòlisi es duu a terme en matrius criogèniques d'argó o de nitrogen, ni CCl_2O ni CINO són productes primaris, malgrat que CCl_3ONO es detecta com a intermedi en la reacció. Per aquesta raó,

Wade i col·laboradors (Wade et al 2002) proposaren que la fotòlisi forma radicals CCl_3 i NO_2 que es recombinen en la matriu per a formar CCl_3ONO . La posterior fotòlisi de CCl_3ONO es suggereix com a font de CCl_2O i ClNO , que després donen lloc a CCl_3 i NO_2 , reacció (4.1), productes finals de la reacció (Wade et al 2006).

b) Clorpirifos-metil i Lindà (organofosforat)

La foto-degradació de clorpirifos-metil en aire no està pràcticament estudiada, malgrat existir alguns estudis centrats en la foto-degradació o la fotòlisi de clorpirifos (Barceló et al 1993), (Bavcon et al 2007), (Burkhard y Guth 1979), (Chukwudebe et al 1989), (Floesser-Mueller i Schwack 2001). Tots aquests estudis s'han dut a terme en fases líquides (tals com metanol, hexà o aigua), o en superfícies sòlides o de fulles, tenint com a procés foto-químic predominant al dessulfuració i la deshalogenació del compost. També s'han estudiat la fotòlisi (Hebert et al 2000a) i la foto-oxidació (Hebert et al 2000b) de clorpirifos a altes temperatures (60-80 °C). La constant de reacció respecte dels radicals OH, en el rang de temperatures indicat, fou de $(72.4 \pm 17) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ i el temps de vida mig estimat respecte de la fotòlisi estava entre 1.4-2.2 hores (amb una làmpara de Xenon a 60-80°C).

Cap dels estudis mencionats anteriorment proporciona informació sobre els productes de reacció. Tot i això, a partir d'altres estudis en condicions ambientals (Atkinson, et al. 1999), (Raina i Sun 2008) es pot suposar que els productes que es formarien serien l'oxona (O,O-dimetil-O-3,5,6-2-piridil fosforat) i 3,5,6,-tricloro-2-piridinol (veure Figura 5-6):



Clorpirifos-metil oxona (I)

3,5,6-Trichloro-2-piridinol (II)

Figura 5-6: Estructures químiques dels principals productes esperats en la reacció del clorpirifos-metil en condicions atmosfèriques.

c) Himexazol (isoxazol)

Al treball de Roberts (Roberts et al 1999), es va obtenir un valor per a la biodegradació de l'himexazol en el rang de 10-30 dies, raó per la qual es classifica com a compost persistent. Donat que l'himexazol és molt volàtil, pot ser emès a l'atmosfera malgrat que a l'aplicar-lo es cobreixca o siga incorporat dins del sòl. No obstant, no hi ha cap estudi previ sobre la degradació en fase gas d'aquest compost.

Ara bé, existeixen estudis de les reaccions amb els radicals OH d'isoxazol, 5-metilisoxazol i oxazol en solució aquosa (Dogan, et al. 1990), (Samuni i Neta 1973). Els radicals OH foren generats mitjançant radiòlisi de pulsació i els radicals formats en les reaccions s'identificaren emprant ressonància d'espí electrònica (ESR). Tenint en compte les dades obtingudes, es va concloure que l'addició del radical OH es produïa en la posició 5 del doble enllaç C=C, no observant-se cap addició a l'enllaç C=N.

d) Propaclor (cloroacetanilida)

La pressió de vapor d'aquest compost 3.1×10^{-2} Pa (2.3×10^{-4} mm of Hg) at 25 °C indica que es suficientment volàtil com per a ser emès a l'atmosfera

malgrat aplicar-se cobrint el sòl o al seu interior (Roberts et al 1998). En fase aquosa, estudis previs (Roberts et al 1998) mostren que quasi no es produeix fotòlisi a l'exposar el sistema a la llum solar, estimant-se un temps de vida mig respecte a la fotòlisi d'aproximadament 200 dies. Açò vindria justificat tenint en compte que l'espectre en fase gasosa de la N-metilacetanilida, estructuralment molt semblant al propaclor, mostra un màxim d'absorció al voltant de 235 nm amb una absorció en la regió solar pràcticament menyspreable (WebBook 2008), i una constant de reacció envers els radicals OH estimada en $2.10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-3} \text{ s}^{-1}$. . No obstant, no hi ha cap estudi previ sobre la degradació en fase gas d'aquest compost

e) Lindà (organoclorat)

Les constants de velocitat de α - i γ -hexaclorociclohexà amb els radicals OH han estat estudiades (Brubaker i Hites 1998) entre 346-386 K. Les dades es van obtenir utilitzant el mètode de velocitats relatives, duent a terme els experiments en atmosfera d'heli a pressió atmosfèrica. El valor de $k_{\text{OH}}(\text{lindane}) = (1.9 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K es va obtenir per extrapolació a partir de les dades obtingudes a altes temperatures emprant l'equació d'Arrhenius. Una estimació superior es va obtenir per a la reacció del lindà amb els radicals OH quan aquest es trobava en la superfície dels aerosols, de $k_{\text{OH}}(\text{lindane}) = 6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Behnke i Zetsch 1989).

Cap dels estudis mencionats anteriorment proporciona informació sobre els productes de reacció

III.- RESULTATS I DISCUSSIÓ

6 CLOROPICRINA

6.1 Procediment experimental

6.1.1 Materials i instrumentació.

Per a dur terme els experiments relacionats amb la cloropicrina, es van emprar els reactius amb les característiques que es detallen en la Taula 6-1.

Taula 6-1: Reactius emprats als experiments de la cloropicrina, amb les seues característiques principals.

Compost	Puresa	Proveïdor
Cloropicrina	97.50%	Sigma Aldrich (Pestanal)
Isopropanol	99%	Scharlab
Toluè	99%	Fluka
Fosgè	20% v/v en toluè	Fluka
Acetona	>99.9%	Sigma Aldrich
SF ₆	99%	Abelló Linde
1,3,5-Trimetilbenzè	99%	Fluka

La temperatura dins de la cambra es mesura de manera continua mitjançant termopars PT-100, la humitat relativa a l'interior es monitoritza amb un sistema d'espills de mesura del punt de rosada (Waltz TS-2). Per a mesurar la intensitat del flux solar s'utilitza un espectroradiòmetre (Bentham DM300) calibrat; aquest sistema consisteix en un fotomultiplicador amb doble monocromador i un detector de díode de silicó. Dintre de la cambra es troben situats capçals de mesura especialment dissenyats amb sensibilitat uniforme als angles d'incidència de la llum solar per a mesurar la radiació incident i la reflexada. Els capçals estan acoblats mitjançant fibra de quars a l'entrada òptica del monocromador de manera que la llum directa i la reflexada passen geomètricament separades a través del monocromador de

manera simultània. El flux d'intensitat solar es grava en el rang 290-520 nm amb una resolució espectral de 1 nm FWHM. Un *scan* complet necessita entre 420-430 s. La calibració de l'espectroradiòmetre es basa en una làmpada estandard de tungstè Wolf certificada amb una precisió superior al 5% en el rang espectral més rellevant. La comparació dels valors de $J(\text{NO}_2)$ calculats amb l'espectroradiòmetre amb les dades obtingudes amb un radiòmetre de filtre de $J(\text{NO}_2)$ independent (Schmitt Glashütten) mostren que els valors són concordants entre ambdós equips dintre del 10% d'error. D'aquesta manera, la incertesa en la mesura de la intensitat lluminosa absoluta està per baix del 10%.

Un sistema d'espills White instal·lat dintre de la cambra i en línia amb la longitud del pas òptic de 553.5 m s'utilitza per a mesurar amb espectroscòpia FTIR. L'espectròmetre FTIR (NICOLET Magna 550) esta situat en el laboratori just baix de la cambra de simulació i funciona utilitzant un detector de MCT-B. Els espectres IR s'obtenen per co-addició de 240-270 scans, recollits cada 5 minuts amb una resolució de 1 cm^{-1} . L'ozó s'analitza utilitzant un instrument Monitor Labs 9810 amb un monitor de fotòmetre UV no-dispersiu.

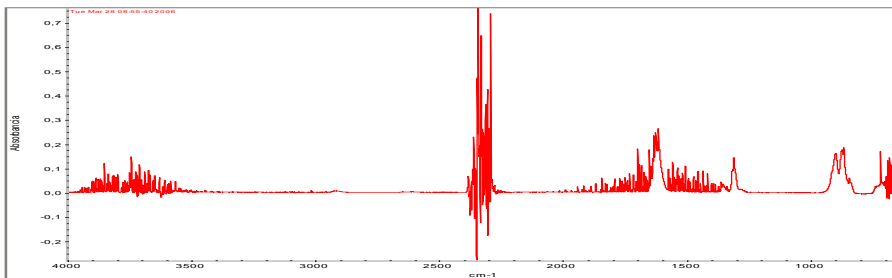
La fotòlisi de la cloropicrina es va estudiar en aire sec purificat a temperatura i pressió ambientals. La cloropicrina s'introduïa a la cambra mitjançant l'impinger, especialment dissenyat a tal efecte, amb ajuda d'una corrent d'aire purificat. El gran volum de la cambra minimitza les reaccions en les parets. Per a preveure la contaminació de la mescla reactiva per difusió d'aire exterior a l'interior de la cambra degut a perdudes en el sistema, la cambra es manté amb una lleugera sobrepressió en relació a la pressió exterior. Aquesta sobrepressió s'aconsegueix introduint aire purificat i sec a l'interior de la cambra amb un flux aproximat de 1 L s^{-1} , amb ajuda d'un controlador màssic de flux. D'aquesta manera es redueixen les perdudes de reactius i productes per fuites en la cambra. La dilució en la cambra es quantifica introduint uns 20

ppbv (1ppbv= 2.46×10^{10} molècules cm^{-3} a 760 Torr i 298K) del gas traçador no-reactiu SF_6 junt amb la cloropicrina. L'evolució del gas SF_6 durant tot l'experiment es segueix amb FTIR. El factor de dilució obtingut s'utilitza, posteriorment, per a quantificar correctament les quantitats de reactius i productes implicades en la reacció.

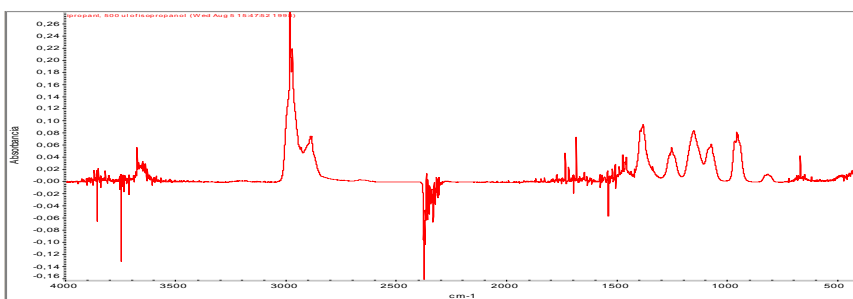
Es van fer una sèrie d'experiment afegint isopropanol al sistema. En aquests casos, després d'introduir els reactius a la cambra, aquesta es deixava 30 min. en la foscor, per a assegurar la mescla homogènia dels gasos. La fotòlisi s'inicia en el moment en que s'obren els protectors de la cambra i aquesta queda exposada a la llum solar. Durant la reacció, la temperatura a l'interior de la cambra augmenta lleugerament en el rang 292-312 K. De manera pareguda, la humitat relativa també varia entre 0.32-0.46 Torr.

Els reactius i els productes es quantifiquen utilitzant calibrats dels espectres de referència obtinguts prèviament per addició de quantitats conegudes dels composts purs a la cambra de simulació. Els espectres IR s'analitzen fent sostraccions successives dels espectres de referència als espectres obtinguts durant l'experiment mitjançant un software específic desenvolupat a la Fundació CEAM per Ródenas (Ródenas 2008).

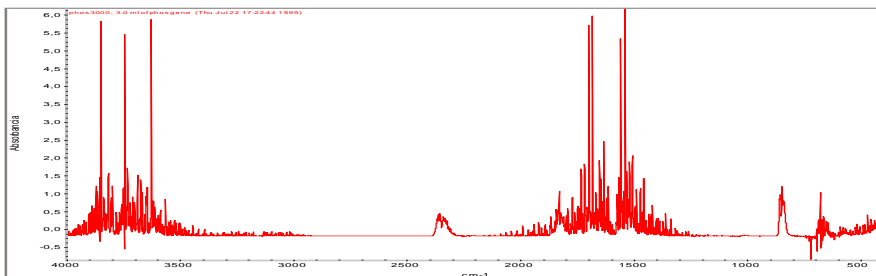
Els espectres de referència dels composts implicats en les reaccions es mostren en les següents figures (Figura 6-1 a-e):



a) Cloropicrina

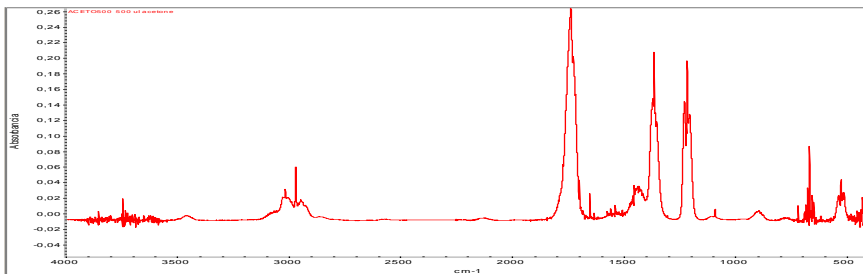


b) Isopropanol

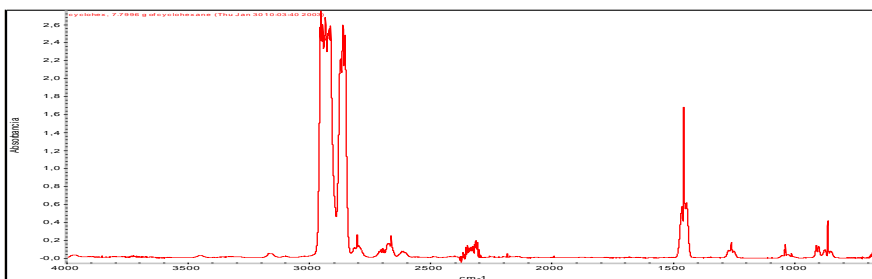


c) Fosgè

Figura 6-1: Espectres dels reactius i principals productes determinats en els experiments de la cloropicrina.



d) Acetona



e) Ciclohexà

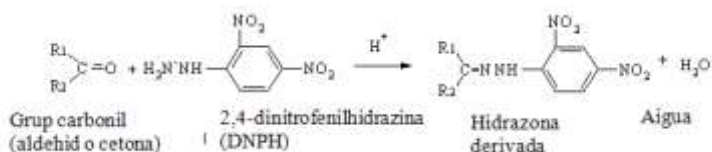
Figura 6-1. Continuació

Per a la quantificació de l'acetona es va emprar, a més de les anàlisis per IR, una metodologia off-line: el mostreig amb cartutxos de sílica carregats amb dinitrofenilhidracina (DNPH) i posterior determinació dels compostos carbonílics mitjançant cromatografia líquida (HPLC).

Aquesta metodologia és una adaptació del mètode TO-11A de l'EPA (Environmental Protection Agency dels USA) (EPA 1996). Es basa en la reacció específica de la DNPH amb els compostos carbonílics catalitzada per

un àcid fort, que dona lloc a la formació d'un derivat estable de color –una hidrazona- d'acord amb la Reacció 6-1 :

Reacció 6-1:



On R1 i R2 són grups alquílics o aromàtics o un hidrogen, en el cas dels aldehids. En la reacció es produeix una addició nucleofílica al carbonil seguida d'una eliminació 1,2 d'aigua per a formar el derivat 2,4-dinitrofenilhidrazona.

El mostreig es fa utilitzant cartutxos comercials de silica i DNPH en medi àcid a través dels quals es força a passar aire amb una velocitat aproximada de 1 L/min durant uns 30 min. –aquest temps es pot incrementar en cas que les concentracions en la cambra siguin molt baixes. Malgrat que la majoria dels compostos són estables hi ha referències que constaten perdudes significatives degudes a la reacció dels compostos carbonílics retinguts als cartutxos amb l'ozó. Per aquesta raó, sempre que s'esperen concentracions d'ozó superiors a 50 ppbv, es col·loca en sèrie abans del cartutx de silica-DNPH un cartutx scrubber d'ozó replenat amb KI i que reté l'ozó abans d'arribar a l'altre cartutx.

Un cop recollida la mostra, s'elueix fent passar a través del cartutx 2 ml d'acetonitril. La mostra es deixa reaccionar en la foscor durant 24 h per a assegurar la completa derivatització. Finalment s'injecta en l'equip de cromatografia líquida. En aquests experiments s'ha fet servir un HPLC format per un ordinador de control, un injector automàtic per a 100 mostres (HP Serie 1100) amb controlador de temperatura, que pot injectar volums entre 5 i 100 µl; una bomba quaternària (HP Serie 1050) i un detector de díode array (HP

Serie 1050) amb una cel·la de 13 μl i 1 cm de pas òptic. La columna emprada fou una kromasil 100 C18 (15 cm longitud; 4 mm i.d.; 5 μm diam. partícules) a temperatura ambient, les mostres es trobaven a 20°C i s'injectaven 20 μl de mostra. Les fases mòbils emprades van ser al canal B: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 60/40 i al canal C: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 40/60, a 1.5 mL min^{-1} amb el gradient 1 min. a 100% B; 10 min_i, gradient lineal fins 100% C; 100% fins el final. Donada l'absorció del compost derivatitzat, les longituds d'ona de treball que es guardaven a l'equipo van ser $\lambda = 360 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ref}} = 510 \text{ nm}$) i $\lambda = 400 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ref}} = 510 \text{ nm}$).

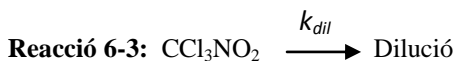
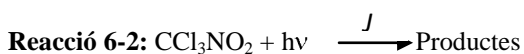
Els espectres es grabaren entre 200-500 nm junt amb les línies base, les corbes i els màxims de cada pic. La identificació dels pics es feu comparant els espectres i els temps de retenció dels composts purs amb els obtinguts en les mostres.

6.2 Resultats

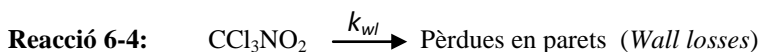
6.2.1 Reaccions estudiades:

6.2.1.1 Experiments de fotòlisi.

En les condicions de treball, la cloropicrina es perd principalment per fotòlisi i en menor mesura, per dilució de la cambra, segons les següents equacions:



També poden donar-se reaccions amb les parets de la cambra en l'obscuritat:



El factor de dilució de la cambra es calcula a partir del decaïment del SF_6 , segons l'equació:

Reacció 6-5: $SF_6 \xrightarrow{k_{dil}}$ Dilució

Tenint en compte totes aquestes equacions, el coeficient de velocitat per a la cloropicrina ve donat per l'expressió:

Equació 6-1: $\ln([CCl_3NO_2]_0/[CCl_3NO_2]_t) = (J_{meas})t$

On:

Equació 6-2: $J_{meas} = J_{obs}(CCl_3NO_2) + k_{dil} + k_{wall}$

Els termes $CCl_3NO_2_0$ i $CCl_3NO_2_t$ representen les concentracions inicial i a un temps t , respectivament.

Del decaïment del SF_6 s'obté la constant de dilució, segons l'equació:

Equació 6-3: $\ln([SF_6]_0/[SF_6]_t) = k_{dil} t$

On SF_6_0 i SF_6_t representen les concentracions a l'inici de la reacció i a un temps t respectivament.

Abans d'obrir la cambra de reacció a la llum solar, per a iniciar la fotòlisi, és deixen transcórrer 30 min en la foscor –amb els reactius a l'interior- per a estudiar la possibilitat de reaccions en les parets (el que també s'anomenen *wall losses*). Els reactius emprats als experiments, i les seues principals característiques es detallen a la Taula 6-1.

Les reaccions de fotòlisi es van dur a terme durant la primavera-estiu. A la Taula 6-2 es resumeixen les condicions inicials i els principals resultats obtinguts en els experiments de fotòlisi que es van realitzar.

Les perdudes de cloropicrina degut a reaccions en les parets foren menyspreables, per tant no s'han tingut en compte en cap dels càlculs.

Taula 6-2: condicions inicials i resultats dels experiments de fotòlisi.

	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3
Concentració inicial de			
CCl ₃ NO ₂ (ppbv)	373	164	137
Temps d'irradiació (h)	~6	~5	~4
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(2.84 \pm 0.14) \times 10^{-5}$	$(7.88 \pm 0.39) \times 10^{-6}$	$(5.99 \pm 0.30) \times 10^{-6}$
J_{meas} (s ⁻¹) ^c	$(7.29 \pm 0.36) \times 10^{-5}$	$(5.92 \pm 0.30) \times 10^{-5}$	$(5.07 \pm 0.25) \times 10^{-5}$
$J_{obs}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ (s ⁻¹) ^d	$(4.45 \pm 0.39) \times 10^{-5}$	$(5.13 \pm 0.33) \times 10^{-5}$	$(4.47 \pm 0.26) \times 10^{-5}$
$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)	$(8.07 \pm 0.81) \times 10^{-3}$	$(9.45 \pm 0.95) \times 10^{-3}$	$(8.84 \pm 0.88) \times 10^{-3}$
$J_{obs}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)/J(\text{NO}_2)$	$(5.51 \pm 0.72) \times 10^{-3}$	$(5.43 \pm 0.65) \times 10^{-3}$	$(5.06 \pm 0.60) \times 10^{-3}$
Rendiment molar de CCl ₂ O ^e	0.94 ± 0.10	1.10 ± 0.10	1.11 ± 0.10
Rendiment molar de O ₃ ^e	0.53 ± 0.04	1.12 ± 0.08	1.67 ± 0.12

(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 6-3

(c) Calculats a partir de $\ln([\text{CCl}_3\text{NO}_2]_0/[\text{CCl}_3\text{NO}_2]_t) = (J_{meas})t$ Equació 6-1

(d) $J_{obs}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ obtingut de $J_{meas} = J_{obs}(\text{CCl}_3\text{NO}_2) + k_{dil}$. Equació 6-2

(e) Calculat a partir de la perduda molar de CCl₃NO₂.

El perfil de concentracions obtingut en l'experiment 3 es mostra en la Figura 6-2.

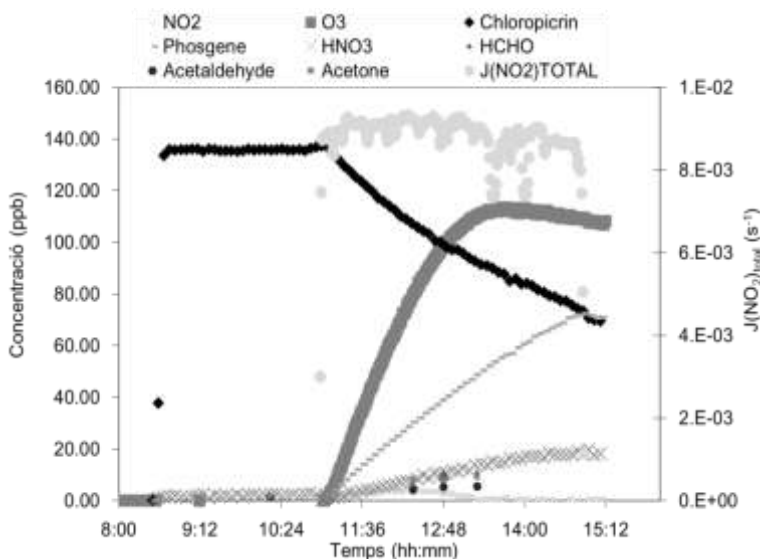


Figura 6-2: Concentracions de reactius i productes en funció del temps. La reacció de fotòlisi (apertura de la cambra) s'inicia a les 11:00 i s'acaba (tancament de la cambra) a les 14:50.

6.2.1.2 Experiments de fotòlisi amb scavenger de Cl.

Amb la idea d'eliminar del medi de reacció els àtoms de Cl provinents de la molècula de cloropicrina, es van realitzar dos experiments utilitzant un *scavenger* –o eliminador- de clor. El compost escollit va ser l'isopropanol, ja que reacciona ràpidament amb el clor. Les condicions inicials i els principals resultats obtinguts als dos experiments realitzats amb isopropanol es mostren a la Taula 6-3. A la Figura 6-3 es mostra l'evolució temporal de les concentracions dels principals compostos mesurats durant l'experiment 4 des del moment en què es va obrir la cambra i es va iniciar la reacció de fotòlisi.

Taula 6-3: Condicions experimentals i principals resultats per als experiments de fotòlisis de cloropicrina en presència d'isopropanol. ^(a)

	Experiment 4	Experiment 5
Concentració inicial de		
CCl ₃ NO ₂ (ppbv)	353	177
(CH ₃) ₂ CHOH (ppbv)	8264	14480
Temps d'irradiació (h)	~6	~7
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(1.51 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(7.63 \pm 0.38) \times 10^{-6}$
J_{meas} (s ⁻¹) ^c	$(5.62 \pm 0.28) \times 10^{-5}$	$(4.03 \pm 0.20) \times 10^{-5}$
$J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ (s ⁻¹) ^d	$(4.11 \pm 0.29) \times 10^{-5}$	$(3.90 \pm 0.27) \times 10^{-5}$
$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)	$(8.73 \pm 0.87) \times 10^{-3}$	$(8.25 \pm 0.83) \times 10^{-3}$
$J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)/J(\text{NO}_2)$	$(4.71 \pm 0.57) \times 10^{-3}$	$(4.73 \pm 0.57) \times 10^{-3}$
Rendiment molar de CCl ₂ O ^e	1.27 ± 0.11	1.16 ± 0.10
Rendiment molar de CH ₃ COCH ₃ ^e	6.03 ± 0.54	7.24 ± 0.65
Rendiment molar de O ₃ ^e	6.06 ± 0.55	6.18 ± 0.56

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$, Equació 6-3

^(c) Calculats a partir de $\ln([\text{CCl}_3\text{NO}_2]_0/[\text{CCl}_3\text{NO}_2]_t) = (J_{\text{meas}})t$, Equació 6-1

^(d) $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ obtingut de $J_{\text{meas}} = J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2) + k_{\text{dil}}$. Equació 6-2

^(e) Calculat a partir de la perduda molar de CCl₃NO₂.

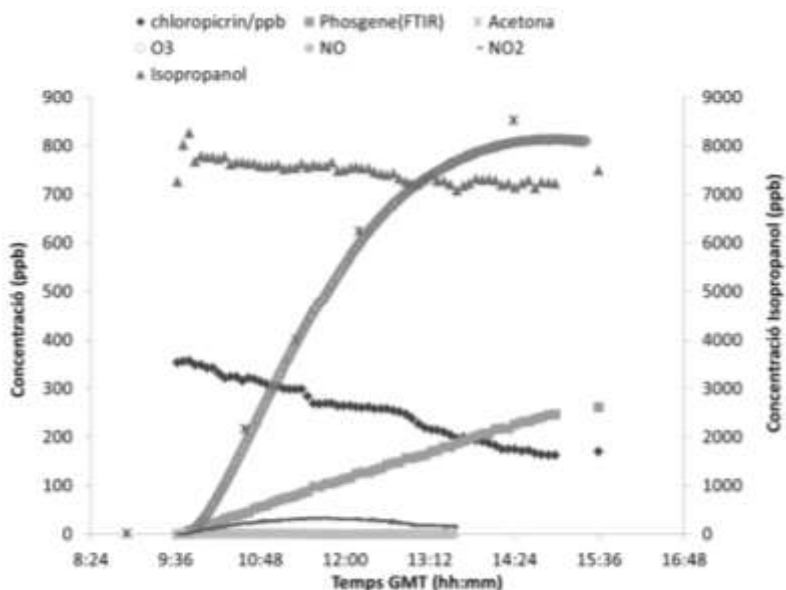


Figura 6-3: perfil de concentracions durant la fotòlisi de cloropicrina en presència d'isopropanol, a l'experiment 4.

6.2.1.3 Experiments de foto-oxidació

Malgrat que a la bibliografia s'indica que no són esperables reaccions amb els radicals OH per a compostos del tipus de la cloropicrina (Atkinson 1989), (Atkinson i Arey 2003) i es dona una valor estimat de $k_{OH} = 1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (EPIweb 2002) es van dur a terme dos experiments per a comprovar experimentalment si hi havia o no reacció atmosfèrica.

Per a determinar la constant de foto-oxidació es va introduir un compost de referència amb una constant de reacció amb els radicals OH referenciada a la bibliografia. En aquest cas, tenint en compte que no s'esperava reacció, es van introduir diferents composts de referència amb constants de reacció amb els radicals OH significativament diferents. Les condicions inicials que es van utilitzar es mostren a la Taula 6-4.

A la Figura 6-4 es mostra la variació en les concentracions dels compostos al llarg del temps. Es pot observar com el decaïment de la cloropicrina és pràcticament idèntic al del SF₆, el que indica que no hi ha cap reacció de foto-oxidació.

Taula 6-4: Condicions experimentals i principals resultats per als experiments de foto-oxidació de cloropicrina en presència d'isopropanol, amb llum natural ^(a).

	Experiment 6	Experiment 7
Concentració inicial de		
CCl ₃ NO ₂ (ppbv)	325	
1,3,5-TMB (ppbv)/Toluene	252	
HONO	150	163
Temps d'irradiació (h)	~2	~4
k_{dii} (s ⁻¹) ^b	$(5.8 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(5.9 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)	$(8.2 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(8.5 \pm 0.8) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dii}t$, Equació 6-3

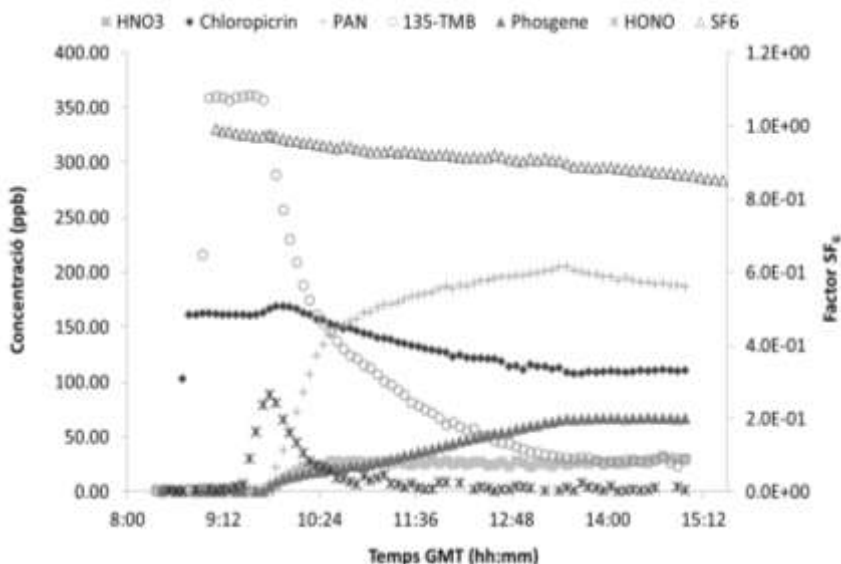
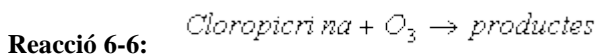


Figura 6-4: Perfil de concentracions durant la reacció de la cloropicrina amb els radicals OH, amb 1,3,5-trimetilbenzè com a compost de referència en l'experiment 7.

6.2.1.4 Reaccions amb l'O₃.

Com ja s'ha indicat a l'apartat 3.4.4., per a estudiar la reactivitat de la cloropicrina amb l'O₃ es va utilitzar l'aproximació de pseudo-primer ordre. D'aquesta manera, es va treballar amb concentracions de cloropicrina entre 5 i 10 vegades superiors a la concentració d'O₃ inicial. De la representació de la variació en la concentració d'O₃ en funció del temps s'obté una recta la pendent de la qual dona el valor del coeficient de reacció del compost amb l'O₃ (Equació 4-31)

L'equació de velocitat per a una reacció bimolecular com la que ens ocupa



ve donada per l'expressió:

$$\text{Equació 6-4: } \frac{-d[O_3]}{dt} = k[O_3][\text{Cloropicrina}]$$

Si el reactiu *A* està en xicoteta quantitat front a un gran excés de *B*, es pot aproximar que la concentració del reactiu en excés, *B*, es mantindrà pràcticament inalterat i igual a la concentració que tenia inicialment, $[\text{Cloropicrina}]_0$. Tenint en compte aquesta aproximació, s'obté l'expressió:

$$\text{Equació 6-5: } \ln \frac{[O_3]}{[O_3]_0} = -k[\text{Cloropicrina}]_0 t$$

És a dir, es tracta d'una reacció de pseudo-primer ordre, on O_3 té un decaïment exponencial amb el temps determinat per $k[\text{cloropicrina}]$. De la representació del $\ln[A]$ en funció del temps s'obté una línia recta de pendent $k[\text{cloropicrina}]_0$. Coneixent la concentració inicial de $[\text{cloropicrina}]$ es pot determinar el valor de la constant per a la reacció inicial.

Per a determinar la constant de la cloropicrina respecte de l' O_3 es van fer dos experiments als quals la concentració de cloropicrina estava sempre en gran excés respecte de la de l' O_3 –veure Taula 6-5.

A la Taula 6-5 es mostren les condicions inicials i els principals resultats obtinguts als dos experiments d'ozonòlisis duts a terme.

Taula 6-5: Condicions inicials i resultats obtinguts en les reaccions entre cloropicrina i O₃.

	Experiment 8	Experiment 9
Concentració inicial de		
CCl ₃ NO ₂ (ppbv)	344	332
O ₃ (ppbv)	69	30
Temps d'irradiació (h)	~5	~6
k_{dii} (s ⁻¹) ^a	$(7.56 \pm 0.38) \times 10^{-6}$	$(7.26 \pm 0.32) \times 10^{-6}$
k_{O_3} (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^b	$(4.27 \pm 0.28) \times 10^{-19}$	$(5.36 \pm 0.20) \times 10^{-19}$

(a) Calculat a partir de $\ln([SF_6]_0/[SF_6]_t) = k_{dii}t$, Equació 6-3

(b) Calculat a partir d' Equació 4-31 i Equació 4-30

A la Figura 6-5 es mostra la variació de l'O₃ en funció del temps per a l'experiment 8.

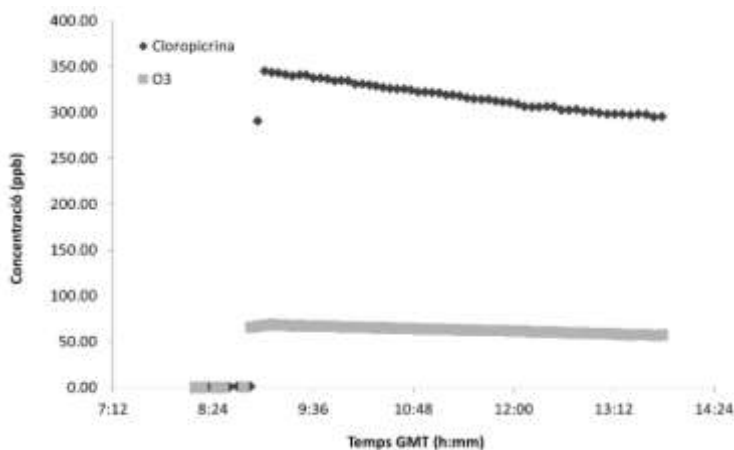


Figura 6-5: Evolució temporal de l'O₃ i la cloropicrina durant l'experiment 8.

6.3 Discussió

6.3.1 Obtenció del coeficient de fotòlisi.

De la representació de $\ln([\text{CCl}_3\text{NO}_2]_0/[\text{CCl}_3\text{NO}_2]_t)$ en funció del temps a partir de l'Equació 6-1 corregint la concentració de cloropicrina amb el factor de dilució, s'obté de la pendent el valor del coeficient de fotòlisi.

Taula 6-6: Valors promig dels coeficients de fotòlisi de la cloropicrina en absència i en presència d'isopropanol absoluts i normalitzat respecte la intensitat solar promig ($J(\text{NO}_2)$).

	Fotòlisi en aire	Fotòlisi en presència d'isopropanol
$J_{obs}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ (s^{-1})	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
$J_{obs}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)/J(\text{NO}_2)$ (s^{-1})	$(5.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$

Segons aquests resultats, la velocitat de fotòlisi de la cloropicrina en aire és lleugerament superior a la velocitat de la mateixa reacció quan hi ha isopropanol en el medi. Tenint en compte que la velocitat de fotòlisi depèn de la intensitat solar de l'experiment, per a poder comparar ambdós resultats, anem a calcular les velocitats de fotòlisi de la cloropicrina relatives a la fotòlisi de NO_2 , per a d'aquesta manera tindre en compte les diferències en la intensitat solar durant cada experiment. Els valors obtinguts es mostren a la Taula 6-6.

En la Figura 6-6 es representa el decaïment de la cloropicrina en funció del temps per als experiments de fotòlisis que s'han realitzat.

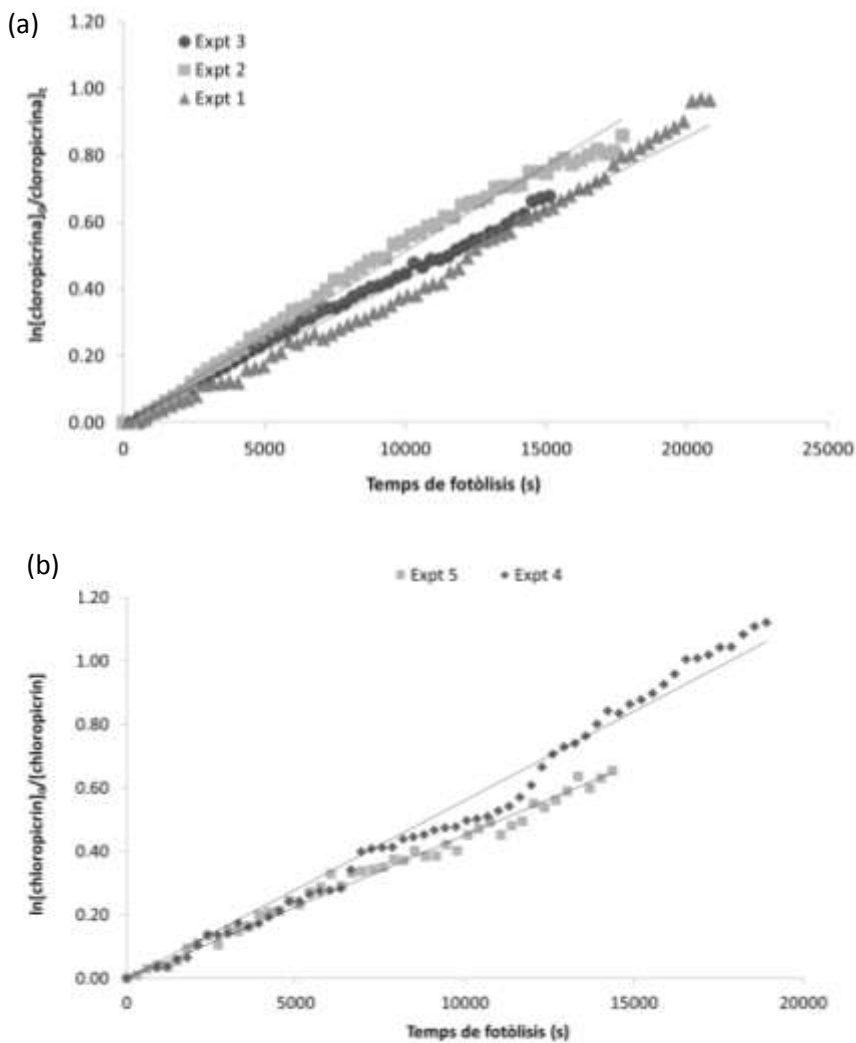


Figura 6-6: a) Representació del $\ln([\text{CCl}_3\text{NO}_2]_t/[\text{CCl}_3\text{NO}_2]_0)$ vs t per als 3 experiments de fotòlisi, amb les pendents i els coeficients de regressió lineal per a cada una de les rectes. b) Idem per als experiments de fotòlisi en presència d'isopropanol.

Tenint en compte que les reaccions de fotòlisis a l'atmosfera són reaccions de primer ordre, veure capítol 4.4.2, el temps de vida de la cloropicrina es pot calcular a partir de l'expressió:

$$\tau = \frac{1}{J_{obs}(CCl_3NO_2)}$$

Equació 6-6:

Els valors obtinguts estan entre $(3.90-5.13) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, que corresponen a temps de vida de fotòlisi d'entre 7.1-5.4 hores. Donat que la velocitat de fotòlisi es dependent de la intensitat i la distribució espectral de la llum solar és més útil relacionar la velocitat de fotòlisi amb un paràmetre de mesura de la intensitat solar, com és $J(NO_2)$. El valor mig obtingut de $J_{obs}(CCl_3NO_2)/J(NO_2)$ fou de 5.1×10^{-3} .

Les fotòlisis realitzades a EUPHORE (latitud 39.5°) van mesurar la velocitat de fotòlisi al migdia en primavera i estiu en dies relativament clars. La màxima velocitat de fotòlisi es dona als mesos d'estiu en el migdia solar, on $J(NO_2)$ té valors típics al voltant de $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Becker 1996), (Klotz et al 1998), (Magneron et al 2002), (Volkammer et al 2001). Considerant aquest valor i el valor mitjà obtingut per a la constant de velocitat de fotòlisi, $J_{obs}(CCl_3NO_2) = 5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, s'obté un temps de vida per a la fotòlisi de 5.4 hores. Aquest resultat concorda amb els valors calculats per Carter (Carter et al 1997) de 3.4 i 7.6 hores per a la radiació solar directa i un angle solar zenital de 60° graus, respectivament.

Els temps de vida calculats per Carter (Carter et al 1997) estan basats en un rendiment quàntic per a la fotòlisi de 0.87, determinat a partir de la velocitat de fotodissociació experimental en condicions solars simulades i valors de *seccions eficaces d'absorció* experimentals. Assumien que el rendiment quàntic per a la fotòlisi mesurat en condicions simulades era el mateix que el que es donaria amb llum solar natural. Els resultats obtinguts al present treball

confirmen que el rendiment quàntic per a la fotòlisi es pot obtenir directament calculant la relació entre la velocitat de fotòlisi mesurada experimentalment, $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ i la velocitat de fotòlisi màxima, J_{max} . Aquest valor es calcula a partir de les mesures d'intensitat del flux solar obtingudes amb l'espectroradiòmetre, les absorcions de *cross-sections* mesurades experimentalment i assumint un rendiment quàntic unitari en la regió de longituds d'ona en la que absorbeix la cloropicrina, segons l'equació:

Equació 6-7:

$$J_{\text{calc}} = \int \sigma_T(\lambda) \Phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (\lambda = 290 \text{ a } 370 \text{ nm})$$

Els coeficients de velocitat de fotòlisi màxima promitjats durant les hores d'insolació en les quals es van dur a terme els experiments s'han calculat per a les condicions de llum solar dels períodes en qüestió, primavera i estiu, estant entre $(4.37 \pm 5.12) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Els coeficients de velocitat determinats experimentalment es troben entre $(3.90 \pm 5.13) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d'aquesta manera s'obtenen valors estimats del rendiment quàntic per a la fotodissociació de la cloropicrina de $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)/J_{\text{max}}$, 0.87-1.02 (Taula 6 2 i Taula 6 3). El valor mitjà de (0.94 ± 0.08) està d'acord amb el valor estimat per Carter et al (1997) de (0.87 ± 0.26) .

6.3.2 Obtenció de la velocitat de reacció amb O_3 .

Després de deixar durant unes 5 hores una mescla de cloropicrina i O_3 en la cambra de simulació en la foscor, es va observar un decaïment per a l' O_3 del 5%. El coeficient de velocitat de pseudo-primer ordre que es va obtenir era inferior a $3.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, que tenint en compte la quantitat inicial de cloropicrina introduïda en la cambra, duu a un valor per al coeficient de reacció entre la cloropicrina i l' O_3 inferior a $3.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Taula 6-5). A la Figura 6-7 es mostra el decaïment d' O_3 respecte del temps.

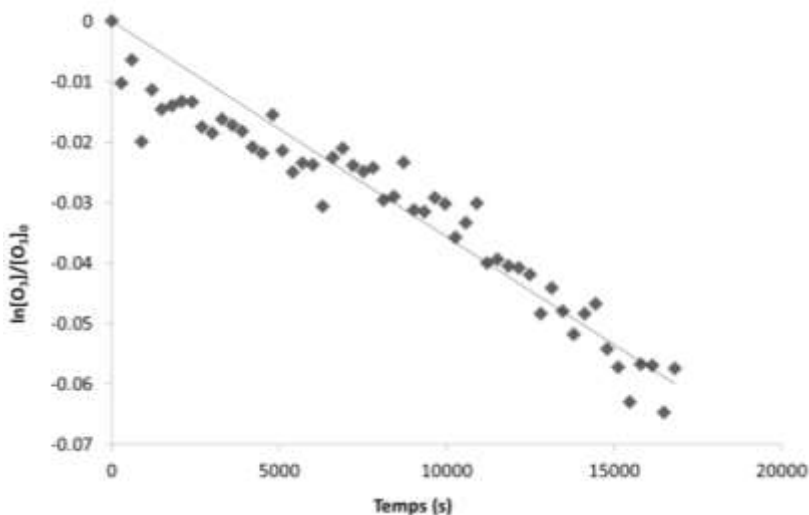


Figura 6-7: Representació gràfica del $\ln([O_3]/[O_3]_0)$ respecte del temps, per a determinar la constant de reacció amb O_3 de la cloropicrina.

Aquest coeficient de reacció condueix a un temps de vida atmosfèric per a la cloropicrina, respecte de la reacció amb O_3 superior als 50 dies, assumint que la concentració atmosfèrica d' O_3 es de 7×10^{11} molècules cm^{-3} (Logan 1985).

6.3.3 Obtenció del coeficient de velocitat amb els radicals OH.

Es va tractar de determinar el valor experimental del coeficient de reacció de la cloropicrina amb els radicals OH en la cambra de simulació introduint una mescla d'HONO –per a generar el radicals OH-, cloropicrina i 1,3,5-trimetilbenzé com a referència. Després de 5 hores de reacció, es va observar que la concentració de cloropicrina quasi no s'havia reduït, després d'haver fet les correccions pertinents degudes a la fotòlisi, i es trobava dintre de l'error del decaïment degut a la reacció de fotòlisi.

Malgrat que quasi nos es produeix reacció; si es considera una perduda de cloropicrina inferior al 5% degut a la reacció amb els radicals OH i suposant

que la concentració dels radicals OH a la cambra es aproximadament de $[OH]=1.0 \times 10^7$ molècula cm^{-3} i la constant del 1,3,5-trimetilbenzé es 5.67×10^{11} cm^3 molecula^{-1} s^{-1} ; llavors es pot estimar que el coeficient de velocitat de la cloropicrina amb els radicals OH serà inferior a 3.0×10^{-13} cm^3 molecula^{-1} s^{-1} . Amb aquest coeficient estimat, i suposant una concentració de radicals OH en l'atmosfera de 2×10^6 molècules cm^{-3} (Hein et al 1997), el temps de vida de la cloropicrina en l'atmosfera degut a la reacció amb els radicals OH es superior als 20 dies.

D'aquesta manera, es pot dir que la degradació atmosfèrica de la cloropicrina per reacció amb els radicals OH i l'ozó serà menyspreable comparada amb les perdudes per fotòlisi.

6.3.4 Càlcul de la secció eficaç d'absorció.

Malgrat que existien referències bibliogràfiques per a la secció eficaç d'absorció de la cloropicrina (Carter et al 1997), (Wade et al 2002), es va decidir determinar-la experimentalment amb el DOAS disponible al CEAM.

L'espectre UV de la cloropicrina s'ha determinat tal com s'ha descrit a l'apartat 6.1.1 emprant un sistema DOAS..

Les seccions eficaces d'absorció de la cloropicrina (σ) s'han determinat en experiments independents, a 298 ± 5 K en la regió de 260-370 nm en la cambra de simulació amb un resolució de 0.72 nm. Abans d'introduir la cloropicrina, es pren un *background* de la cambra neta. L'espectre final obtingut per a la cloropicrina es pot vore a la Figura 6-8. Es mostren també, en la mateixa figura, els espectres UV de la cloropicrina reportats per Allston (Allston et al 1978), Carter (Carter et al 1997), i Wade (Wade et al 2002).

La màxima absorció es produeix sobre 275 nm i correspon a una transició feble $\pi^* \leftarrow n$ que suposa la promoció d'un electró no enllaçant d'un del àtoms

d'oxigen. A la longitud d'ona de màxima absorció, la desviació estàndard en la secció eficaç experimental està al voltant de 2%. Incerteses en la mesura de la concentració exacta de la cloropicrina, la temperatura, i la desviació instrumental probablement afegesquen més d'un 5% als errors reportats per a la secció eficaç d'absorció que es donen en interval de 5 nm a la Taula 6-7 es mostren els resultats obtinguts en EUPHORE.

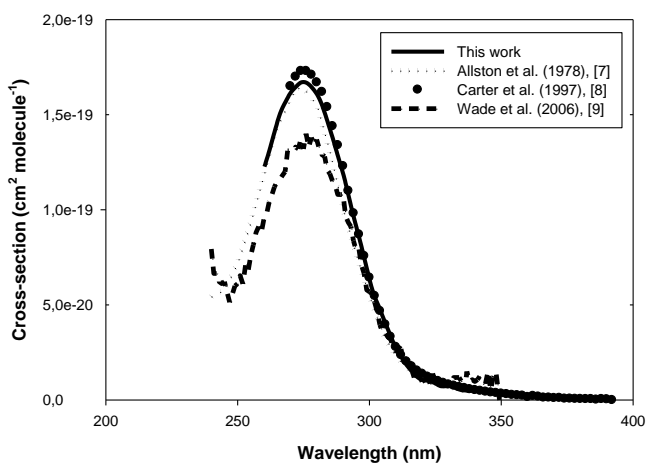


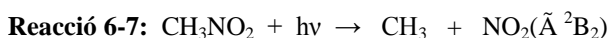
Figura 6-8: Representació de les seccions eficaces d'absorció de la cloropicrina.

El valor màxim determinat en aquest treball, és $\sigma=(1.67\pm 0.20)\times 10^{-19}$ cm² molec⁻¹ a 275 nm. Aquest valor està d'acord amb els valors màxims reportats per Allston (Allston et al 1978), $\sigma=1.64\times 10^{-19}$ cm² molec⁻¹ i Carter (Carter et al 1997), $\sigma=1.73\times 10^{-19}$ cm² molec⁻¹ però són superiors als mesurats per Wade (Wade et al 2002), $\sigma=1.40\times 10^{-19}$ cm² molec⁻¹.

Taula 6-7: Seccions eficaces d'absorció, en $\text{cm}^2 \text{molec.}^{-1}$ (base e), per a la cloropicrina, a $298 \pm 5 \text{ K}$.

Longitud d'ona (nm)	σ ($\text{cm}^2 \text{molec.}^{-1}$)	Longitud d'ona (nm)	σ ($\text{cm}^2 \text{molec.}^{-1}$)
260	1.22×10^{-19}	320	1.06×10^{-20}
265	1.46×10^{-19}	325	8.79×10^{-21}
270	1.61×10^{-19}	330	7.40×10^{-21}
275	1.67×10^{-19}	335	5.21×10^{-21}
280	1.61×10^{-19}	340	5.03×10^{-21}
285	1.43×10^{-19}	345	3.75×10^{-21}
290	1.19×10^{-19}	350	3.74×10^{-21}
295	9.14×10^{-20}	355	3.24×10^{-21}
300	6.30×10^{-20}	360	2.50×10^{-21}
305	4.43×10^{-20}	365	1.11×10^{-21}
310	2.76×10^{-20}	370	9.67×10^{-22}
315	1.70×10^{-20}		

L'espectre de la cloropicrina es similar al del seu anàleg no clorat, el nitrometà, amb dues bandes amples a 270 nm i 198 nm (Wade et al 2006). La banda a 198 nm del nitrometà es considerablement més forta que l'absorció corresponent de la cloropicrina, mentre que la transició $\pi^* \leftarrow n$ es significativament més feble. De manera similar al que passa amb la cloropicrina, la fotòlisi del nitrometà en la banda $\pi^* \leftarrow n$ sembla resultar principalment un trencament de l'enllaç C-N per a formar radicals CH_3 i NO_2 electrònicament excitat (Wade et al 2006).



El coeficient de velocitat per a la fotòlisi de la cloropicrina, J_{calc} , es pot calcular tenint en compte les cross-section calculades, amb l'expressió:

Equació 6-8:
$$J_{calc} = \int \sigma_T(\lambda) \Phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (\lambda = 290 \text{ a } 370 \text{ nm})$$

on $\sigma_T(\lambda)$, $\Phi(\lambda)$ i $I(\lambda)$ son la secció eficaç d'absorció a una temperatura T , el rendiment quàntic de dissociació i el flux actínic en la regió de longituds d'ona d'absorció respectivament. La integració es duu a terme de 290 a 370 nm. El flux actínic durant la fotòlisi de la cloropirina en primavera i estiu es calcula a partir del coeficient de velocitat de fotòlisi del NO_2 , $J(\text{NO}_2)$, el coeficient de velocitat fotolític per a la producció de $\text{O}(^1\text{D})$, $J(\text{O}(^1\text{D}))$ i les dades experimentals obtingudes per a la secció eficaç d'absorció i el rendiment quàntic per a la fotòlisi de NO_2 mitjançant la llum solar (DeMore, et al. 1997). Assumint un rendiment quàntic per a la fotodissociació unitari en tota la regió solar d'absorció de la cloropirina, a aleshores, el coeficient de velocitat fotolític màxim ($J_{\text{max}}=J_{\text{calc}}$ per a $\Phi=1$) per a la cloropirina es pot calcular emprant l'equació (5.7). Els valors obtinguts es mostren a les Taula 6 2 i Taula 6 3.

6.3.5 Productes de la fotòlisi

El principal producte amb àtoms de carboni que es produeix en la fotòlisi de la cloropirina és el fòsgè (CCl_2O). Les gràfiques amb els rendiments de fòsgè en funció de la pèrdua de cloropirina són lineals, el que indica que el fòsgè és un producte primari de la reacció de fotòlisi. La Figura 6-9 mostra la representació gràfica del rendiment de fòsgè obtingut en la reacció de fotòlisi de l'experiment 2 amb un rendiment molar de fòsgè de 1.10 ± 0.10 .

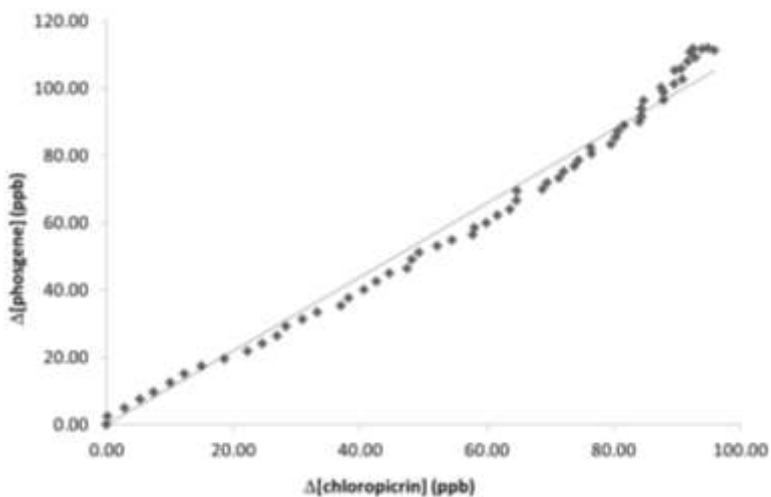
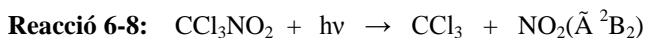


Figura 6-9: Rendiment molar del principal producte de reacció de la fotòlisi de la cloropicrina.

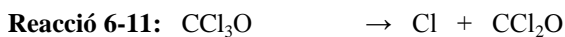
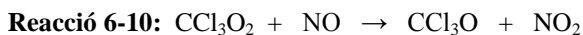
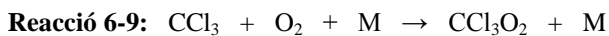
Hi ha diferents possibles camins de reacció, en la fotòlisi de la cloropicrina en condicions ambientals ($\lambda > 290$ nm), que donen lloc a la formació de foscè:

- a) Fissió de l'enllaç caboni-nitrogen en el pas de la fotòlisi de la cloropicrina.



$$\Delta H_{298}^0 = 293 \text{ kJ mol}^{-1}, \lambda \leq 408 \text{ nm}$$

Les reaccions següents dels radicals CCl_3 produeixen foscè:



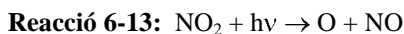
b) Formació directa de foscè en el process de fotòlisi:



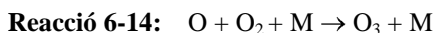
$$\Delta H_{298}^0 = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Carter et al (1997) realitzaren uns estudis de modelització estudiant la fotòlisi de la cloropicrina en presència d'una sèrie de compostos orgànics volàtils (VOCs) i van obtindre rendiments de productes consistents amb un trencament de l'enllaç C-N en el pas de fotòlisi, Reacció 6-8, més que amb la formació directa de CCl_2O segons la Reacció 6-12. A l'estudi fet per Wade (Wade et al 2002) mostren com, quan la fotòlisi es duu a terme en matrius criogèniques de nitrogen o argon CCl_2O i CINO no són els productes primaris, detectant-se CCl_3ONO com a intermedi de la reacció. D'aquesta manera, proposen que la fotòlisi dona lloc a radicals CCl_3 i NO_2 , que es recombinen en la matriu per a formar CCl_3ONO . La fotòlisi del CCl_3ONO és, aleshores, suggerida com a font de CCl_2O i CINO . Wade (Wade et al 2006) mostren evidències convincents de que el radicals CCl_3 i el NO_2 es formen en la reacció de fotòlisi de CCl_3NO_2 , Reacció 6-8. En aquest estudi, les concentracions dels productes inicials de la reacció de fotòlisi en fase gas es mesuraren emprant espectroscopia d'emissió FTIR. Els resultats també mostraren que el foscè no es formava directament en el procés fotolític.

En aquest estudi, la fotòlisi de la cloropicrina en aire utilitzant llum natural, dona CCl_2O com a producte majoritari amb un rendiment proper a la unitat (Taula 6-2 i Taula 6-3). El foscè podria haver-se format tant a partir de la producció de CCl_3 en la Reacció 6-8, seguit de les reaccions Reacció 6-9 a Reacció 6-11 (camí de reacció a) o directament en el pas de la fotòlisi, (Reacció 6-12) (camí de reacció b)). Tot i aixó, l' O_3 també és un producte majoritari en la fotòlisi de la cloropicrina en aire, encara que els rendiments obtinguts són variables. En aquest sistema, l' O_3 només pot ser generat a partir de la fotòlisi de NO_2 :



I després, mitjançant la reacció dels àtoms d'oxigen amb l'oxigen:



Al camí de reacció b) la formació d' O_3 no és possible si la fotòlisi de la cloropicrina produeix CCl_2O i ClNO directament en la Reacció 6-12, donat que el NO_2 no es genera en el sistema.

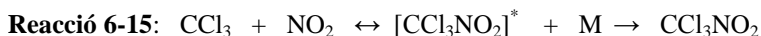
Donat que dues molècules de NO_2 poden formar-se en la seqüència de reacció a), la fotòlisi de la cloropicrina segons les reaccions (Reacció 6-8), (Reacció 6-9), (Reacció 6-10) i (Reacció 6-11) pot, en principi, donar lloc –com a mínim- a la generació de dues molècules d' O_3 tenint en compte la Reacció 6-13. Els resultats obtinguts per als rendiments de productes en les fotòlisis en aire de cloropicrina realitzades sense isopropanol mostrats en la Taula 6-2, mostren valors per al rendiment que van des de 0.53 fins a 1.67, en el cas de l' O_3 , lluny del valor teòric de 2. Aquests rendiments d' O_3 per baix de l'esperat és possible que siguin deguts a pèrdues de NO_x al sistema de reacció.

De cara a completar l'estudi dels productes i intermedis de reacció que es produeixen en la fotòlisi de la cloropicrina en aire, es van realitzar una sèrie d'experiments complementaris a la Universitat de Dublín.

Aquests experiments es van realitzar en una cambra de reacció de quars en forma de T amb un volum de 171 cm^3 a $293 \pm 2 \text{ K}$. Aquesta cambra estava localitzada en el compartiment de la mostra d'un FTIR d'investigació de Mattson, ajustat amb un detector de telur de cadmi mercuri. Els espectres es gravaven emprant una finestra de clorur sòdic de 5 cm i un pas òptic de 10.5 cm. La font de llum fotolítica era una làmpada Hanovia de mercuri de 500 W, amb un estabilitzador d'intensitat. Per a obtindre un feix paral·lel de llum, es van usar òptiques de quars junt amb un filtre de banda estreta per a aïllar la llum amb longitud d'ona de 300 nm, aproximadament. A l'inici de cada experiment

es feia un blanc de la cambra de reacció. Després s'introduïa la cloropicrina en la cambra mitjançant una línia de buit. Un cop afegida la cloropicrina, s'introduïa nitrogen fins arribar a la pressió desitjada. Els espectres IR es mesuraven entre 600-2500 cm^{-1} amb una resolució de 2 cm^{-1} . Prèviament s'havien obtingut els espectres dels reactius i dels productes esperats en les condicions de treball. Amb aquests calibrats s'obtingueren les concentracions dels reactius i dels productes de la reacció de fotòlisi amb llum artificial, per co-addició de 120 *scans* utilitzant el software *Winfirst* de *Mattson*.

La pressió de treball en aquests experiments va variar entre 5 i 10 Torr en nitrogen com a gas diluent (100-400 Torr). En tots els experiment, el foscè va ser l'únic producte de carboni amb un rendiment proper a la unitat. També es detectaren xicotetes quantitats de clorur de nitrosil, no obstant en les condicions de treball emprades el ClNO ràpidament fotolitzava per a formar Cl i NO. Assumint que el procés fotolític primari de la cloropicrina produeix radicals CCl_3 i NO_2 , els radicals CCl_3 reaccionaran amb el NO_2 . Aquesta reacció podria ocórrer sobre qualsevol dels àtoms de nitrogen o oxigen de NO_2 :



Les molècules CCl_3NO_2 i CCl_3ONO formades a les Reacció 6-15 i Reacció 6-16, tenen suficient energia per a descomposar. Les energies de dissociació per als enllaços implicats en eixes molècules suggereixen que els valors de $D(\text{CCl}_3\text{-NO}_2)$ i $D(\text{CCl}_3\text{-ONO})$ tenen valors similars al voltant de 250 kJ mol^{-1} (Benson et al 1976), (DeMore et al 1997). En el cas de la molècula de CCl_3NO_2 , l'enllaç C-N és el més feble i la dissociació en els fragments originals és l'única alternativa per a l'estabilització per col·lisió. En el cas de la molècula de CCl_3ONO , l'enllaç més feble és l'enllaç $\text{CCl}_3\text{O-NO}$, amb $D(\text{CCl}_3\text{-ONO}) \approx 170 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Benson et al 1976), (DeMore et al 1997), i per

tant a no ser que l'excés de 80 kJ mol⁻¹ siga eliminat en la col·lisió, el nitrit format inicialment dissociarà per a formar radicals CCl₃O i NO, segons la Reacció 6-17:



La formació de nitrits estables és poc probable en fase gas, de manera que l'efecte de l'addició dels radicals CCl₃O sobre el NO₂ a través d'un àtom d'oxigen serà la formació de CCl₃O i NO. La descomposició dels radicals CCl₃O forma foscè i un àtom de clor. La reacció dels àtoms de clor amb NO, per la seua part, dona lloc a la producció de ClNO.



Aquests resultats estan en línia amb les dades reportades de la fotòlisi de la cloropicrina en matrius criogèniques d'argó i nitrogen, on el CCl₃ONO s'observava com un intermedi transitori que descomposava per a generar foscè i clorur de nitrosil (Wade et al 2002).

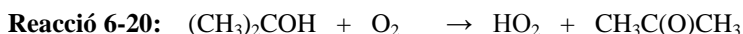
Si es comparen els coeficients de velocitat obtinguts per a les fotòlisis de cloropicrina en aire en presència i absència d'isopropanol (Taula 6-2 i

Taula 6-3) s'observa que el valor mitjà de $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ en el cas dels experiments realitzats sense isopropanol és de $(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, mentre que en els experiments duts a terme en presència d'isopropanol, el valor mitjà de $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$ és de $(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. És a dir, les velocitats de fotòlisi de la cloropicrina en aire són lleugerament més altes quan l'isopropanol no està present. Per altra banda, els experiments duts a terme en presència d'isopropanol es van dur a terme en primavera, amb intensitats solars inferiors a les dels experiments realitzats durant els mesos d'estiu.

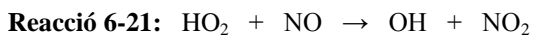
Per a poder comparar les dades d'uns i altres experiments, és útil calcular els coeficients de velocitat relatius a la fotòlisi de NO₂, $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)/J(\text{NO}_2)$. D'aquesta manera, per a les reaccions de fotòlisi en aire i per a les fotòlisis en

aire amb isopropanol al medi, els valors mitjans són $(5.3 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivament.

Les dues relacions es troben dintre de l'error experimental de cada una, indicant que els àtoms de Cl formats en la fotòlisi de la cloropicrina en aire, no contribueix al decaïment del compost, CCl_3NO_2 . Com ja s'ha comentat, la fotòlisi de la cloropicrina forma radicals CCl_3O que descomposen formant àtoms de Cl. En presència d'un excés d'isopropanol, els àtoms de Cl són eliminats eficientment en una ràpida reacció, $k(\text{Cl}+\text{isopropanol}) = (8.4 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Nelson, et al. 1990). El rendiment molar del fosgè en ambdós grups d'experiments és molt semblant i proper a la unitat, no obstant, en el cas de les reaccions dutes a terme en presència d'isopropanol, s'observa un increment molt significatiu en el rendiment d'ozó comparat amb el rendiment molar observat en absència d'isopropanol. Aquest comportament pot explicar-se si es té en compte que els àtoms de clor generats en la reacció de fotòlisi de cloropicrina, poden reaccionar amb l'isopropanol per a formar acetona i radicals HO_2 .



Els radicals HO_2 formen radicals OH mitjançant la conversió de NO en NO_2 i conduint a la formació d' O_3 .



Els radicals OH reaccionaran ràpidament amb l'isopropanol:



D'aquesta manera, l'isopropanol serà ràpidament eliminat del sistema en una reacció en cadena que duu a la formació d'ozó i acetona. Com és d'esperar,

els rendiments molars d'ambdós composts són similars, com es pot observar a la Taula 6-3.

6.3.6 Mecanisme de reacció i implicacions atmosfèriques.

Un cop la cloropicrina es alliberada en l'ambient, pot arribar a l'aire i allí es fotolitzada ràpidament per acció de la llum solar amb un rendiment quàntic efectiu proper a la unitat. En condicions meteorològiques de pocs núvols, a nivell del sòl i a una latitud de 39.5° N, el promig del coeficient de fotodissociació per a la cloropicrina, $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$, al migdia als mesos estivals s'estima que és, aproximadament, de $5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, valor que correspon a un temps de vida de 5.4 h.

Les reaccions de la cloropicrina amb els radicals OH i amb l'ozó són pràcticament menyspreables, essent, per tant, la fotòlisi el principal camí d'eliminació de cloropicrina de l'atmosfera.

El mecanisme de reacció proposat per a la fotòlisi de la cloropicrina en l'atmosfera en presència d'altres composts orgànics, en aquest cas isopropanol, és el que es mostra en la Figura 6-10:

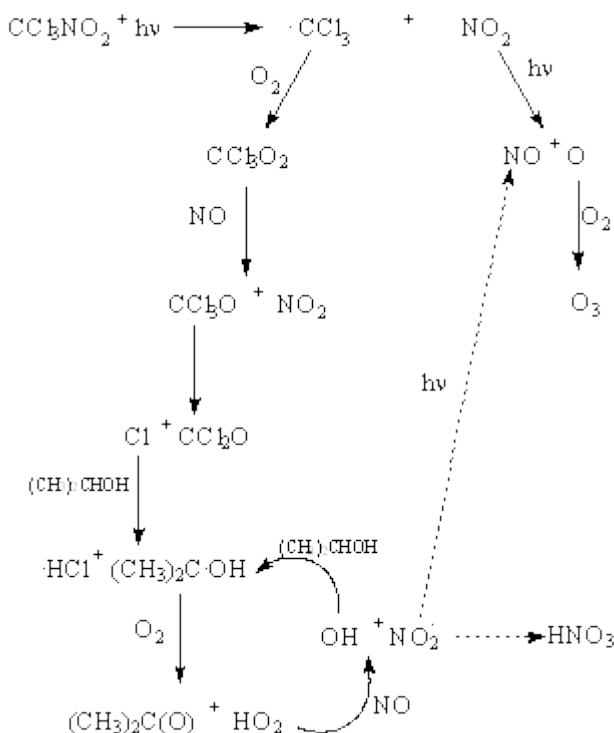


Figura 6-10: Esquema reactiu proposat per a la cloropicrina en condicions atmosfèriques.

La foto-descomposició de la cloropicrina transcorre, principalment, a través del trencament de l'enllaç C-N donant radicals CCl_3 i NO_2 . Posteriors reaccions dels radicals CCl_3 generen fogsè, CCl_2O , i àtoms de clor.

Estudis de modelitzacions teòriques mostren que l'eliminació del fogsè de l'atmosfera és produït principalment a través de la disposició humida, amb un temps de vida d'uns 70 dies (Kindler, et al. 1995). La formació d'àtoms de clor produeix un increment en l'eliminació de composts volàtils a l'atmosfera. La producció de NO_x en la fotòlisi de la cloropicrina suggereix que l'impacte de les emissions de cloropicrina sobre la formació d'ozó en condicions de baixes concentracions de NO_x , pot arribar a ser relativament significativa.

7 HIMEXAZOL

7.1 Procediment experimental

7.1.1 Materials i instrumentació

La descripció detallada dels instruments emprats es pot trobar al capítol 3. Breument, temperatura i humitat es mesuraren contínuament amb els termopars PT-100 i el sistema d'espill de rosada (Walts TS-2). El flux actínic es va mesurar amb el radiòmetre (Bentham DTM300) específic per a la freqüència de fotòlisis de NO₂. Els reactius i productes de la reacció es van seguir mitjançant les mesures realitzades amb l'espectròmetre IR (FTIR) de pas òptic llarg (NICOLET Magna, amb un detector MCT-B), mesurant cada 5 min. (270 scans). La quantificació es va fer emprant un software específic desenvolupat a la Fundació per Ródenas (Ródenas 2008). També es va utilitzar un cromatògraf de gasos GC (GC-Fisons 8160) per a analitzar la fase gas dels experiments duts a terme, utilitzant una columna DB-624 (J&W Scientific, 0.32 mm i.d., 1.8 µm film) amb detecció per foto-ionització en condicions isotèrmiques (120 °C), mesurant cada 10 min. Ozò (Monitor Labs 9810 amb un monitor fotomètric no dispersiu UV) i NO_x (ECO-Physics CLD 770 amb un convertidor fotolític PLC 760) es monitoritzaren en continu durant tota la duració dels experiments.

En els experiments que es van realitzar per a tractar d'identificar els productes de la foto-oxidació per acció dels radicals OH, es va determinar la concentració total màssica d'aerosols amb el TEOM (Ruppercht and Patashnick, model 1400a) amb un filtre de 0.5 cm de diàmetre i una velocitat de flux de 3 L min⁻¹ a 27 °C.

A més de les reaccions de l'himexazol, també es van estudiar les reaccions amb els radicals OH de l'isoxazol, compost del que es pot considerar que

parteix l'himexazol, i que és l'estructura comercial més simple de la família dels isoxazols. L'estructura química de l'isoxazol es mostra a la Figura 7-1.



Figura 7-1: Estructura química de l'isoxazol

Tots els experiments s'han dut a terme a temperatura ambient, entre 295-305 K i pressió atmosfèrica.

Els experiments per a determinar la constant de reacció dels reactius d'interès, himexazol i isoxazol, es van fer emprant toluè (TOL) i 1,3,5-trimetilbenzè (TMB) com a composts de referència. La generació dels radicals OH es va fer utilitzant HONO, tal i com s'explica al capítol 3, i peròxid d'hidrogen. Els reactius emprats es detallen a la Taula 7-1.

Taula 7-1: Reactius utilitzats en els experiments d'himexazol i isoxazol.

Compost	Puresa	Proveïdor
Himexazol	97%	Alfa-Aesar
Isoxazol	97%	Alfa-Aesar
Toluè	99%	Fluka
1,3,5-Trimetilbenzè	99%	Fluka
Ciclohexà	99%	Fluka
Peròxid d'hidrogen	30%	Scharlab

7.2 Resultats

7.2.1 Reaccions estudiades:

7.2.1.1 Fotòlisi de l'himexazol per acció de la llum del sol.

La fotòlisi de l'himexazol es va dur a terme durant la primavera-estiu, obrint la cambra 4 hores a la llum solar. A la Taula 7-2 es mostren les condicions inicials utilitzades i els principals resultats obtinguts. El ciclohexà, en excés, es va afegir per a evitar la reacció de l'himexazol amb els radicals que pogueren haver a la cambra.

En les condicions experimentals emprades, l'himexazol pot desaparèixer per fotòlisi, per dilució o per adsorció sobre les parets de la cambra. Les reaccions implicades en aquests processos són:

Reacció 7-1: Himexazol + $h\nu$ → Productes $J(\text{himexazol})$

Reacció 7-2: Himexazol → Dilució k_{dil}

Reacció 7-3: Himexazol → Wall loss $k_{\text{wall}}(\text{himexazol})$

D'aquesta manera, el coeficient de velocitat mesurat ve donat per l'equació:

Equació 7-1: $\ln([\text{himexazol}]_o/[\text{himexazol}]_t) = (J_{\text{meas}})t$

on $J_{\text{meas}} = J(\text{himexazol}) + k_{\text{dil}} + k_{\text{wall}}(\text{himexazol})$, i $[\text{himexazol}]_o$ i $[\text{himexazol}]_t$ representen les concentracions d'himexazol a l'inici de la fotòlisi i a un temps t , respectivament.

La velocitat de dilució es calcula a partir de les pèrdues de SF_6 , k_{dil} :

Reacció 7-4: SF_6 → Dilució k_{dil}

Llavors, es pot deduir l'equació:

Equació 7-2: $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$

on $[\text{SF}_6]_0$ i $[\text{SF}_6]_t$ són les concentracions de SF_6 inicial i a un temps t , respectivament.

Les pèrdues d'himexazol a la cambra es van avaluar deixant el compost en la foscor durant un període mínim de 2 hores abans d'obrir la cambra a la llum solar. Les pèrdues d'himexazol degudes a l'adsorció en les parets de la cambra van resultar menyspreables comparades amb les pèrdues per dilució.

Taula 7-2: Condicions inicials i resultats obtinguts als experiments de fotòlisis de l'himexazol.

	Experiment 1
Concentració inicial de	
Himexazol (ppbv)	449
Ciclohexà (ppmv)	10.2
Temps d'irradiació (h)	~4
k_{dil} (s^{-1}) ^b	$(6.2 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$J_{\text{meas}}(\text{Himexazol})$ (s^{-1}) ^c	5×10^{-6}
$J(\text{NO}_2)$ (s^{-1})	$(8.63 \pm 0.86) \times 10^{-3}$
$J_{\text{meas}}(\text{Himexazol})/J(\text{NO}_2)$	$(5.51 \pm 0.72) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$, Equació 7-2

^(c) $J_{\text{meas}}(\text{Himexazol})$ obtingut d' Equació 7-1.

Com es pot observar a la Figura 7-2 les variacions en la concentració d'himexazol al llarg de l'experiment de fotòlisi foren menyspreables, sempre després d'haver fet les pertinents correccions per dilució i pèrdues en parets.

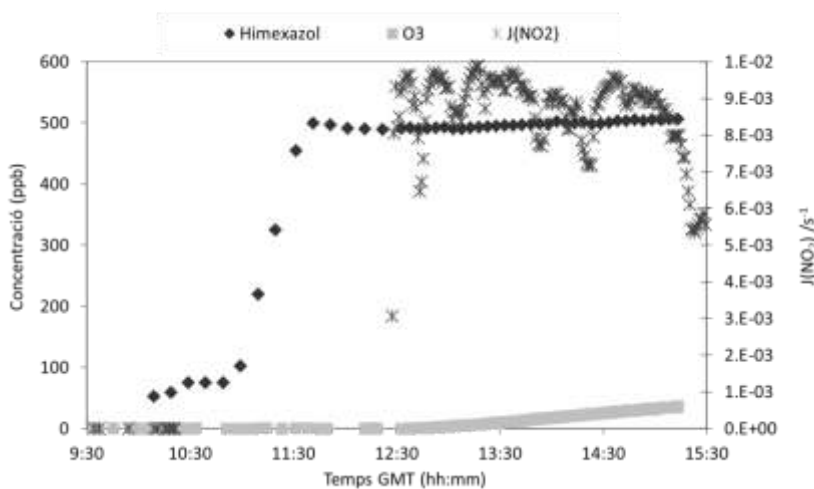
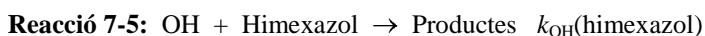


Figura 7-2: Evolució temporal de la concentració d'himexazol durant l'experiment de fotòlisi.

7.2.1.2 Reacció de foto-oxidació de l'himexazol amb els radicals OH.

El coeficient de velocitat de l'himexazol per a la reacció amb els radicals OH es va determinar emprant el mètode de velocitats relatives, descrit al capítol 3.

La desaparició tant de l'himexazol com del compost de referència serà deguda a reacció amb els radicals OH o per pèrdues per dilució de la cambra. En aquest cas, la contribució de la fotòlisi i de les pèrdues en parets, com s'ha vist a l'apartat anterior -7.2.1.1- es poden considerar menyspreables. D'aquesta manera, les reaccions a considerar són:



Reacció 7-2: Himexazol \rightarrow Dilució k_{dil}

Reacció 7-6: OH + Referència \rightarrow Productes $k_{OH(Ref)}$

Reacció 7-7: Referència \rightarrow Dilució k_{dil}

Llavors:

Equació 7-3: $\ln([\text{himexazol}]_o/[\text{himexazol}]_t) - k_{dil}t = k_{OH}(\text{himexazol})/k_{OH}(\text{Ref})$
 $\ln([\text{Ref}]_o/[\text{Ref}]_t) - k_{dil}t$

Es van dur a terme tres d'experiments, a 300 ± 5 K i pressió atmosfèrica, en aire amb concentracions inicials d'himexazol i de compost de referència en l'interval 666-708 ppbv i 360-534 ppbv, respectivament. Les condicions inicials i els principals resultats obtinguts als experiments realitzats es mostren a la Taula 7-3. Els composts de referència emprats van ser, als experiments 3 i 4, toluè (TOL) i a l'experiment 2, 1,3,5-trimetilbenzè (TMB), amb HONO generat *in-situ* com a font de radicals OH (veure 4.3.3).

A la Figura 7-3 es mostren les evolucions temporals de les concentracions als tres experiments realitzats.

Taula 7-3: Condicions inicials i principals resultats dels experiments de foto-oxidació de l'himexazol amb els radicals OH per a la determinació de les constants de velocitat. Entre parèntesi s'indica quin van ser el compost de referència emprat en cada un dels experiments realitzats.

	Experiment 2 (TMB)	Experiment 3 (TOL)	Experiment 4 (TOL)
Concentració inicial de			
Himexazol (ppbv)	708.2	664.7	204.9
Referència (ppbv)	399.6	528.9	373.9
Temps d'irradiació (h)	~4	~4	~5
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(6.7 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(6.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
k_{himex}/k_{ref} ^c	$(6.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(9.2 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$(8.7 \pm 0.1) \times 10^{-1}$
$k_{OH(ref)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^d	5.67×10^{-11}	5.63×10^{-12}	5.63×10^{-12}
$k_{OH(himex)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^e	$(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	$(5.1 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(4.9 \pm 0.4) \times 10^{-12}$
$J(NO_2)$ (s ⁻¹)	$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(5.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(NO_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(NO_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([SF_6]_0/[SF_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 7-2

^(c) Calculats a partir $\ln([himex]_0/[himex]_t) = (k_{himex}/k_{ref})\ln([ref]_0/[ref]_t)$
Equació 7-3

^(d) $k_{OH(ref)}$ obtingudes d'Atkinson i Arey (2003)

^(e) $k_{OH(himex)}$ obtingut de $pendent = k_{himex}/k_{ref}$

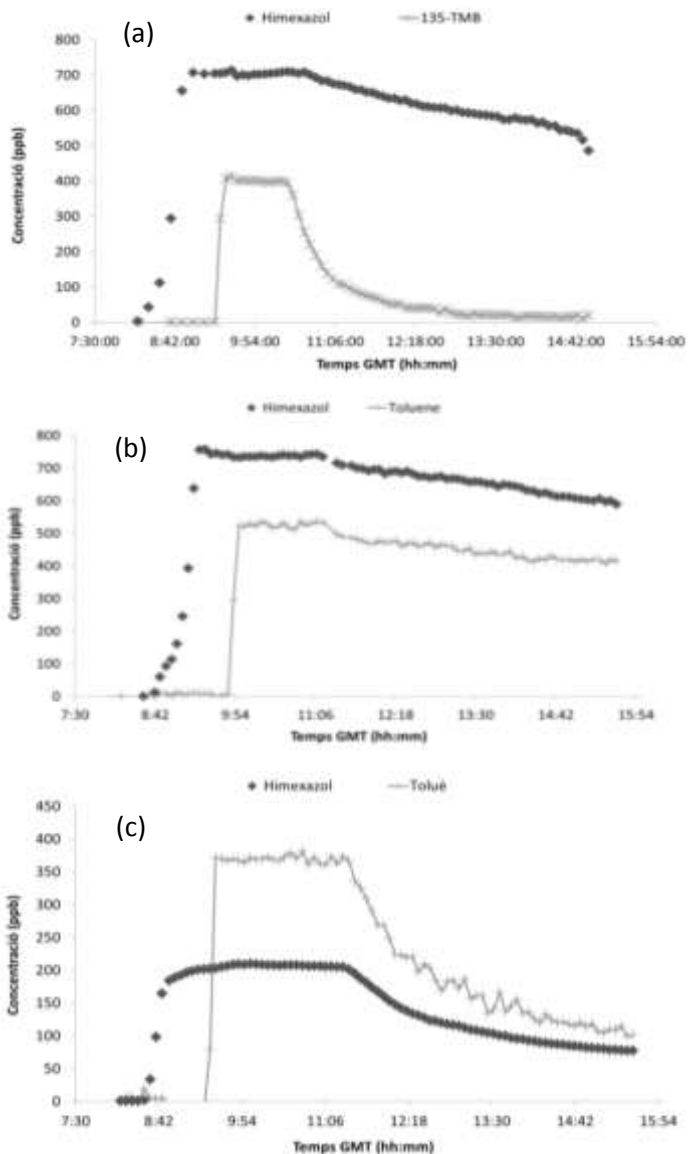
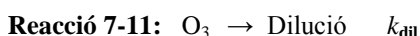
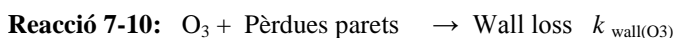
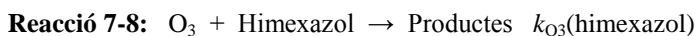


Figura 7-3: Perfils de concentració en funció del temps per als experiments de foto-oxidació de l'himexazol amb els radicals OH. (a) Experiment 2. (b) Experiment 3. (c) Experiment 4.

7.2.1.3 Reacció de l'himexazol amb l'O₃.

El coeficient de segon ordre de l'himexazol amb l'O₃ es va determinar seguint les pèrdues d'O₃ en presència d'un excés conegut d'himexazol. En aquestes condicions, el decaïment de l'O₃ es produeix segons les següents reaccions:



I per tant

Equació 7-4: -

$$d[O_3]/dt = (k_{O_3}(\text{himexazol})[\text{himexazol}] + k_{O_3}(\text{impureses})[\text{impureses}] + k_{\text{wall}(O_3)} + k_{\text{dil}})[O_3]$$

Els dos reactius, O₃ i himexazol, es van deixar reaccionant en l'obscuritat durant 4 h, aproximadament, a una temperatura de 295±5 K. Les concentracions inicials i els resultats més significatius obtinguts, es poden veure a la Taula 7-4. Un cop feta la correcció per dilució de la cambra, les pèrdues d'O₃ després de 4 h de reacció, foren del 6%. Tenint en compte que la puresa de l'himexazol era del 97%, les pèrdues degudes a reacció de les impureses amb l'O₃ poden considerar-se menyspreables. Per tant, l'equació per a calcular el coeficient de velocitat per a la reacció entre l'O₃ i l'himexazol, queda simplificada de la següent manera:

Equació 7-5: $-d[O_3]/dt = k_{O_3}(\text{himexazol})[\text{himexazol}][O_3]$

Considerant que s'estava treballant en condicions de pseudo-primer ordre, amb un excés d'himexazol, llavors:

Equació 7-6: $-d[\text{O}_3]/dt = k'_{\text{O}_3}(\text{himexazol})[\text{O}_3]$

on $k'_{\text{O}_3}(\text{himexazol}) = k_{\text{O}_3}(\text{himexazol})[\text{himexazol}]_0$.

Taula 7-4: Condicions inicials i resultats obtinguts a l'experiment d'ozonòlisi.

Experiment 5	
Concentració inicial de	
Himexazol (ppbv)	623.8
O ₃ (ppbv)	66.5
Temps de reacció (h)	~4
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(7.7 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
$k_{\text{O}_3}(\text{Himexazol})$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^c	$(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-19}$

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$, Equació 7-2

^(c) $k_{\text{O}_3}(\text{Himexazol})$ obtingut d' Equació 7-6

L'evolució temporal de les concentracions d'O₃ i himexazol, al llarg de l'experiment, es pot veure a la Figura 7-4.

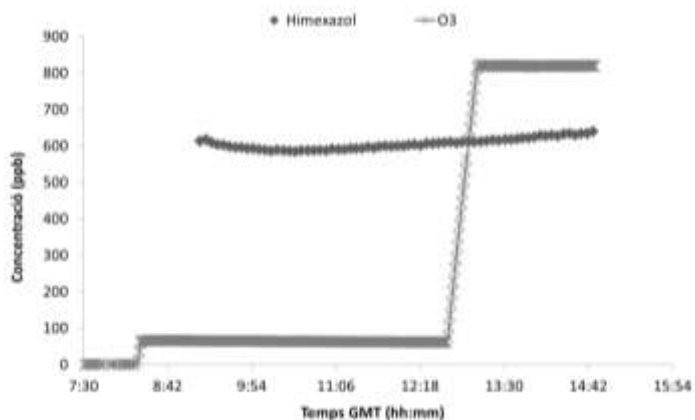


Figura 7-4: Variació de la concentració d'himexazol i O₃ en funció del temps durant l'experiment 5 (feta la correcció per dilució i pèrdues en parets).

7.2.1.4 Fotòlisi de l'isoxazol

Es va dur a terme un experiment de fotòlisi amb l'isoxazol. Les condicions inicials es mostren a la Taula 7-5. Com als altres casos, el ciclohexà es va afegir per a eliminar qualsevol possibilitat de reacció del compost inicial amb els radicals OH que pogueren haver presents a la cambra.

A la figura Figura 7-5 es mostra l'evolució de les concentracions al llarg del temps.

Taula 7-5: Condicions inicials i principals resultats obtinguts a l'experiment de fotòlisi de l'isoxazol.

Experiment 10	
Concentració inicial de	
Isoxazol (ppbv)	558.6
Ciclohexà (ppmv)	6.5
Temps d'irradiació (h)	~3
k_{dil} (s^{-1}) ^b	$(7.1 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
$J_{meas}(\text{Himeoxazol})$ (s^{-1}) ^c	7×10^{-6}
$J(\text{NO}_2)$ (s^{-1})	$(7.5 \pm 0.8) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 7-2

^(c) $J_{meas}(\text{isoxazol})$ obtingut d' Equació 7-1

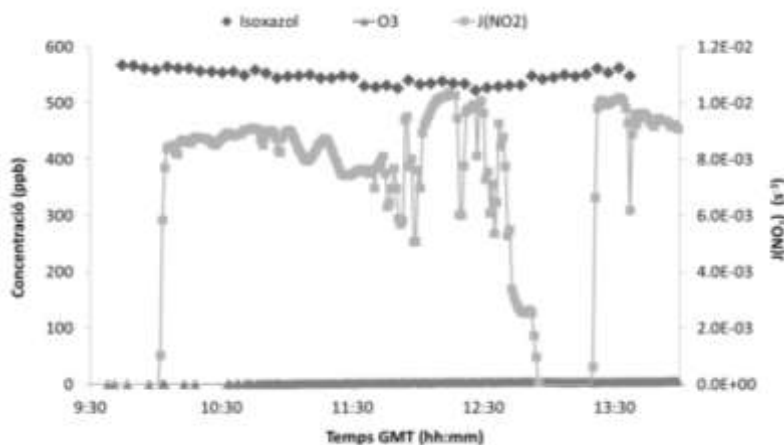
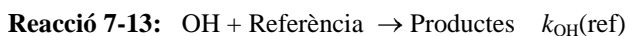
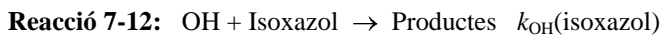


Figura 7-5: Evolució temporal de la concentració d'isoxazol a l'experiment de fotòlisi.

7.2.1.5 Estudi de la reacció de l'isoxazol amb els radicals OH.

De cara a obtenir conclusions respecte a la reactivitat de l'himexazol, es va decidir estudiar la reacció dels radicals OH amb el compost no-substituint del qual deriva l'himexazol, l'isoxazol (Figura 7-1). La constant es va obtenir mitjançant el mètode de velocitats relatives, emprant toluè com a compost de referència. D'aquesta manera:



Considerant que els reactius només desapareixeran degut a reacció amb els radicals OH o per pèrdues en les parets de la cambra:

Equació 7-7: $\ln([\text{isoxazol}]_o/[\text{isoxazol}]_t) - k_{\text{dilt}} = k_{\text{OH}}(\text{isoxazol})/k_{\text{OH}}(\text{ref}) \ln([\text{ref}]_o/[\text{ref}]_t) - k_{\text{dilt}}$

Les concentracions inicials i els valors de les constants obtinguts es mostren a la Taula 7-6 i les variacions de les concentracions de l'isoxazol i el compost de referència en funció del temps, als dos experiments realitzats, es mostren a la Figura 7-6.

Taula 7-6: Condicions inicials i principals resultats obtinguts als experiments de foto-oxidació de l'isoxazol, amb toluè com a compost de referència.

	Experiment 7 (TOL)	Experiment 8 (TOL)
Concentració inicial de		
Isoxazol(ppbv)	593.8	524.6
Referència (ppbv)	600.6	550.8
Temps d'irradiació (h)	~5	~3
$k_{\text{dilt}} (\text{s}^{-1})^{\text{b}}$	$(5.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(4.6 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
$K_{\text{isoxazol}}/k_{\text{ref}}^{\text{c}}$	$(1.82 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-1}$
$k_{\text{OH}}(\text{ref}) (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})^{\text{d}}$	5.63×10^{-12}	5.63×10^{-12}
$k_{\text{OH}}(\text{isoxazol}) (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})^{\text{e}}$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(1.2 \pm 0.6) \times 10^{-12}$
$J(\text{NO}_2) (\text{s}^{-1})$	$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	Sense dades

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

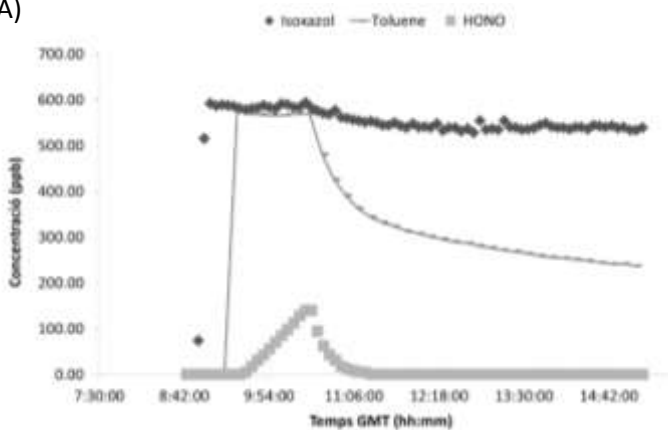
^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_o/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dilt}}$, Equació 7-2

^(c) Calculats a partir $\ln([\text{isoxazol}]_o/[\text{isoxazol}]_t) = (k_{\text{isoxazol}}/k_{\text{ref}}) \ln([\text{ref}]_o/[\text{ref}]_t)$
Equació 7-7

^(d) $k_{\text{OH}}(\text{ref})$ obtingudes d'Atkinson i Arey (2003)

^(e) $k_{OH}(\text{isoxazol})$ obtingut de $pendent = k_{\text{isoxazol}}/k_{ref}$

(A)



(B)

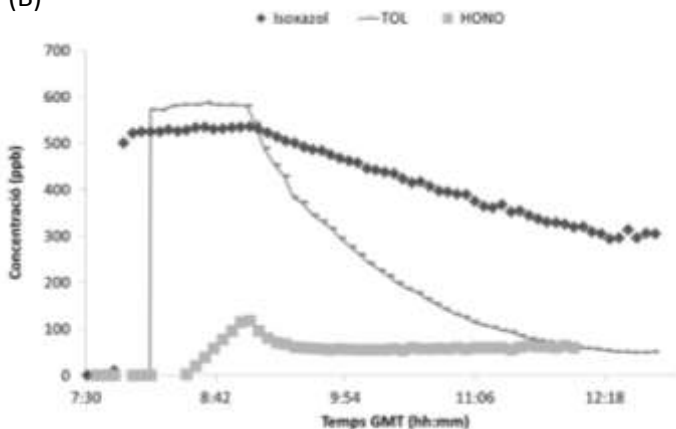


Figura 7-6: Evolució temporal de les concentracions als experiments de foto-oxidació de l'isoxazol: (A) Experiment 7, (B) experiment 8.

7.2.1.6 Coeficient de velocitat de l'isoxazol amb l'O₃.

Per a completar l'estudi de l'isoxazol, i malgrat que s'estima que no ha d'haver reacció, es va dur a terme un experiment al qual es feu reaccionar el compost amb l'ozò. Les condicions inicials i els valors de les constants de velocitat obtinguts es mostren a la Taula 7-7.

Taula 7-7: Condicions inicials i resultats obtinguts a l'experiment d'ozonòlisi.

Experiment 9	
Concentració inicial de	
Isoxazol (ppbv)	567.6
O ₃ (ppbv)	64.9
Temps de reacció (h)	~3
k_{dil} (s ⁻¹) ^a	$(5.6 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
$k_{O_3}(\text{isoxazol})$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^b	$(6.2 \pm 0.2) \times 10^{-19}$

^(a) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 7-2

^(b) $k_{O_3}(\text{isoxazol})$ obtingut d' Equació 7-6

A la Figura 7-7 es mostren les variacions de concentració per a l'isoxazol i l'ozó en aquest experiment.

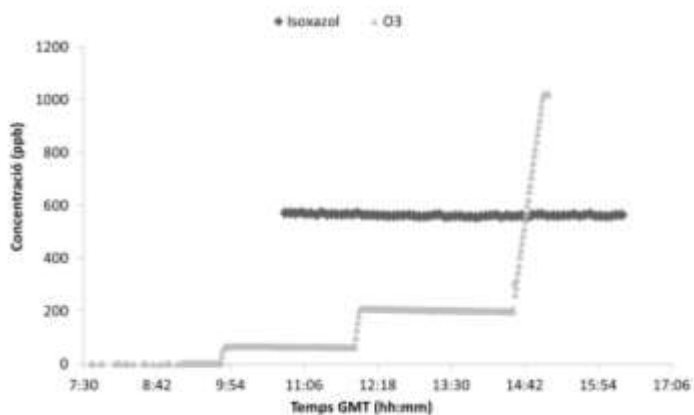


Figura 7-7: Evolució temporal de les concentracions durant l'experiment d'ozonòlisi de l'isoxazol.

7.3 Discussió

7.3.1 Obtenció del coeficient de fotòlisi de l'himexazol.

Els resultats obtinguts, reflexats a la

Figura 7-2, mostren que l'himexazol quasi no reacciona amb la llum solar. D'aquesta manera només es pot donar un valor límit per al coeficient de velocitat de l'himexazol per fotòlisi, de valor $J_{\text{obs}}(\text{himex}) < 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

L'espectre d'absorció UV de l'himexazol no ha estat reportat en fase gas, no obstant, en dissolució aquosa l'himexazol és estable a la llum solar encara que fotolitza en la regió de l'UV a 254 nm (Roberts et al 1998). L'espectre en fase gas de l'isoxazol, mostra un màxim d'absorció a 214 nm, essent menyspreable l'absorció en la regió UV (NIST 2008).

7.3.2 Obtenció del coeficient de velocitat de reacció de l'himexazol amb els radicals OH.

Per a obtenir el valor de la constant de velocitat de l'himexazol amb els radicals OH es va representar la variació de les concentracions d'himexazol i de compost de referència segons l'Equació 4-7 (desenvolupada en l'Equació 7-3). Les gràfiques, lineals, es mostren a la Figura 7-8.

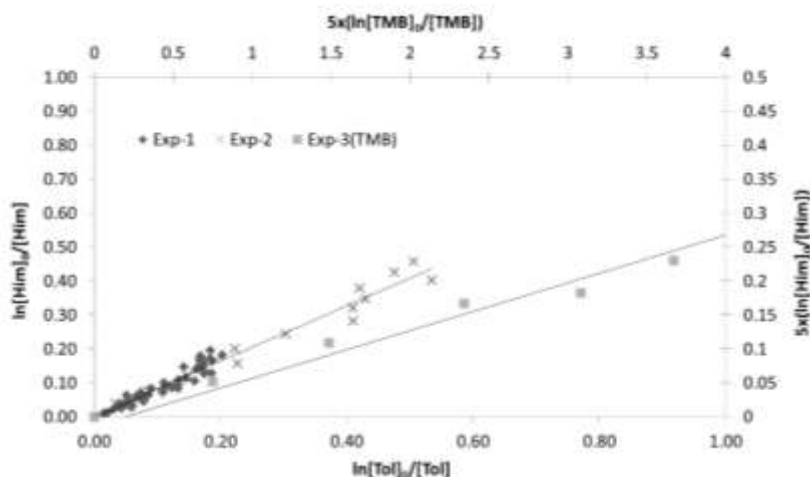


Figura 7-8: Decaïment de l'himexazol i el compost de referència. Les dades de la reacció entre himexazol i TMB s'han multiplicat per 5.

La dilució de la cambra es trobava entre $(5.1-6.7) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (veure Taula 7-3). Les reaccions es van dur a terme durant el temps suficient per a observar, com a mínim, un descens en la concentració d'himexazol del 40%.

La representació gràfica de l'equació 6.3 proporciona valors per a les pendents que es poden veure a la Taula 7-3. L'experiment 2, amb TMB com a compost de referència, proporciona un valor per a la k_{OH} que s'ha de prendre com una confirmació dels valors obtinguts emprant TOL com a referència. Açò és degut al fet que, la constant de reacció del TMB amb els radicals OH difereix en més d'un ordre de magnitud, del valor obtingut per al coeficient de reacció de l'himexazol amb els radicals OH i, per tant, està subjecte a un error prou elevat. No obstant, el valor obtingut es troba dintre dels marges de l'error experimental i proporciona suport al valor estimat per a la constant de reacció de l'himexazol amb els radicals OH, de $k_{\text{OH}}(\text{himex}) = (4.9 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.3.3 Determinació dels productes de foto-oxidació

Es van dur a terme dos experiments per a determinar els productes de reacció entre els radicals OH i l'himexazol. Es va introduir himexazol (753 i 791 ppbv) a la cambra junt amb HONO (≈ 100 ppbv), en el primer cas, i amb H₂O₂ (≈ 2000 ppbv), en el segon, com a font de radicals OH. Les mescles reactives es van deixar exposades a la llum solar durant ~ 6 hores en ambdós casos, seguint els compostos amb el FTIR. L'espectre IR de la mescla, quan s'havia consumit al voltant del 50% de l'himexazol inicial, mostrava pics que podrien ser deguts a composts carbonílics lineals. No obstant, no fou possible la identificació unívoca de dits compostos.

7.3.4 Obtenció del coeficient de velocitat de l'himexazol amb O₃.

La representació gràfica de $\ln([O_3]_t/[O_3]_0)$ front al temps, amb les concentracions d' O₃ corregides per dilució, és una línia recta la pendent de la qual és $k'_{O_3}(\text{himexazol})$, com es pot veure a la Figura 7-9.

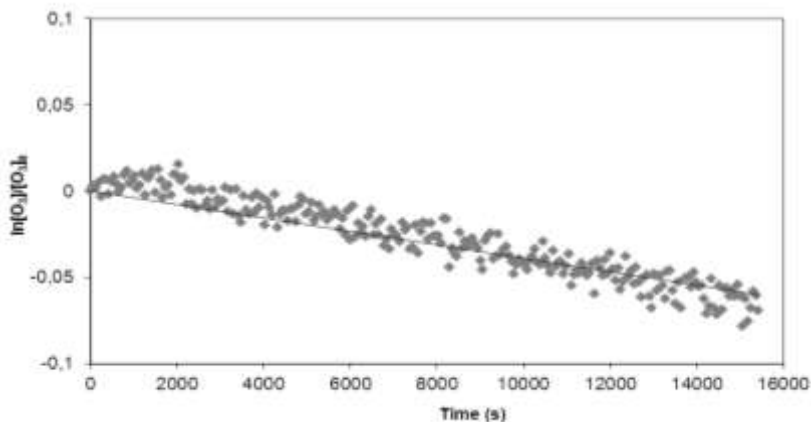


Figura 7-9: Representació gràfica del decaïment d'O₃ respecte del temps.

De l'ajust per mínims quadrats de la gràfica obtinguda es pot deduir un valor per al coeficient de reacció de l'himexazol amb l'O₃ –segons l'Equació 7-6- de $k_{O_3}(\text{himex}) = (3.2 \pm 0.6) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, essent els errors 2σ calculats a partir de l'anàlisi per mínims quadrats.

7.3.5 Obtenció del coeficient de fotòlisi de l'isoxazol.

Els resultats obtinguts, reflexats a la Figura 7-5, mostren que l'isoxazol quasi no reacciona amb la llum solar. D'acord amb els resultats obtinguts, només es pot donar un valor límit per al coeficient de fotòlisi de $J(\text{isoxazol}) < 7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

7.3.6 Obtenció del coeficient de velocitat de reacció de l'isoxazol amb els radicals OH.

La representació dels resultats seguint l'Equació 7-3 dóna lloc a les representacions gràfiques que es mostren a la Figura 7-10.

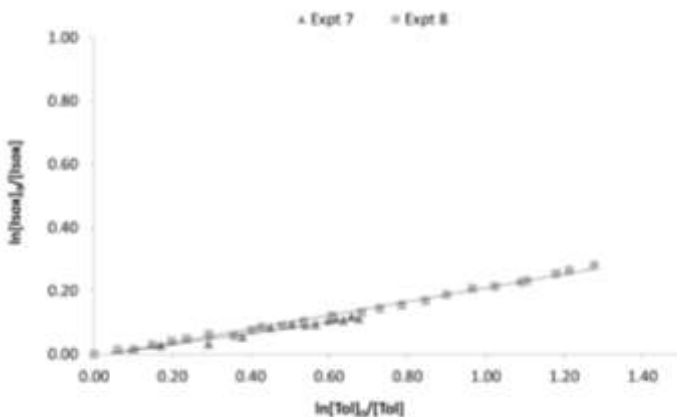


Figura 7-10: Decaïment respecte del temps de l'isoxazol i el compost de referència.

De la pendent de les rectes obtingudes es dedueix el valor del coeficient de reacció, detallats a la Taula 7-6. D'aquesta manera, es pot obtenir un valor estimat per a la constant de reacció de l'isoxazol amb els radicals OH de $k_{\text{OH}}(\text{isoxazol})=(1.1\pm 0.1)\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.3.7 Obtenció del coeficient de velocitat de l'isoxazol amb O_3 .

La representació gràfica dels resultats es mostra a la Figura 7-11.

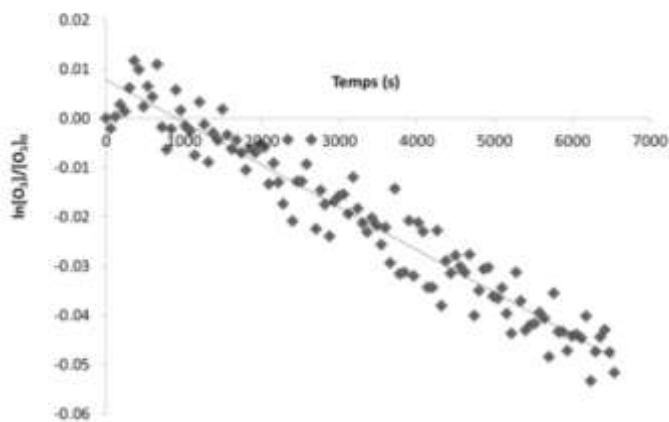


Figura 7-11: Decaïment de l' O_3 en funció del temps en la reacció amb isoxazol.

De la pendent de la recta obtinguda per l'anàlisi de mínims quadrats, es pot obtenir una estimació del coeficient de velocitat per a la reacció de l'isoxazol amb O_3 de $k_{\text{O}_3}(\text{isox})=(6.2\pm 0.2)\times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.3.8 Mecanisme de reacció.

Els valors experimentals dels coeficients de velocitat de les reaccions amb els radicals OH i els compostos himexazol i isoxazol obtinguts suggereixen que la substitució dels àtoms d'hidrogen a les posicions 3 i 5 de l'isoxazol per un grup hidroxil i un grup metil, respectivament, produeixen un increment

significatiu en la reactivitat de la molècula. Es passa d'un valor estimat per a la constant de reacció de l'isoxazol amb els radicals OH de $k_{\text{OH}}(\text{isoxazol})=(1.1\pm 0.1)\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a un valor per la reacció de l'himexazol amb els radicals OH de $k_{\text{OH}}(\text{himeX})=(4.9\pm 0.4)\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.


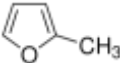

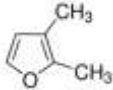
Un augment similar en la reactivitat es pot observar en la substitució del grup $-\text{CH}_3$ a partir del furà, que es pot veure en la Taula 7-8.

Si es compara la reactivitat del benzè envers els radicals OH amb la del toluè o la dels cresols, l'augment és molt significatiu, com es pot veure a la Taula 7-9. La substitució d'un hidrogen per un grup $-\text{OH}$, del benzè al fenol, produeix un increment en la reactivitat d'aproximadament un ordre de magnitud. Aquest augment es veu potenciat quan es produeix la substitució d'un hidrogen del fenol per un grup $-\text{CH}_3$, al cas dels cresols, com es pot veure a la Taula 7-9.






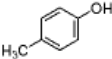
Aquestes dades recolzen l'observació de que la presència dels grups $-\text{CH}_3$ i $-\text{OH}$ a la molècula d'isoxazol, per donar lloc a l'himexazol, produeix un increment en la reactivitat envers els radicals OH (veure Taula 7-10).

El valor de $k_{\text{OH}}(\text{isoxazol})=(1.1\pm 0.1)\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtingut es un ordre de magnitud més menut que el valor donat per Witte i Zetzsch (Witte i Zetzsch 1986) per a la reacció amb els radicals OH del compost isomèric oxazol, la formula del qual es mostra a la Taula 7-10. Segons aqueix estudi, $k_{\text{OH}}(\text{oxazol})=(9.5\pm 0.5)\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, emprant fluorescència de ressonància de fotòlisis de flash.

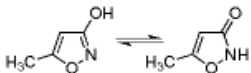


Taula 7-8: Coeficients de velocitat per a la reacció dels radicals OH amb composts de la família del furà.

Compost	Fòrmula	K_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referència
Furà		4.19×10^{-12}	Bierbach et al 1992
2-Metilfurà		6.20×10^{-11}	Bierbach et al 1992
3-Metilfurà		9.35×10^{-11}	Atkinson 1989
2,5-Dimetilfurà		1.30×10^{-10}	Bierbach et al 1992

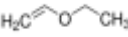




Taula 7-9: Coeficients de velocitat per a la reacció dels radicals OH amb composts de la família del benzè.

Compound	Formula	K_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referència
Benzè		1.20×10^{-12}	Atkinson 1989
Toluè		6.11×10^{-12}	Atkinson 1989
Fenol		2.83×10^{-11}	Atkinson 1989
o-cresol		4.25×10^{-11}	Atkinson 1989
m-cresol		6.78×10^{-11}	Atkinson 1989
p-cresol		4.62×10^{-11}	Atkinson 1989

Taula 7-10: Coeficients de velocitat obtinguts en aquest treball per a l'isoxazol i l'himexazol, junt amb l'oxazol.

Compost	Fòrmula	K_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referència
Himexazol		4.10E-12	Vera et al 2011
Isoxazol		1.30E-12	Vera et al 2011
Oxazol		9.10E-12	(Witte & Zetzsch, 1986)

Taula 7-11: Constants de velocitat amb els radicals OH i energies de ressonància aromàtica per a un grup seleccionat de composts.

Compost	Fòrmula	K_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ref.	RE (kJ mol^{-1})	Ref.
Etil vinil eter		7.30×10^{-11}	Thiault et al 2002 Zhou et al 2006	ki, & 0	(Bird, 1992)
Furà		4.19×10^{-12}	Bierbach et al 1992	er, 114	(Bird, 1992)
Tiofè		9.42×10^{-12}	Atkinson 1989	180	(Bird, 1992)
Tiazol		1.41×10^{-12}	(Witte & Zetzsch, 1986)	176	(Bird, 1992)
Benzè		1.20×10^{-12}	(Atkinson & Arey, 2003)	192	(Bird, 1992)

Aquest resultat es pot explicar tenint en compte la major energia de ressonància aromàtica de l'isoxazol ($RE=144 \text{ kJ mol}^{-1}$) comparada amb la de l'oxazol ($RE=110 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Bird 1992). Si es consideren les constants de reacció amb els radicals OH, alguns heterocicles aromàtics de 5 membres i el benzè, que es mostren a la Taula 7-11 junt amb els valors per a les energies de

ressonància aromàtica, sembla també que són funció de les energies de ressonància de les dites molècules.

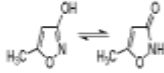
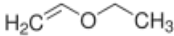




Els coeficients de velocitat per a les reaccions amb els radicals OH de l'isoxazol i l'oxazol han estat publicats prèviament en un estudi realitzat en fase aquosa (Dogan et al 1990). Els resultats també indicaren que l'isoxazol és menys reactiu que l'oxazol amb els radicals OH.

Per altra banda, tenint en compte la figura 6.1 es va fer una anàlisi detallada de l'espectre IR de l'himexazol comercial del que es disposava de cara a confirmar que el que s'introduïa a la cambra era el 5-metilisoxazol-3-ol i no la 5-metil-3(2H)-isoxazolona (figura 6.1). Al no observar-se cap pic associat al grup carbonil (present només en la 5-metil-3(2H)-isoxazolona) es va considerar que en fase gas, i en les condicions de treball emprades, el compost es trobava principalment en forma de 5-metilisoxazol-3-ol.

La reduïda reactivitat de l'himexazol envers l'O₃ es pot justificar tenint en compte el caràcter aromàtic del plaguicida. En aquest sentit, és interessant comparar la constant de reacció envers l'O₃ de l'himexazol amb els valors d'altres composts. Els composts i les seues constants de reacció envers l'O₃ es poden veure a la Taula 7-12.

Aquests valors estan en línia amb les energies de ressonància aromàtica (RE) d'aquests composts calculades per Bird (Bird 1992) a partir de mesures experimentals de les entalpies de formació i d'energies d'enllaç. Els valors de les RE es poden veure a la Taula 7-13.


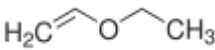




Taula 7-12: Valors del coeficient de reacció amb l'O₃ per a alguns composts orgànics.

Compost	Fòrmula	K _{O₃} (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	Ref
Himexazol		No s'estima reacció 3.20×10 ⁻¹⁹	(EPIweb, 2002) (Vera et al 2011)
Etil vinil eter		2.00×10 ⁻¹⁶	(Thiault et al 2002)
2,5-Dihidrofurà		1.60×10 ⁻¹⁷	(Adeniji et al 1981)
Furà		2.40×10 ⁻¹⁸	(Adeniji et al 1981)
Tiofè		<6.0×10 ⁻²⁰	(Atkinson et al 1983)
Benzè		<1.0×10 ⁻²⁰	(Atkinson & Carter, 1984)

Tenint en compte aquestes dades cinètiques, la reactivitat d'aquestes molècules envers l'O₃ es troba determinada, principalment, pel grau d'aromaticitat mostrat pels compostos. Aquesta conclusió era previsible tenint en compte que l'ozó reacciona amb els composts insaturats mitjançant addició a través del doble enllaç per a produir un ozònid no radicalari, després la reacció evoluciona amb una pèrdua de l'estabilització de l'energia aromàtica de ressonància (Atkinson i Carter 1984). La constant de velocitat de reacció amb O₃ obtinguda per a l'himexazol és consistent amb l'energia de ressonància estimada per a l'oxazol, de 144 kJ mol⁻¹ (Bird 1992), el compost no-substituint del qual deriva l'himexazol. La inclusió a l'isoxazol dels grups

electró-donants $-\text{OH}$ i $-\text{CH}_3$ es d'esperar que produeixen un lleuger increment en la reactivitat de l'himexazol amb la molècula d' O_3 .

Taula 7-13: Energies de ressonància aromàtica per als composts d'interès.

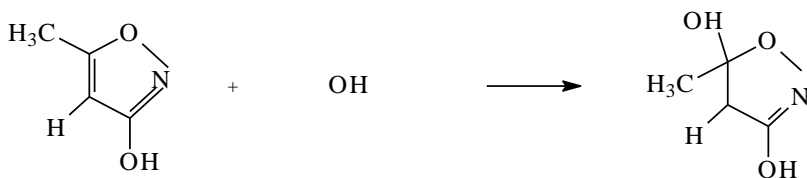
Compost	Fòrmula	RE (kJ mol^{-1})	Referència
Isoxazol		1.44×10^2	(Bird, 1992)
Etil vinil eter		0	(Bird, 1992)
2,5-Dihidrofurà		0	(Bird, 1992)
Furà		114	(Bird, 1992)
Tiofè		180	(Bird, 1992)
Benzè		192	(Bird, 1992)

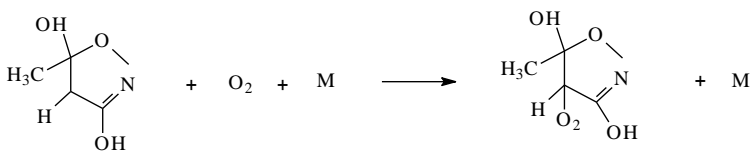
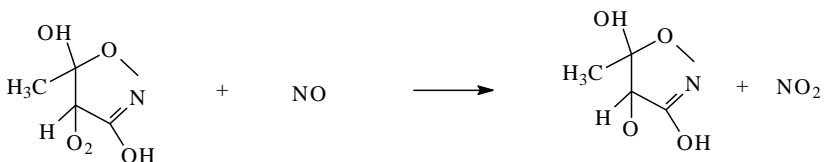
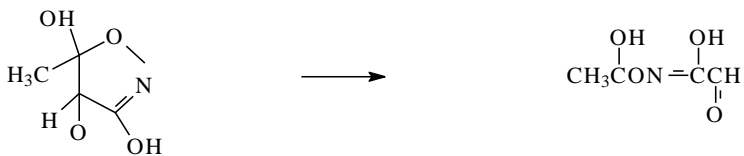
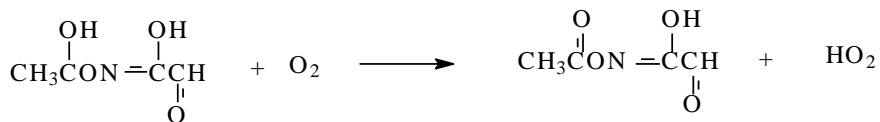
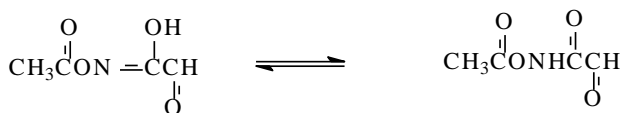
És interessant fer notar que el coeficient de velocitat envers l' O_3 de l'himexazol es molt menor que el de l'etil vinil èter (veure Taula 7-12), mentre que el coeficient de velocitat envers els radicals OH de l'himexazol comparat amb el de l'etil vinil èter (veure Taula 7-10 i Taula 7-11) es redueix en molta menor mesura (3 ordres de magnitud aproximadament, front a 1 ordre de magnitud, respectivament). Aquesta diferència en la tendència de reactivitat mostrada per l' O_3 i els radicals OH amb els composts aromàtics es pot racionalitzar en termes de diferències en els mecanismes de reacció. Els radicals OH reaccionen addicionant-se inicialment, a una de les parts del doble enllaç per a produir una espècie radicalària (Atkinson 1989), mentre que l' O_3

s'addiciona al doble enllaç formant un ozònid no radicalari (Atkinson i Carter 1984). D'aquesta manera, els compostos aromàtics al reaccionar tant amb l'O₃ com amb els radicals OH, perden o veuen reduïda l'estabilització de la ressonància present en els composts inicials de partida. En la reacció amb els radicals OH amb composts aromàtics, el radical que es forma inicialment està estabilitzat per ressonància, compensant la pèrdua d'aromaticitat en l'adducte format a l'inici de la reacció. No obstant, al cas de la reacció de l'O₃ amb els composts aromàtics no és possible una estabilització semblant en l'ozònid inicialment format, raó per la qual no hi ha compensació per a la pèrdua de l'aromaticitat que es produeix en l'addició inicial. Per aquesta raó, els efectes en la reducció del valor dels coeficients de velocitat és d'esperar que siga superior per a les reaccions dels composts aromàtics amb l'O₃ en comparació amb les reaccions amb els radicals OH.

La reacció dels radicals OH amb l'himexazol implicaria l'addició als dobles enllaços dels grups C=C o C=N presents en el compost. L'addició de OH a l'himexazol és probable que es duga a terme principalment en el carboni de la posició 5 de l'anell per a formar un radical al·lilic estabilitzat, amb més probabilitat que al carboni 3, Reacció 7-14:

Reacció 7-14:



Reacció 7-15:**Reacció 7-16:****Reacció 7-17:****Reacció 7-18:****Reacció 7-19:**

A les reaccions que es produeixen en presència de NO_x , reaccions consecutives de l'adducte radicalari amb oxigen molecular i òxid nítric donen lloc a la formació del corresponent radical alcoxi,

Reacció 7-15 i Reacció 7-16.

La principal ruta de reacció per als radicals amb anell de 5 membres amb oxigen s'ha demostrat que implica la descomposició mitjançant fissió de l'enllaç C-C (Mellouki et al 2003), Reacció 7-17. El radical hidroxi- α format a la Reacció 7-17 reaccionarà amb l' O_2 per a produir el corresponent compost carbonílic, Reacció 7-18.

És probable que el producte de la Reacció 7-18 tautomeritze per a generar espècies α,β -dicarboníliques, Reacció 7-19.

En condicions atmosfèriques es produiran degradacions superiors de l'espècie formada a la Reacció 7-19, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONHC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$, bé per fotòlisis o bé per reacció amb els radicals OH.

Aquest mecanisme està recolzat amb estudis realitzats sobre la reacció dels radicals OH amb isoxazol, 5-metilisoxazol i oxazol en dissolució aquosa (Dogan, et al. 1990), (Samuni i Neta 1973). Els radicals hidroxi foren generats per radiòlisi de pols, els radicals formats en les reaccions d'addició es van identificar utilitzant ressonància d'espí electrònic (ESR). Tenint en compte les dades obtingudes amb ESR, es va observar que el radical OH s'addicionava a la posició 5 del doble enllaç $\text{C}=\text{C}$, i la addició al sistema $\text{C}=\text{N}$ no es va observar.

A més dels productes de reacció en fase gas, una xicoteta quantitat d'aerosols es va formar en la reacció d'oxidació iniciada pels radicals OH amb l'himexazol, tant en presència com en absència de NO_x . La concentració i la grandària de les partícules es va incrementar ràpidament a l'avançar la reacció (veure Figura 7-12), amb un valor màxim per a la concentració màssica

d'aerosols d'uns $35 \mu\text{g m}^{-3}$ als dos casos que corresponen a rendiments d'un 5%, en base màssica. Segurament, la baixa pressió de vapor dels productes de reacció carbonílics altament oxigenats contribueix a la formació d'aerosols secundaris.

Malgrat que l'estudi mecanístic ha estat inconcloent, les dades indiquen que els principals productes de la reacció són composts policarbonílics. Seria possible que aquestes espècies altament oxigenades i amb una pressió de vapor reduïda pogueren afavorir la formació d'aerosols. Probablement, com la reacció de l'himexazol amb els radicals NO_3 implica addició al doble enllaç $\text{C}=\text{C}$, els principals productes de la reacció foren composts nitrogenats policarbonílics. Les reaccions d'aquests composts carbonílics per fotòlisi o reacció amb els radicals OH és d'esperar que siguin ràpides i produeixen compostos oxigenats de baix pes molecular.

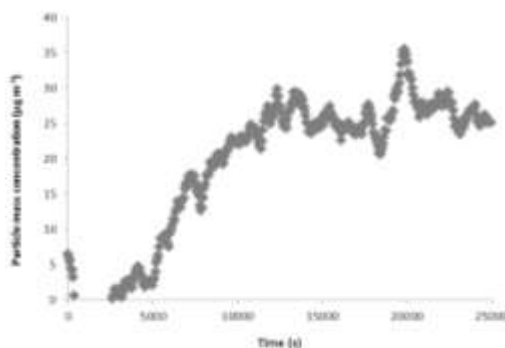


Figura 7-12: Concentració màssica d'aerosols en funció del temps en la reacció d'himexazol amb els radicals OH en presència de NO_x .

No obstant, posteriorment a aquest estudi es va realitzar un estudi més minuciós de les espècies químiques particulades formades durant els experiments de l'himexazol incloses en la tesi de Borrás (Borrás 2013). En aqueix treball, es proposa una modificació tenint en compte les espècies químiques identificades i altres conjeturades als experiments realitzats (que

són els que han generat també aquest estudi). El detall de la metodologia analítica emprada per a la identificació dels composts es troba a (Borrás 2013) i a (Tortajada-Genaro 2013). El mecanisme proposat es mostra Figura 7-13.

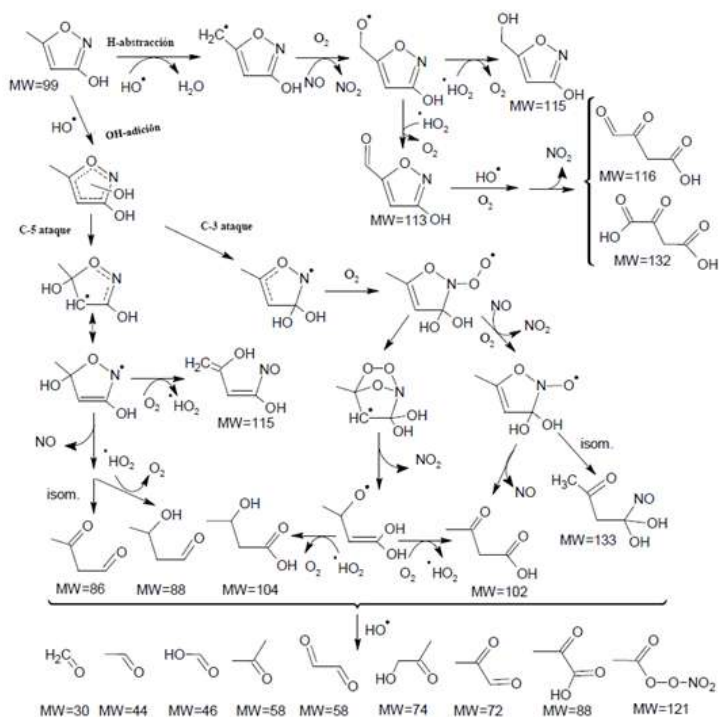


Figura 7-13: Mecanisme de degradació atmosfèrica de l'himexazol modificat (font: Borrás 2013)

Borrás (Borrás 2013) identifica acetaldehid (MW=44), acetone (MW=58), àcid 3-hidroxi-butanoic (MW=104), hidroxiacetona (MW=74), 3-oxobutanal (MW=86), glioxal (MW=58) i metilglioxal (MW=72). La resta d'espècies proposades al mecanisme de la Figura 7-13 ho són de manera temptativa, és a dir, són espècies conjeturades considerant els seus espectres de masses i les possibles vies de reacció.

D'aquesta manera, tenint en compte les espècies temptatives i les identificades, Borrás (Borrás 2013) proposa la reacció a través d'un complexon on el radical OH forma un enllaç d'hidrogen amb el sistema π -aromàtic amb un posterior atac nucleofilic a alguns dels àtoms de carboni. L'adducte radicalari s'estabilitza per ressonància i es produeix el trencament de l'anell, amb la pèrdua dels òxids de nitrogen i la formació de productes C4 amb productes 1,3-oxigenats. A partir d'aquest punt, proposa el trencament dels enllaços C-N i/o N-O ja que són trencaments afavorits energèticament front al trencament dels enllaços C-O o C-C. La degradació dels productes amb 4 carbonis produeix composts multioxigenats de menor tamany, de manera similar a com es proposava al mecanisme inicial.

7.3.9 Implicacions atmosfèriques.

El temps de vida troposfèric (τ) degut a l'eliminació per reaccions en fase gas pot estimar-se emprant la següent expressió:

Equació 7-8:

$$\tau = 1 / (J(\text{himexazol}) + 1/k_{\text{O}_3}(\text{himexazol})[\text{O}_3] + 1/k_{\text{OH}}(\text{himexazol})[\text{OH}] + 1/k_{\text{NO}_3}(\text{himexazol})[\text{NO}_3])$$

En la qual $J(\text{himexazol})$, $k_{\text{O}_3}(\text{himexazol})$, $k_{\text{OH}}(\text{himexazol})$, $k_{\text{NO}_3}(\text{himexazol})$ són els coeficients de velocitat per a les reaccions de fotòlisi, ozonòlisi, fotooxidació i reacció amb els radicals NO_3 amb l'himexazol, respectivament.

EL valor límit per al coeficient de fotòlisi calculat, $J(\text{himexazol}) < 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ proporciona una estimació per al temps de vida de fotòlisi, durant la primavera, d'unes 50 hores.

En el cas de les reaccions amb O_3 i els radicals OH, els coeficients de velocitat obtinguts, $k_{\text{O}_3}(\text{himexazol}) = (3.2 \pm 0.6) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $k_{\text{OH}}(\text{himexazol}) =$

$= (4.9 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, donen temps de vida de 50 dies i 30 hores respectivament, per a l'himexazol.

Aquests temps de vida han estat calculats assumint concentracions mitjanes atmosfèriques de 24 hores de $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11} \text{ molec cm}^{-3}$ (Logan 1995), i el valor mitjà de 12 hores de $[\text{OH}] = 2 \times 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$ (Prinn et al 2001).

En aquest treball no s'han fet experiments amb els radicals NO_3 i l'himexazol. La reactivitat dels composts aromàtics amb el NO_3 s'ha vist que és extremadament lenta, i l'addició a l'anell aromàtic resulta de poca importància de cara als estudis mecanístics i de productes (Atkinson 1991), (Wayne et al 1991). Els valors dels coeficients de velocitat reportats per a la reacció de NO_3 amb alguns anells de 5 membres heterocíclics es mostren en la Taula 7-14.

Taula 7-14: Constants de velocitat de composts heterocíclics de 5 membres amb els radicals NO_3 .

Compost	$k_{\text{NO}_3} (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Ref
Furà	1.4×10^{-12}	Atkinson 1991
Tiofè	3.9×10^{-14}	Wayne et al 1991

Aquests valors són, ambdós, considerablement inferiors als anàlogues per a la reacció amb els radicals OH d'ambdues espècies.

Assumint que el coeficient de velocitat per a la reacció entre l'himexazol i el NO_3 és semblant al del tiofè, compost que te una alta energia de ressonància aromàtica, aleshores el temps de vida estimat per a l'himexazol amb respecte dels radicals NO_3 podria ser d'unes 12 hores, agafant una concentració nocturna mitjana de $[\text{NO}_3] = 5 \times 10^8 \text{ molec cm}^{-3}$ (Atkinson 1991), (Wayne, et al. 1991). Les dades disponibles indiquen que en fase gas el temps de vida troposfèric de l'himexazol és de l'ordre de 1 dia, i les reaccions amb els

radicals OH i els radicals NO₃ possiblement tenen un paper significatiu en la seua degradació.

La baixa reactivitat de l'himexazol suggereix que és un compost relativament persistent i podrà ser transportat distàncies significatives des del punt d'aplicació o origen

8 CLORPIRIFOS-METIL

8.1 Procediment experimental.

8.1.1 Materials i instrumentació.

La instrumentació emprada per a dur a terme els experiments es la detallada al capítol 2.

Per a identificar els productes formats en les reaccions del clorpirifos-metil i els radicals OH es va utilitzar GC-MS. Per als productes de la fase gas, les mostres es van agafar fent passar aire a través de cartutxos C18 a 1 L min⁻¹ durant 30 min. En el cas dels productes de la fase particulada, la identificació es va fer emprant per a captar les mostres filtres de quars pels que es feia passar aire a 81 L min⁻¹ durant 60 min. Els filtres s'extreien utilitzant una mescla de 5 mL equimolar de diclorometà i acetonitril. Els filtres en contacte amb la mescla de dissolvents es duia a l'ultrasò durant 15 min, repetint el procés dues vegades i acumulant l'extracte, que finalment es concentrava i es derivatitzava amb PBFHA i MSFTA (metodologia en (Borras i Tortajada-Genaro 2007).

Les alíquotes s'injectaven en el GC-MS, amb electro ionització a 70eV, emprant una columna 5MS de 30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm de grosor. El programa emprat s'iniciava a 60 C durant 1 min, s'incrementava gradualment a 10 C min⁻¹ fins arribar a 250 C, llavors a 5 C min⁻¹ fins arribar a 280 C. Es deixava a 280 C durant 10 min.

Als experiments que es van a detallar a continuació, es van introduir quantitats conegudes de 1,3,5-trimetilbenze (TMB) (99%, Fluka), n-octa (OCT) (99%, lliure d'alquens, Fluka) i ciclohexà (CYCL) (99.7%, Scharlab). La introducció dels composts es va fer com es detalla a l'apartat 4.3, mitjançant un flux d'aire purificat. El clorpirifos-metil (CHLM) (99%, Riedel de Hæn) va ser ajudat

calfant lleugerament per a accelerar la seua introducció a la cambra, ja que la seua pressió de vapor és relativament baixa i això dificulta la introducció a la cambra.

Com es menciona l'apartat 4.3, l'O₃ es va generar fent passar O₂ a través d'un generador d'O₃ i introduint el gas directament a la cambra. Per als experiments sense NO_x, es va utilitzar H₂O₂ (30%, Scharlab) com a font de radicals OH, que era introduït en la cambra emprant un dispositiu d'*spray*. En els experiments en presència de NO_x, els radicals OH es van generar *in situ* per addició d'un dissolució de NaNO₂ (99 % Fluka) al 1.5% sobre una dissolució de H₂SO₄ (concentrat, Scharlab) al 30%. El gas generat, HONO, s'introduïa directament en la cambra amb un flux d'aire purificat.

8.2 Resultats

8.2.1 Reaccions estudiades.

8.2.1.1 Experiments de fotòlisi.

En les condicions de treball el clorpirifos-metil (CHLM) pot perdre's per fotòlisi, dilució de la cambra o adsorció sobre les parets de la cambra (*wall*).

Reacció 8-1: CHLM + hv → Productes $J(\text{CHLM})$

Reacció 8-2: CHLM → Dilució k_{dil}

Reacció 8-3: CHLM → Wall loss k_{wall}

De manera que la constant de velocitat queda segons l'equació:

Equació 8-1: $\ln([\text{CHLM}]_o/[\text{CHLM}]_t) = (J_{\text{meas}})t$

Equació 8-2: $J_{\text{meas}} = J(\text{CHLM}) + k_{\text{dil}} + k_{\text{wall}}$

On $[\text{CHLM}]_0$ i $[\text{CHLM}]_t$ són les concentracions inicial i a un temps t , respectivament.

Com als altres casos, la dilució de la cambra es calcula a partir de les pèrdues del compost inert SF_6 :

Reacció 8-4: $\text{SF}_6 \rightarrow$ Dilution k_{dil}

Així, la variació de la concentració en funció del temps vindrà donada per l'equació:

Equació 8-3: $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$

on $[\text{SF}_6]_0$ i $[\text{SF}_6]_t$ representen les concentracions inicial i a un temps t , respectivament.

Com als casos anteriors, abans d'obrir la cambra a la llum solar es deixen transcórrer 60 min en la foscor per a estudiar l'adsorció del compost en les parets de la cambra.

A la Taula 8-1 es mostren els reactius emprats en els experiments relacionats amb el clorpirifos-metil.

Taula 8-1: Reactius emprats als experiments de clorpirifos-metil.

Compost	Puresa	Proveïdor
Clorpirifos-metil	99%	Riedel de Häen
SF_6	99%	Abelló Linde
1,3,5-Trimetilbenzè	99%	Fluka
Ciclohexà	99.7%	Scharlab
Octà	99%, lliure d'alquens	Fluka
H_2O_2 O_3	30% <i>In situ</i>	Scharlab

Els experiments de fotòlisi es van dur a terme durant la primavera.

Es van realitzar tres experiments de fotòlisi; en un d'ells, es va afegir TMB de cara a eliminar la possibilitat de reaccions paral·leles del plaguicida amb els radicals OH i/o els radicals Cl. Les condicions inicials i els principals resultats obtinguts en aquesta sèrie d'experiments es mostren a la Taula 8-2. El perfil de concentracions obtinguts en l'experiment 1 es mostra a la Figura 8-1.

Taula 8-2: Condicions inicials i principals resultats dels experiments de fotòlisi.

	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3
Concentració inicial de			
Clorpirifos-metil (ppbv)	75	82	91
1,3,5-trimetilbenzè (ppbv)	95		300
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(0.7 \pm 0.2) \times 10^{-5}$		$(1.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$
k_{wall} (s ⁻¹) ^c	$(6.3 \pm 1.8) \times 10^{-5}$	$(6.3 \pm 1.8) \times 10^{-5}$	$(6.3 \pm 1.8) \times 10^{-5}$
J_{meas} (s ⁻¹) ^d	$< 7 \times 10^{-5}$		$< 2 \times 10^{-5}$
$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)			
Temps d'irradiació (h)	~4	~5	~4

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 8-3

^(c) Calculat a partir de $J_{meas} = J(\text{CHLM}) + k_{dil} + k_{wall}$, Equació 8-2

^(d) $J_{meas}(\text{CHLM})$ obtingut d' Equació 8-1

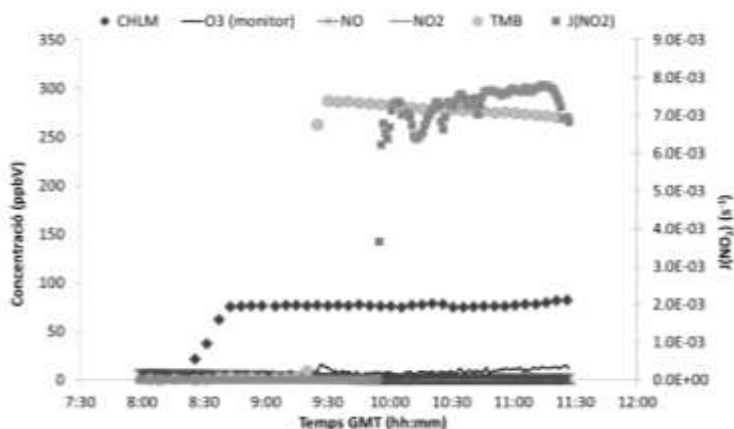
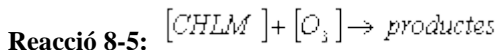


Figura 8-1: Perfil de concentracions per a l'experiment 1 (10.03.09).

8.2.1.2 Reacció amb l'ozò.

Com ja s'ha indicat a l'apartat 4.4.4., per a estudiar la reactivitat del clorpirifos-metil amb l'O₃ es utilitzar l'aproximació de pseudo-primer ordre. D'aquesta manera, es va treballar amb concentracions de clorpirifos-metil entre 5 i 10 vegades superiors a la concentració d'O₃ inicial. De la representació de la variació en la concentració d'O₃ en funció del temps s'obté una recta la pendent de la qual dona el valor del coeficient de reacció del compost amb l'O₃.

L'equació de velocitat per a una reacció bimolecular com la que ens ocupa



ve donada per l'expressió:

Equació 8-4:
$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k[CHLM][O_3]$$

Si el reactiu $[O_3]$ està en xicoteta quantitat front a un excés de $[CHLM]$, es pot aproximar que la concentració del reactiu en excés, $[CHLM]$, es mantindrà pràcticament inalterat i igual a la concentració que tenia inicialment, $[CHLM]_0$. Tenint en compte aquesta aproximació, s'obté l'expressió:

Equació 8-5:
$$\ln \frac{[O_3]}{[O_3]_0} = -k[CHLM]_0 t$$

És a dir, es tracta d'una reacció de pseudo-primer ordre, on A té un decaïment exponencial amb el temps determinat per $k[CHLM]_0$. De la representació del $\ln[O_3]$ en funció del temps s'obté una línia recta de pendent $k[CHLM]_0$. Coneixent la concentració inicial de $CHLM$ es pot determinar el valor de la constant per a la reacció inicial.

Per a determinar la constant del clorpirifos-metil respecte de l' O_3 es va un experiment on la concentració de clorpirifos-metil estava sempre en excés respecte de la de l' O_3 –vore Taula 8-3.

A la Taula 8-3 es mostren les condicions inicials i els principals resultats obtinguts a l'experiment d'ozonòlisi realitzat.

Taula 8-3: Condicions inicials i resultats obtinguts en les reaccions entre clorpirifos-metil i O_3 .

Experiment 4	
Concentració inicial de	
CHLM (ppbv)	108
O_3 (ppbv)	81
Temps d'irradiació (h)	~3
k_{OH} (s ⁻¹) ^b	$(5.19 \pm 0.28) \times 10^{-6}$
k_{O_3} (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	$<(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-18}$

A la Figura 8-2 es mostra la variació de l'O₃ en funció del temps per a l'experiment 4.

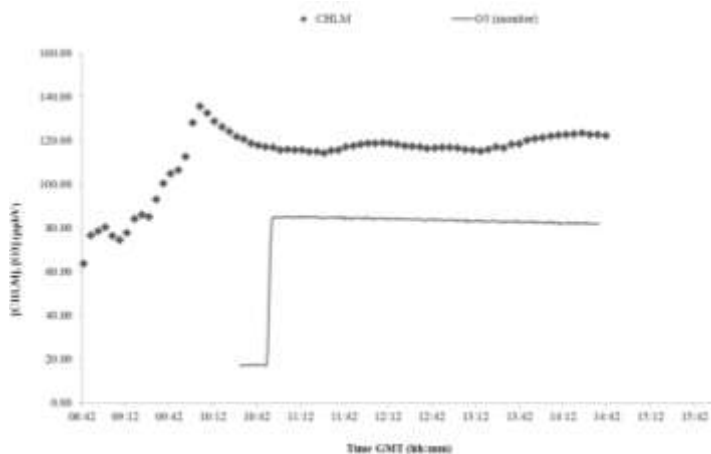
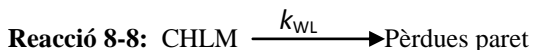
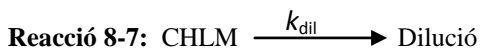


Figura 8-2: Evolució temporal de les concentracions de clorpirifos-metil i O₃.

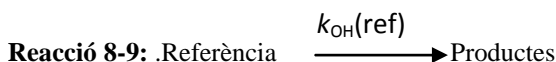
8.2.1.3 Reacció de foto-oxidació del clorpirifos-metil amb els radicals OH.

Per a la determinació de la constant de velocitat de la reacció dels radicals OH amb el clorpirifos-metil s'ha emprat el mètode de velocitats relatives (veure secció 4.4.1).

En un sistema en el que afegim radicals OH i deixem que reaccionen amb el clorpirifos-metil, el decaïment del clorpirifos-metil dintre de les càmeres es pot deure a la reacció amb els radicals OH, per dilució de la cambra o per adsorció en les parets de la cambra. Prèviament s'havia determinat que la reacció de fotòlisi no era significativa per al clorpirifos-metil en les condicions de treball, de manera que no s'ha tingut en compte. D'aquesta manera, les reaccions a tenir en compte són:



En quant al compost de referència, el seu decaïment pot estar degut a la reacció amb els radicals OH o a la dilució de la cambra, de manera que les reaccions a considerar són les següents:



Com als casos anteriors, considerant que la reacció amb els radicals OH és l'únic procés de pèrdua tant per al clorpirifos-metil com per al compost de referència, llavors:

$$\text{Equació 8-6: } \ln([\text{CHLM}]_0/[\text{CHLM}]_t) = k_{\text{OH}}(\text{CHLM})/k_{\text{OH}}(\text{Ref}) \ln([\text{Ref}]_0/[\text{Ref}]_t)$$

On els subíndexs 0 i t indiquen concentracions a l'inici de la reacció i transcorregut un temps t de reacció respectivament. Ara bé, el clorpirifos-metil també pot tindre pèrdues degut a l'adsorció en les parets a més a més, de la dilució de la cambra. Aquesta última, també afecta al compost de referència. Tenint en compte les pèrdues mencionades, l'Equació 8-6 queda modificada de la següent manera:

$$\text{Equació 8-7: } \ln([\text{CHLM}]_0/[\text{CHLM}]_t) - (k_{\text{dil}} + k_{\text{wl}})t = k_{\text{OH}}(\text{CHLM})/k_{\text{OH}}(\text{Ref}) \ln([\text{Ref}]_0/[\text{Ref}]_t) - k_{\text{dil}}t$$

Les condicions inicials i els principals resultats obtinguts als experiments que s'han emprat per a calcular la constant de velocitat del clorpirifos-metil amb els radicals OH es mostren a la Taula 8-4 .

Taula 8-4: Condicions inicials i principals resultats obtinguts als experiments de foto-oxidació del clorpirifos-metil i els radicals OH en condicions atmosfèriques.

	Experiment 5 (TMB)	Experiment 6 (CYCLH)	Experiment 7 (OCT)
Concentració inicial de			
Clorpirifos-metil (ppbv)	44.7	91.2	78.7
Referència (ppbv)	262.7	598.3	94.7
Temps d'irradiació (h)	~4	~4	~5
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(6.4 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(7.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
k_{CHLM}/k_{ref} ^c	(0.41 ± 0.03)	(4.9 ± 0.5)	(5.7 ± 0.5)
$k_{OH(ref)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^d	5.15×10^{-11}	6.97×10^{-12}	8.11×10^{-12}
$k_{OH(CHLM)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^e	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-11}$	$(3.6 \pm 0.4) \times 10^{-11}$	$(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-11}$
$J(NO_2)$ (s ⁻¹)	$(6.9 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(7.6 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(NO_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(NO_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([SF_6]_0/[SF_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 8-3

^(c) Calculats a partir $\ln([CHLM]_0/[CHLM]_t) = (k_{CHLM}/k_{ref}) \ln([ref]_0/[ref]_t)$
Equació 8-7

^(d) $k_{OH(ref)}$ obtingudes d'Atkinson (2003) i Aschmann et al (2006).

^(e) $k_{OH(CHLM)}$ obtingut de $pendent = k_{CHLM}/k_{ref}$

Als tres experiments considerats, a més de les pèrdues en paret amb la cambra tancada, es va deixar la cambra oberta aproximadament 1 h abans d'introduir HONO. L'objectiu és considerar la contribució per fotòlisi- malgrat que és molt petita- i al mateix temps, la possible desorció del compost de les parets

de la cambra per efecte de l'increment de temperatura que es produeix a l'obrir. D'aquesta manera, les correccions per pèrdues es fan amb els valors obtinguts després d'haver deixat la cambra oberta durant un temps.

8.3 Discussió.

8.3.1 Obtenció del coeficient de fotòlisi.

De la representació del $\ln([\text{CHLM}]_0/[\text{CHLM}]_t)$ en funció del temps a partir de l'Equació 8-1, tenint en compte les correccions per pèrdues en paret i dilució, s'obtenen els valors per a la constant de fotòlisi. En aquest cas, la variació en la concentració de CHLM que s'observa en la fotòlisi es deguda, principalment, a les pèrdues en paret. En la Figura 8-3 es mostren les representacions de les pèrdues en paret del compost (amb la cambra tancada) i la representació quan la cambra s'obre a la llum solar i s'inicia la reacció de fotòlisi.

Per aquesta raó, i donat el valor tan significatiu d'aquestes pèrdues, tan sols es pot donar una estimació del valor límit per al coeficient de fotòlisi.

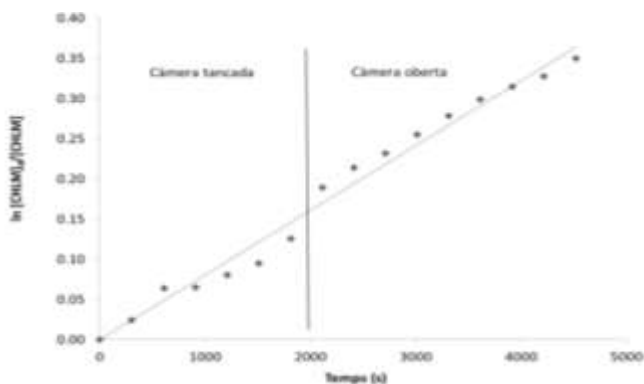


Figura 8-3: Representació del $\ln([\text{CHLM}]_0/[\text{CHLM}])$ vs t per a l'experiment 1 de fotòlisi.

8.3.2 Obtenció del coeficient de reacció del clorpirifos-metil respecte de l'O₃.

Tenint en compte l'Equació 8-5, la constant de velocitat de pseudo-primer ordre es va estimar que era $< 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. D'aquesta manera, considerant l'Equació 8-4, la constant de velocitat per a la reacció entre el clorpirifos-metil i l'ozó és $k_{O_3}(\text{CHLM}) < 2.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La Figura 8-4 mostra la representació gràfica obtinguda.

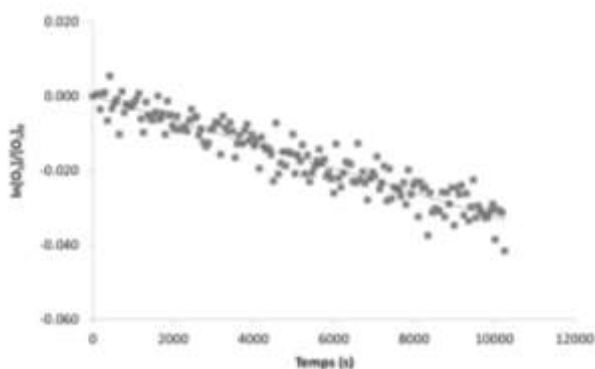


Figura 8-4: Decaïment d'ozó en funció del temps, a la reacció amb el clorpirifos-metil.

Dades obtingudes de la bibliografia (Aschmann and Atkinson, 2006), els valors límit estimats per als composts $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_3$ i $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$, recolzen aquesta dada, quedemostra la baixa reactivitat del clorpirifos-metil envers l'ozó.

8.3.3 Obtenció del coeficient de velocitat de la reacció de foto-oxidació del clorpirifos-metil amb els radicals OH.

De la sèrie d'experiments que es van dur a terme per a estudiar la reacció de foto-oxidació del clorpirifos-metil per acció dels radicals OH, només s'han

tingut en compte per a calcular el coeficient de velocitat els experiments 6 i 7. Després de dur a terme l'experiment 7 es va observar que el decaïment del clorpirifos-metil a l'experiment 5 estava lleugerament sobre-estimat (possiblement degut a interferències amb el TMB) i es va decidir prescindir d'aquesta dada a l'hora de calcular el coeficient de velocitat.

Les reaccions es van deixar transcórrer fins que el 75% dels reactius inicials havia reaccionat amb el radicals OH, introduïts a 2 ppnv min⁻¹ aproximadament.

La representació gràfica de l'Equació 8-7 per als tres experiments considerats, es mostra a la Figura 8-5.

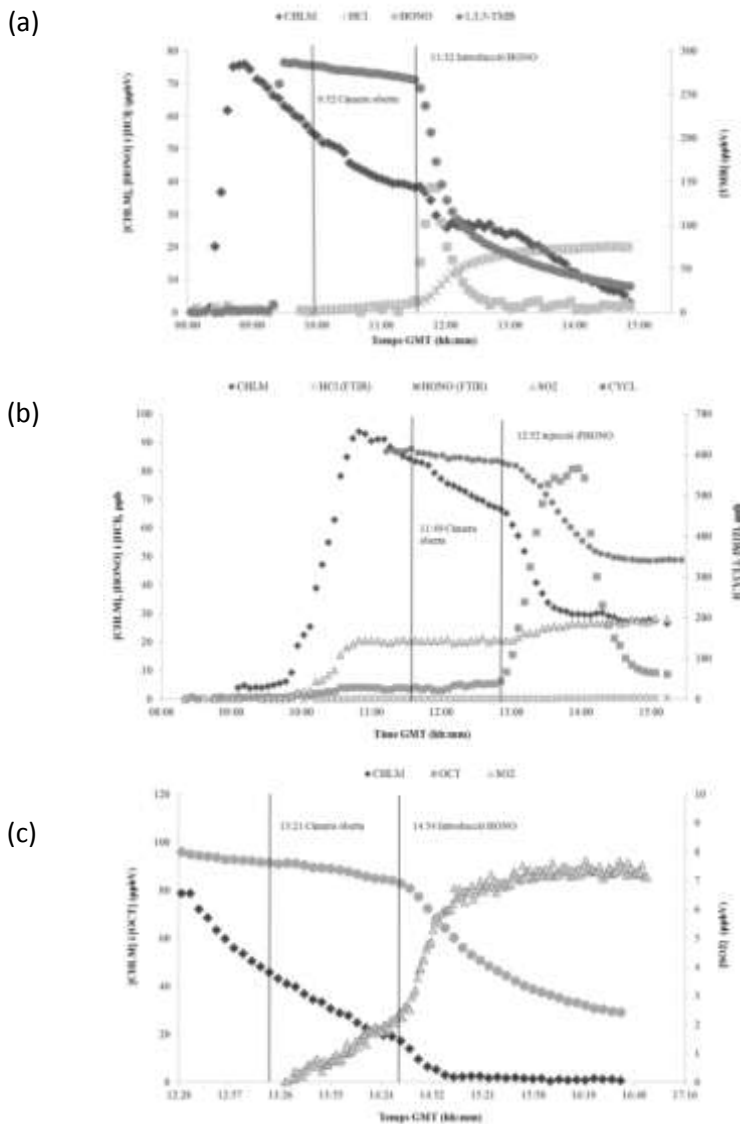


Figura 8-5: Evolució temporal de les concentracions als experiments de foto-oxidació del CHLM i els radicals OH. (a) experiment 5, (b) experiment 6, (c) experiment 7.

De la representació gràfica de l'Equació 8-7 s'obtenen les pendents que es mostren a la Taula 8-4. Les representacions gràfiques es mostren a la Figura 8-6.

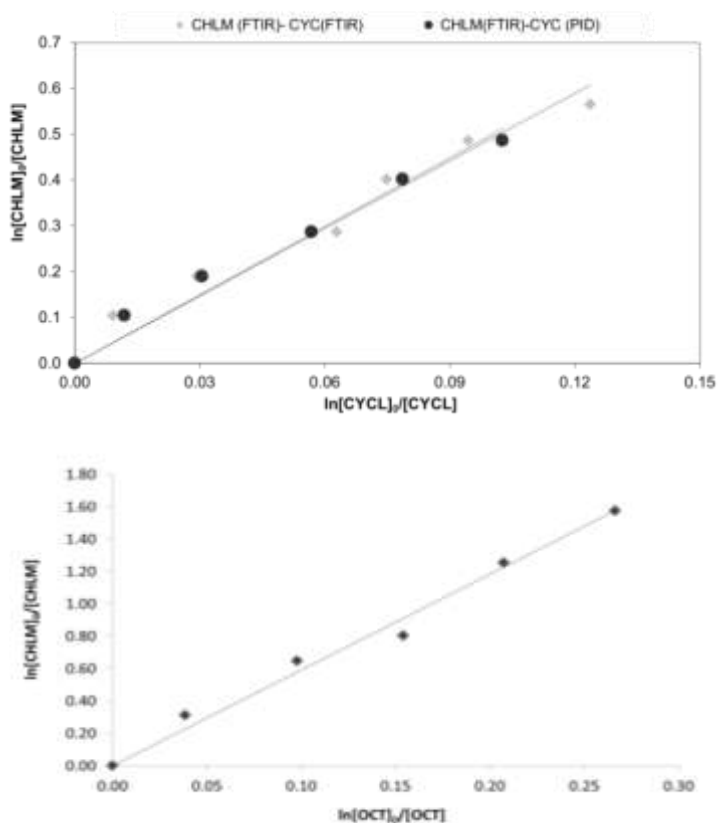


Figura 8-6: Variació en les concentracions de clorpirifos-metil i el compost de referència als experiments de foto-oxidació amb els radicals OH.

Així, els resultats proporcionen una constant de velocitat per a la reacció del clorpirifos-metil amb els radicals OH en fase gas de $k_{\text{OH}}(\text{CHLM})=(4.1 \times 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $300 \pm 10 \text{ K}$.

Probablement, els errors en la determinació de les constants de velocitat per a les reaccions dels composts de referència amb els radicals OH afegisca, com a mínim, un 15% a l'error reportat per a la constant del clorpirifos-metil amb els radicals OH.

8.3.4 **Discussió i mecanisme de reacció**

8.3.4.1 **Experiments de fotòlisi del clorpirifos-metil amb els radicals OH**

És interessant comparar els resultats obtinguts amb els reportats per Herbert i col·laboradors (Hebert et al 2000a). Aquests autors van estudiar la fotòlisi dels clorpirifos a altes temperatures, entre 60-80 °C utilitzant un simulador solar com a font de radiació. En eixes condicions experimentals, van observar temps de vida per a la fotòlisi d'unes 2 hores. El clorpirifos presenta un cromòfor amb una absorció màxima al voltant de 280 nm, absorbint radiació des de 290 nm fins a 320 nm. Donat que clorpirifos i metil-clorpirifos són estructuralment molt semblants, és improbable que la diferència en el temps de vida per a la fotòlisi observats siga deguda a diferències estructurals entre les dues molècules. És possible que el rendiment quàntic de dissociació de l'estat excitat de les molècules tinga dependència de la temperatura i, per tant, la dissociació siga més important a altes temperatures. No obstant, Aschmann i Atkinson (2006) no van trobar cap evidència de fotòlisis per al fosfonotioat $(C_2H_5O)_2P(S)CH_3$ i el fosforotioat $(C_2H_5O)_3PS$ a longituds d'ona superiors a 300 nm en mescles irradiades de $CH_3ONO-NO-R_3P=S$ -aire emprades per a determinar les constants de reacció amb els radicals OH dels mencionats compostos.

8.3.4.2 **Experiments de foto-oxidació del clorpirifos-metil amb els radicals OH.**

Tenint en compte que el clorpirifos-metil és un compost organoclorat (veure Figura 5-5), seria possible que la reacció dels radicals OH amb el clorpirifos

portara a la formació d'àtoms de clor en el sistema. De manera que el clorpirifos-metil i el compost de referència podrien perdre's tant per reacció amb els radicals OH com per reacció amb els àtoms de clor, altament reactius. Això implicaria errors majors en el valor de la constant reportada, $k_{\text{OH}}(\text{CHLM})$. Per a estudiar aquesta possibilitat, es va dur a terme un experiment en el qual la reacció del clorpirifos-metil amb els radicals OH es va investigar en presència de ciclohexà i 1,3,5-trimetilbenzè.

Les constants de velocitat del 1,3,5-trimetilbenzè i ciclohexà amb el clor són semblants, com es pot observar a la Taula 8-5, mentre que les constants de reacció d'ambdós composts envers els radicals OH és significativament diferent. De fet, el 1,3,5-trimetilbenzè és 7.5 vegades més reactiu envers els radicals OH que el ciclohexà. En cas de que es formen quantitats apreciables d'àtoms de clor en la reacció entre el clorpirifos-metil i els radicals OH, aleshores el decaïment del ciclohexà deuria aproximar-se al del 1,3,5-trimetilbenzè.

Taula 8-5: Constants de velocitat de 1,3,5-trimetilbenzè (TMB) i ciclohexà (CYCL) amb els radicals OH i els àtoms de clor (Cl).

	TMB	CYCL
$k_{\text{Cl}}(\text{ref}) (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})^{\text{a}}$	2.38×10^{-10}	3.07×10^{-10}
$k_{\text{OH}}(\text{ref}) (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})^{\text{b,c}}$	5.15×10^{-11}	6.97×10^{-12}
$K_{\text{CHLM}}/k_{\text{ref}}^{\text{c}}$	(0.41 ± 0.03)	(4.9 ± 0.5)

(a) Referències d' (Aschmann i Atkinson 1995).

(b) Referència per al TMB d' (Aschmann et al 2006)

(c) Referència per al CYCL d' (Atkinson 2003)

La velocitat de desaparició del ciclohexà envers el 1,3,5-trimetilbenzè s'ha determinat experimentalment, la representació gràfica és la que es mostra a la Figura 8-7. La pendent de la recta $k_{\text{OH}}(\text{CYCL})/k_{\text{OH}}(\text{TMB})=(0.12 \pm 0.07)$.

Aquest valor és molt semblant a l'obtingut tenint en compte les constants de velocitat obtingudes de la bibliografia (Taula 8-5), $k_{\text{OH}}(\text{CYCL})/k_{\text{OH}}(\text{TMB})=0.14$.

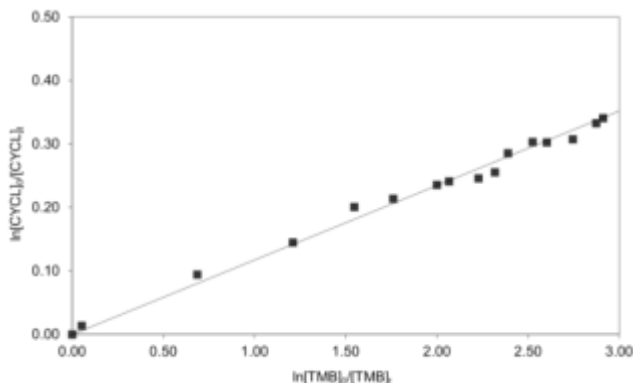


Figura 8-7: Decaïment de ciclohexà envers 1,3,5-trimetilbenzè (segons l'Equació 8-7 aplicada a aquests dos composts).

Tenint en compte aquestes dades experimentals, es pot concloure que la producció d'àtoms de clor en la reacció del clorpirifos-metil i els radicals OH no és suficientment significativa com per a afectar al càlcul de la constant de reacció emprant el mètode de velocitats relatives.

De la mateixa manera, considerant que per al càlcul del coeficient de velocitat envers els radicals OH s'havien emprat ciclohexà i octà com a composts de referència, també es va dur a terme un experiment per a determinar el valor de la relació entre les constants de velocitat del ciclohexà i l'octà. En aquest cas, no s'hi va afegir clorpirifos-metil a la mescla reactiva, només 100 ppbV de ciclohexà i octà, respectivament i radicals OH. La representació gràfica de l'Equació 8-6, de $\ln([\text{OCT}]_0/[\text{OCT}]_t)$ vs $\ln([\text{CYCL}]_0/[\text{CYCL}]_t)$ és una recta la pendent de la qual té un valor de $k_{\text{OH}}(\text{OCT})/k_{\text{OH}}(\text{CYCL}) = (1.11 \pm 0.09)$ (veure Figura 8-8).

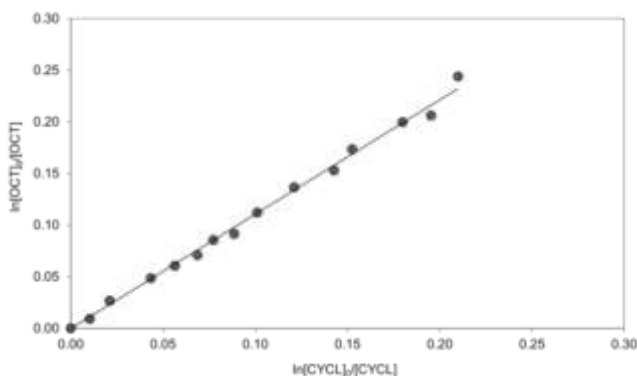


Figura 8-8: Decïment de ciclohexà envers octà al reaccionar amb els radicals OH, en forma de l'Equació 8-6.

El valor experimental obtingut és coherent amb el valor que s'obté en cas d'emprar les constants de reacció de la bibliografia (Atkinson 2003), de $k_{OH(OCT)}/k_{OH(CYCL)} = 1.16$, donant confiança en l'estimació de la constant de reacció del clorpirifos-metil i els radicals OH en fase gas, realitzat.

La constant de velocitat determinada experimentalment, $k_{OH(CHLM)} = (4.1 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $300 \pm 10 \text{ K}$, es coherent amb els valors reportats a la bibliografia per a composts similars (Hebert et al 2000b), (Atkinson 1989), (Goodman, et al. 1988). No obstant, és lleugerament inferior a la determinada per Hebert (Hebert et al 2000b) per a la reacció dels radicals OH amb el clorpirifos –compost estructuralment semblant- mesurada a altes temperatures, entre 60-80°C, $k_{OH(CHL)} = (7.2 \pm 1.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Considerant l'article de Goodman (Goodman, et al. 1988), la constant mesurada a aquest treball és coherent si la comparem amb els valors que reporten per reacció entre els radicals OH i el O,O,O-trimetilfosforotioat ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$), $k_{OH((\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS})} = (7.0 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $298 \pm 2 \text{ K}$.

Per altra banda, crida l'atenció que l'intercanvi d'un grup CH_3O - al $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ per un àtom de Cl , fortament electrodonant, tan sols és reflexe en una xicoteta reducció en la constant de velocitat en la reacció entre l'electrofilic radical OH i el compost $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, resultant un valor de $k_{\text{OH}}((\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}) = (6.0 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Goodman, et al. 1988).

Al comparar el valor experimental mesurat en aquest treball amb el valor estimat pel mètode SAR (Kwok i Atkinson 1995) per a la reacció dels radicals OH amb el clorpirifos-metil resulta que els valors són coherents. El mètode SAR estima la constant en $k_{\text{OH}}(\text{CHLM}) = 5.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor semblant a l'obtingut experimentalment $k_{\text{OH}}(\text{CHLM}) = (4.1 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. No obstant, aquesta similitud sembla fortuïta, ja que la base de dades del mètode SAR disposa d'escasos valors de constants de velocitat amb els radicals OH amb els composts organosfosforats.

De qualsevol manera, segons l'estimació del mètode SAR el principal canal de reacció, en el cas del clorpirifos-metil i els radicals OH , implica l'addició a l'enllaç $\text{P}=\text{S}$ ($k=5.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) amb una reduïda contribució de l'abstracció dels àtoms d'hidrogen del grup CH_3O - ($k=0.56 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i de l'addició a l'anell aromàtic ($k<0.05 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Considerant que el valor de la constant de velocitat determinat en aquest treball, per a la reacció dels radicals OH amb el clorpirifos-metil, es lleugerament inferior al reportat per a composts amb una estructura molecular semblant, podria ser que la presència del voluminós anell aromàtic en la molècula dificultés l'addició a l'enllaç $\text{P}=\text{S}$.

8.3.4.3 Productes de degradació de la reacció del clorpirifos-metil amb els radicals OH.

De cara a identificar els productes formats en la reacció entre el clorpirifos-metil i els radicals OH, s'han fet dos experiments, un utilitzant HONO com a generador dels radicals i l'altre, emprant H₂O₂. Les condicions inicials de cada un d'ells es detallen a la Taula 8-6.

Taula 8-6: Condicions inicials per als experiments realitzats de cara a identificar els productes formats a la reacció de clorpirifos-metil amb els radicals OH.

	Experiment 8	Experiment 9
Concentració inicial de Clorpirifos-metil (ppbv)	166.8	138.9
$k_{Cl}(ref)$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^a	78.7	2000
Radicals OH a partir de	HONO	H ₂ O ₂
Temps d'irradiació (h)	~2.5	~2.5
$J(NO_2)$ (s ⁻¹)	$(8.7 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(8.2 \pm 0.8) \times 10^{-3}$

En el cas de $J(NO_2)$, l'error estimat és del 10%.

Inicialment es deixa la cambra tancada durant, aproximadament, 30 min per a assegurar la mescla dels reactius. Després s'obre a la llum solar i es deixa reaccionar, en aquests casos, un poc menys de 3 hores.

L'evolució de les concentracions d'alguns dels productes –i reactius- mesurats en funció del temps es veuen a Figura 8-9.

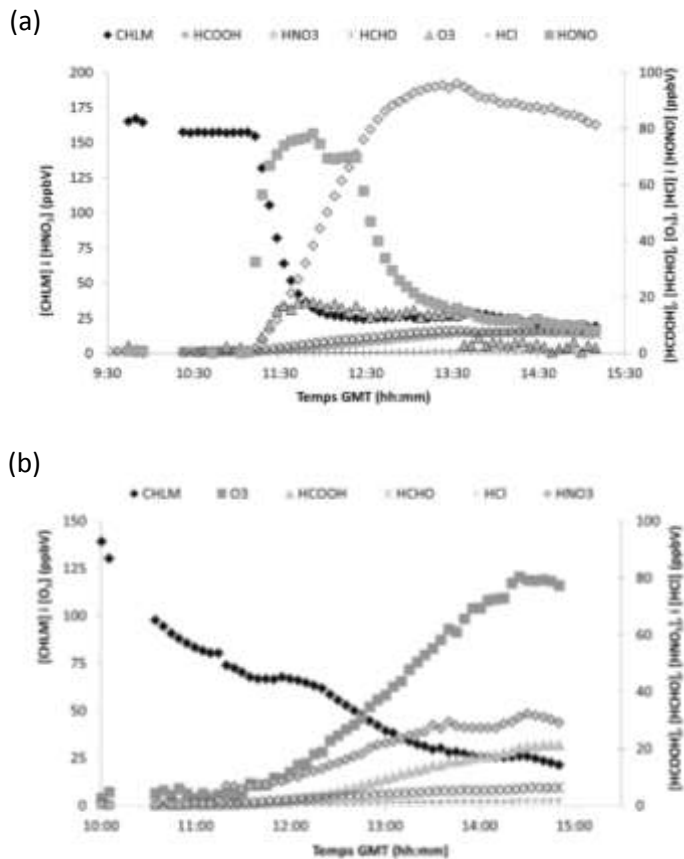


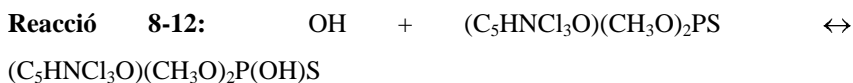
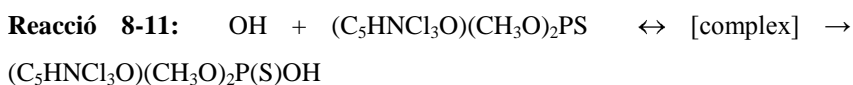
Figura 8-9: Perfils de concentració en funció del temps als experiments d'identificació de productes. (a) Experiment 8 (b) Experiment 9.

Els principals productes amb carboni detectats, tant en presència com en absència de NO_x, són l'oxona del clorpirifos-metil i el 3,5,6-tricloro-2-piridinol. La oxona tan sols s'ha detectat a la fase particulada, mentre que el 3,5,6-tricloro-2-piridinol s'ha detectat tant a la fase gas com a la particulada. Ambdós són productes que no són comercials, per aquesta raó no s'ha pogut quantificar el seu rendiment en la reacció. De manera temptativa, s'identifica un compost desconegut de massa molecular 142 amb un grup OH com (CH₃O)₂P(S)OH.

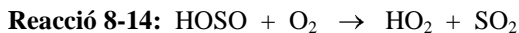
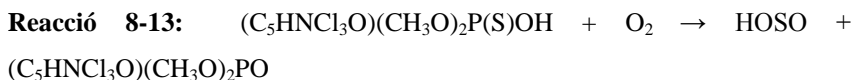
A l'experiment en presència de NO_x, l'ozó és un dels productes principals, amb un rendiment aproximat del 20%. En tots els experiments realitzats es va formar diòxid de sofre amb rendiments aproximats del 20%, en canvi la formació de formaldehid es troba al voltant del 2% i la de l'àcid clorhídric és pràcticament menyspreable (veure Figura 8-9).

Aquesta manca de HCl entre el productes de reacció indica que la degradació de l'anell aromàtic en les etapes inicials del procés oxidatiu, per al cas del clorpirifos-metil, es de poca importància (veure Figura 8-9).

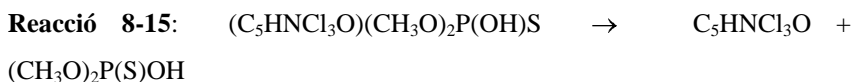
Tenint en compte el valor relativament alt obtingut per a la constant de velocitat de la reacció entre els radicals OH i el clorpirifos-metil, es pot suposar que la primera posició en l'atac del radical és la de l'enllaç P=S. En aquest sentit, (Tuazon et al 2007) han reportat que els productes que es formen en l'oxidació iniciada amb els radicals OH dels composts (C₂H₅)₃PS i (C₂H₅)₂P(S)CH₃ són congruents amb un mecanisme que implique dos canals d'addició diferents. Els radicals adducte formats per la addició del radical OH a l'enllaç P=S poden descomposar, tornant a formar el reactiu o donant lloc a productes. L'addició del radical OH pot ocórrer tant a la posició de l'àtom de S, després de la formació inicial d'un complex enllaçat per l'hidrogen, o per addició a la posició de l'àtom de P. Considerant els productes identificats en les reaccions del clorpirifos-metil amb els radicals OH, es pot proposar la següent seqüència de reaccions:



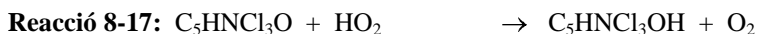
La formació de l'oxona del clorpirifos-metil i SO₂ es deuria a la posterior reacció del radical (C₅HNCI₃O)(CH₃O)₂P(S)OH produït a la Reacció 8-11 mitjançant l'addició a l'àtom de S.



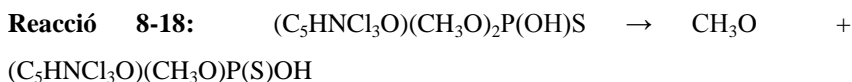
La descomposició del radical format per addició del radical OH a l'àtom de P podria proporcionar l'origen del 3,5,6-tricloro-2-piridinol observat com a producte final de la reacció.

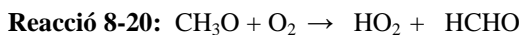
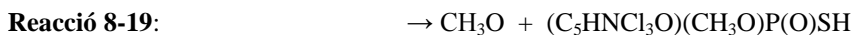


Es possible que el 3,5,6-tricloro-2-piridinol es forme per reacció amb els radicals hidroxil, encara que altres canals de reacció sense identificar haurien de participar en el procés.



L'identificació temptativa d'un dels productes de reacció com al compost (CH₃O)₂P(S)OH suggereix que la Reacció 8-15 és un camí de reacció important per a la desaparició del radical (C₅HNCI₃O)(CH₃O)₂P(OH)S. Les xicotetes quantitats de formaldehid detectades podrien ser degudes a la pèrdua d'un grup metoxi des del (C₅HNCI₃O)(CH₃O)₂P(OH)S, més que provindre del radical C₅HNCI₃O.





El mecanisme de reacció proposat per a la reacció del clorpirifos-metil amb els radicals OH, amb la formació final de l'oxona del clorpirifos-metil, 3,5,6-tricloro-2-piridinol, SO_2 i $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ and/or $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SH}$ es resumeix en la Figura 8-10

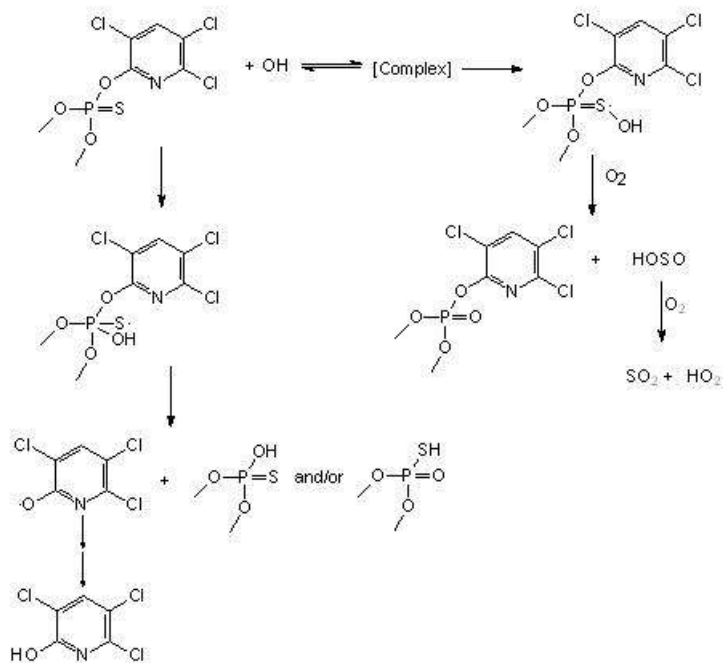


Figura 8-10: Camins de reacció proposats per a la reacció del clorpirifos-metil amb els radicals OH.

Per altra banda, durant les reaccions, tant en presència com en absència de NO_x , es va observar la formació de quantitats apreciables d'aerosols. Els rendiments d'aerosols, calculats en base a la massa, són, aproximadament de

8% en l'experiment realitzat en presència de NO_x i del 21% per al dut a terme en absència de NO_x .

En experiments duts a terme en condicions de concentracions baixes de NO_x , els principals productes determinats en la fase gas han estat productes d'oxidació tals com O_3 , àcid fòrmic, àcid nítric, òxid de sulfur i formaldehid. En aquest cas han estat detectats varios productes de reacció multioxygenats en la fase particulada, la determinació dels quals s'ha fet mitjançant anàlisis de GC-MS amb derivatització (la descripció de la metodologia es pot trobar a (Borras et al 2011)). Alguns dels productes es troben tant a la fase gas com a la particulada, destacant el 3,5,6-tricloropiridin-2-ol (prod II) i el dimetil 3,5,6-tricloropiridin-2-il fosfat (prod I). A la fase particulada s'han pogut identificar més compostos derivats de la reacció de foto-oxidació. Amb tota aquesta informació, obtinguda amb posterioritat als experiments realitzats per a obtenir la informació més directament relacionada amb la cinètica del clorpirifos-metil en condicions atmosfèriques, s'ha pogut millorar el mecanisme de reacció proposat inicialment. Informació detallada dels experiments i la metodologia es pot trobar en (Borras et al 2014). Com es pot observar a la Figura 8-11, la majoria dels productes retenen l'anell aromàtic, de manera que la majoria de les molècules parcialment oxidades mantenen l'estructura central del clorpirifos-metil. L'estructura del fosforotioat es veu modificada per la substitució dels seus àtoms als dobles enllaços $\text{P}=\text{S}$ per $\text{P}=\text{O}$, o alguns dels enllaços $\text{O}-\text{CH}_3$ per un OH .

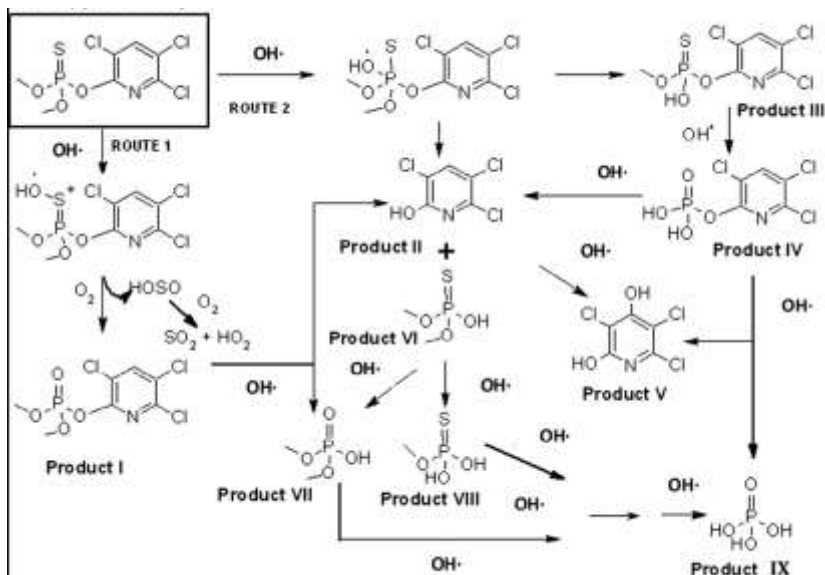


Figura 8-11: Mecanisme de reacció proposat per al clorpirifos-metil (de (Borras, Tortajada-Genaro i Ródenas, et al. 2014))

Tenint en compte le mecanisme inicialment proposat a la Figura 8-10, junt amb la identificació de nous productes de reacció tant en fase gas com en particulada obtinguda en estudis posteriors i estudis duts a terme per (Zhang et al 2007), (Zhou, et al. 2009) i (Dang, et al. 2014). El mecanisme proposat a la Figura 8-11 s'inicia amb un atac directe de l'OH al doble enllaç P=S del clorpirifos-metil. Si l'OH forma un adducte amb l'àtom de sofre S, implicaria la formació de dimetil 3,5,6-triclorpiridin-2-il fosfat (prod I), o-metil-o-(3,5,6-triclorpiridin-2-il) hidrogen fosforotioat (prod III), 3,5,6-triclorpiridin-2-il dihidrogen fosfat (prod IV) i SO₂. Per altra banda, la formació d'un adducte amb l'àtom de fòsfor P, dona lloc a productes com o-metil o-(3,5,6-triclorpiridin-2-il) hidrogen fosforotioat (prod III), 3,5,6-triclorpproiridin-2-il dihidrogen fosfat (prod IV), àcid fòsfòric (prod IX), dimetil hidrogen fosfat (prod VII), 3,5,6-triclorpiridin-2,4-diol (prod V), metoxifosforotioic àcid (prod VIII), 3,5,6-triclorpiridin-2-ol (prod II) i o,o-dimetil hidrogen fosforotioat

(prod VI). Aquest mecanisme que implica el trencament de l'anell aromàtic es troba afavorit per la estabilització de l'intermedi radicalari durant la substitució nucleofílica. De fet el principal producte identificat en la fase gas, el 3,5,6-triclorpiridin-2-ol, ha estat identificat com a metabòlit en la degradació de clorpirifos i clorpirifos-metil en sòls i aigua (Ravindra et al 2010). No obstant, és d'esperar una formació significant d'àcid fosfòric en ambdues rutes de degradació. Aquesta hipòtesi es veu recolzada pels resultats obtinguts pel GC-MS i FTIR, malgrat que no s'ha pogut comprovar donat que no hi ha referències pures amb les que poder comparar.

8.3.5 Implicacions atmosfèriques.

Amb els paràmetres cinètics obtinguts per a les reaccions en fase gas del clorpirifos-metil s'han esimat els seus temps de vida troposfèrics.

En general, el temps de vida degut a l'eliminació gasosa a l'atmosfera, es pot derivar de l'expressió:

$$\text{Equació 8-8: } \tau = 1 / (J(\text{CHLM}) + 1/k_{\text{O}_3}(\text{CHLM})[\text{O}_3] + 1/k_{\text{OH}}(\text{CHLM})[\text{OH}] + 1/k_{\text{NO}_3}(\text{CHLM})[\text{NO}_3])$$

On $J(\text{CHLM})$, $k_{\text{O}_3}(\text{CHLM})$, $k_{\text{OH}}(\text{CHLM})$ and $k_{\text{NO}_3}(\text{CHLM})$ són les constants de velocitat per a la fotòlisi, la reacció amb ozó, la reacció amb els radicals OH i amb els radicals NO_3 , respectivament del clorpirifos-metil.

Tenint en compte el valor limit per a la fotòlisi, $J(\text{CHML}) < 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, es dedueix un temps de vida per al clorpirifos-metil en primavera a una temperatura aproximada de $300 \pm 10\text{K}$, de 15 hores.

A partir de l'estimació de la constant de reacció del clorpirifos-metil amb l'ozó, $k_{\text{O}_3}(\text{CHLM}) < 2.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es pot deduir un temps de vida degut a la reacció amb l'ozo superior als 6 dies. En aquest càlcul s'ha

considerat que la concentració d'ozó $[O_3] = 7 \times 10^{11}$ molecules cm^3 (Logan 1985).

Considerant un constant de velocitat de reacció amb els radicals OH per al clorpirifos-metil de 4.1×10^{-11} cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$, es pot deduir un temps de vida degut a la reacció de foto-oxidació amb els radicals OH d'unes 3.5 h aproximadament. A l'hora de fer l'estimació s'ha considerat que el valor promig de 12 h de dia per a la concentració de radicals OH, $[OH] = 2 \times 10^6$ molecule cm^3 (Prinn, et al. 2001).

La reacció amb els radicals nitrat no ha estat investigada en aquest treball. No obstant, hi ha reportat un valor per a la constant de velocitat dels radicals NO_3 amb el $(C_2H_5O)_3PS$, de $k_{NO_3}((C_2H_5O)_3PS) = 1 \times 10^{-15}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ (Tuazon et al 2007). Si s'assumeix una constant de velocitat semblant per a la reacció dels radicals NO_3 amb el clorpirifos-metil, el temps de vida estimat degut a la reacció amb els radicals nitrat és d'uns 20 dies, considerant una concentració nocturna promig de radicals $[NO_3] = 5 \times 10^8$ molecule cm^3 (R. Atkinson 1991).

En la Taula 8-7 es resumeixen els temps de vida estimats per als diferents tipus de reaccions, tenint en compte les constants mesurades experimentalment.

Taula 8-7: Temps de vida estimats per als diferents processos atmosfèrics que pot patir el clorpirifos-metil.

	Temps de vida τ	
$k_{NO_3}(\text{CHLM})$ (cm^3 molec $^{-1}$ s $^{-1}$) ^a	1×10^{-15}	2000
$k_{OH}(\text{CHLM})$ (cm^3 molec $^{-1}$ s $^{-1}$)	4.1×10^{-11}	3.5 h
$K_{O_3}(\text{CHLM})$ (cm^3 molec $^{-1}$ s $^{-1}$)	$<2.5 \times 10^{-18}$	~6 dies
$J(\text{CHLM})$ (s $^{-1}$)	2×10^{-5}	15 h

^(a) Valor obtingut de (Atkinson 1991).

Concloent, els resultats presentats indiquen en fase gasosa, el clorpirifos-metil te un temps de vida degut a la reacció amb els radicals OH, relativament curt, encara que és possible una petita contribució degut a la seua degradació per fotòlisi.

Per últim, l'estudi mecanístic de la reacció dels radicals OH amb el clorpirifos-metil ha mostrat que els principals productes que s'obtenen d'aquesta reacció són l'oxona del clorpirifos-metil i el 3,5,6-tricloro-2-piridinol i apreciables quantitats de SO₂ i produeix una quantitat apreciable d'aerosols orgànics. Aquests dos composts tenen, presumiblement, temps de vida atmosfèrics prou majors que el del clorpirifos-metil i per tant podrien estar sotmesos a processos de transport a llargues distàncies.

9 LINDÀ

9.1 Procediment experimental

9.1.1 Materials i instrumentació

Com als casos anteriors, la cambra de simulació es va omplir amb aire sec purificat a pressió atmosfèrica. La temperatura i la humitat es mesuraven de manera continua mitjançant termopars PT-100 i un sistema d'espills de punt de rosada (Waltz TS-2), respectivament. El flux actínic es va mesurar amb un radiòmetre de filtre calibrat (Bentham DTM300), específic per a la freqüència de fotòlisi del NO₂.

Per a seguir els reactius i els productes formats, es va emprar un espectròmetre d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR, Nicolet Magna, ajustat amb un detector MCT-B), aquest estava acoplat a un sistema d'espills tipus White instal·lat dins de la cambra amb un pas òptic de 553.5 m. Els composts es quantificaren utilitzant espectres de referència calibrats. Les *seccions eficaces* d'absorció utilitzades per a analitzar les dades dell FTIR foren determinades en experiments de calibració realitzats prèviament. Els espectres complexes obtinguts, s'analitzaren emprant un software desenvolupat al CEAM (Ródenas 2008).

Les concentracions de composts també es van seguir amb un cromatògraf de gasos (GC- Fisons 8160), amb un columna DB-624 (J&W Scientific, 0.32 mm i.d., 1.8 µm film) i detecció per foto-ionització en condicions isoterms (a 120°C). L'ozó (Monitor Labs 9810- instrument que incorpora un monitor fotomètric UV no-dispersiu) i els NO_x (ECO-Physics CLD 770 amb un convertidor fotolític PLC 760) es van mesurar de manera continua.

Els productes gasosos de la reacció d'oxidació del lindà amb els radicals OH es van analitzar amb FTIR i amb GC-MS (Thermo-Electron Corp.). La

concentració màssica d'aerosols es va determinar emprant un TEOM (Ruppercht and Patashnick model 1400a).

Els reactius emprats i les seues característiques es mostren a la Taula 9-1.

Taula 9-1: Reactius i característiques emprats als experiments del lindà.

Compost	Puresa	Proveïdor
Lindà	99%	Riedel de Häen
SF ₆	99%	Abelló Linde
Benzè	99.5%	Fluka
1,3-Dicloroacetona	99%	Acros Organics
Ciclohexà	99.7%	Scharlab
Diclorometà	>99.5%	Scharlab
HONO	<i>In-situ</i>	
O ₃	<i>In situ</i>	

L'ozó va ser generat *in-situ* amb el generador d'ozó.

La temperatura a l'interior de la cambra durant els experiments variava lleugerament, però sempre es va mantindre entre 295-305K.

9.2 Resultats

9.2.1 Reaccions estudiades.

9.2.1.1 Fotòlisi del lindà amb la llum solar

La fotòlisi del lindà es va dur a terme durant l'estiu, obrint la cambra 4 hores a la llum solar. A la Taula 9-2 es mostren les condicions inicials utilitzades i

els principals resultats obtinguts. El ciclohexà, en excés, es va afegir per a evitar la reacció del lindà amb els radicals que pogueren haver a la cambra.

En les condicions experimentals emprades, el lindà pot desaparèixer per fotòlisi, per dilució o per adsorció sobre les parets de la cambra. Les reaccions implicades en aquests processos són:

Reacció 9-1: Lindà + hv → Productes $J(\text{lindà})$

Reacció 9-2: Lindà → Dilució k_{dil}

Reacció 9-3: Lindà → Wall loss $k_{\text{WL}}(\text{lindà})$

D'aquesta manera, el coeficient de velocitat mesurat ve donat per l'equació:

Equació 9-1: $\ln([\text{lindà}]_0/[\text{lindà}]_t) = (J_{\text{obs}})t$

Equació 9-2: $J_{\text{obs}} = J(\text{lindà}) + k_{\text{dil}} + k_{\text{wall}}(\text{lindà}),$

On $[\text{lindà}]_0$ i $[\text{lindà}]_t$ representen les concentracions de lindà a l'inici de la fotòlisi i a un temps t , respectivament.

La velocitat de dilució es calcula a partir de les pèrdues de SF₆, k_{dil} :

Reacció 9-4: SF₆ → Dilució k_{dil}

Llavors, es pot deduir l'equació:

Equació 9-3: $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$

on $[\text{SF}_6]_0$ i $[\text{SF}_6]_t$ són les concentracions de SF₆ inicial i a un temps t , respectivament.

Les pèrdues del lindà a la cambra es van avaluar deixant el compost en la foscor durant un període mínim de 2 hores abans d'obrir la cambra a la llum solar. Les pèrdues del lindà degudes a l'adsorció en les parets de la cambra

van resultar ser prou considerables, i es van tenir en compte per als càlculs posteriors. Les concentracions inicials es mostren a la Taula 9-2. Els experiments de fotòlisis es van dur a terme en estiu.

A la Figura 9-1 es mostra l'evolució temporal de les concentracions dels reactius introduïts a la cambra de reacció i la intensitat solar.

Taula 9-2: Condicions inicials i resultats obtinguts als experiments de fotòlisis del lindà.

	Experiment 1	Experiment 2
Concentració inicial de		
Lindà (ppbv)	287.3	311.1
Ciclohexà (ppmv)	0	8.2
Temps d'irradiació (h)	~4	~4
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(5.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
K_{WL} (s ⁻¹) ^b	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$J_{obs}(\text{lindà})$ (s ⁻¹) ^c	2.5×10^{-6}	
$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)	$(8.2 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$
$J_{obs}(\text{lindà})/J(\text{NO}_2)$	$(xx \pm 0.72) \times 10^{-3}$	

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 9-3

(c) $J_{\text{obs}}(\text{lindà})$ obtingut d' Equació 9-1

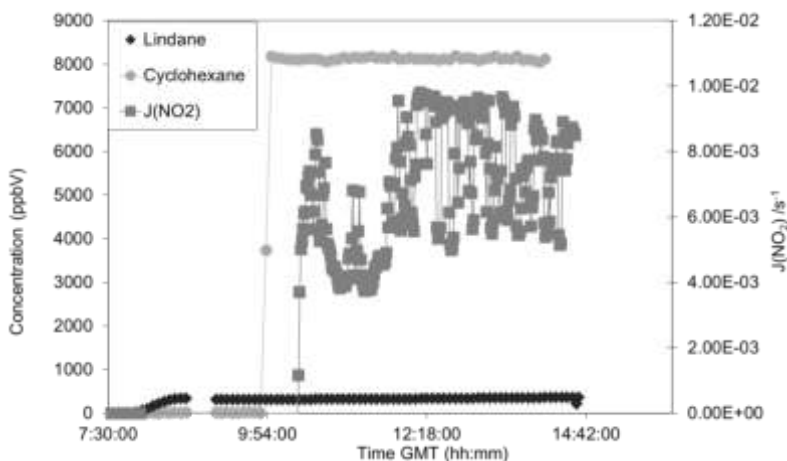
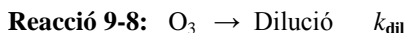
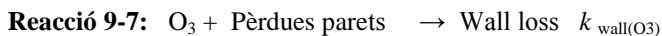
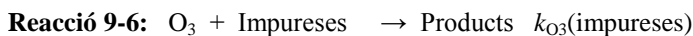
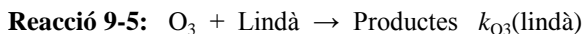


Figura 9-1: Evolució temporal de la concentració del lindà durant l'experiment de fotòlisi (experiment 2).

9.2.1.2 Ozonòlisi del lindà

Amb la idea d'obtenir el coeficient de reacció del lindà amb l'ozó es va dissenyar un experiment les condicions inicials del qual es mostren a la Taula 9-3.

El coeficient de segon ordre de l'himexazol amb l'O₃ es va determinar seguint les pèrdues d'O₃ en presència d'un excés conegut d'himexazol. En aquestes condicions, el decaïment de l'O₃ es produeix segons les següents reaccions:



I per tant

Equació 9-4: -

$$d[\text{O}_3]/dt = (k_{\text{O}_3}(\text{himeazol})[\text{himeazol}] + k_{\text{O}_3}(\text{impureses})[\text{impureses}] + k_{\text{wall}}(\text{O}_3) + k_{\text{dil}})[\text{O}_3]$$

Els dos reactius, O_3 i lindà, es van deixar reaccionant en l'obscuritat durant 4 h, aproximadament, a una temperatura de 295 ± 5 K. L'equació per a calcular el coeficient de velocitat per a la reacció entre l' O_3 i el lindà, queda simplificada de la següent manera:

Equació 9-5: $-d[\text{O}_3]/dt = k_{\text{O}_3}(\text{lindà})[\text{lindà}][\text{O}_3]$

Considerant que s'estava treballant en condicions de pseudo-primer ordre, amb un excés d'ozó, llavors:

Equació 9-6: $-d[\text{O}_3]/dt = k'_{\text{O}_3}(\text{lindà})[\text{O}_3]$

on $k'_{\text{O}_3}(\text{lindà}) = k_{\text{O}_3}(\text{lindà})[\text{lindà}]_0$.

L'evolució temporal de les concentracions d' O_3 i lindà, al llarg de l'experiment, es pot veure a la Figura 9-2.

A la vista dels resultats obtinguts, la determinació experimental d'un valor per a la constant de reacció del lindà amb l'ozó va resultar impossible donat que no existia variació en la concentració del lindà.

Taula 9-3: Condicions inicials i principals resultats per a la reacció del lindà amb l'ozó.

Experiment 9	
Concentració inicial de	
Lindà (ppbv)	277.9
O ₃ (ppbv)	1017.5
Temps de reacció (h)	~3
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(9.7 \pm 0.9) \times 10^{-6}$

(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 9-3

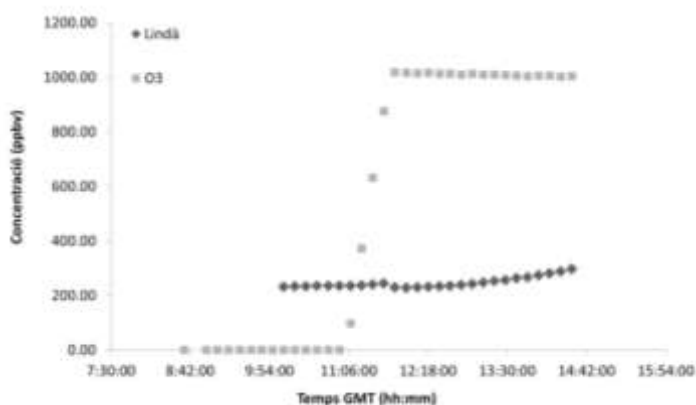


Figura 9-2: Variació de la concentració del lindà i O₃ en funció del temps durant l'experiment 9.

9.2.1.3 Reacció de foto-oxidació del lindà amb els radicals OH

Com als casos anteriors, per a determinar el coeficient de velocitat del lindà amb els radicals OH, es va emprar el mètode relatiu. En aquest cas, el benzé va ser el compost de referència emprat.

Els processos tinguts en compte en aquestes reaccions són:

Reacció 9-9: OH + Lindà → Productes $k_{OH}(\text{lindà})$

Reacció 9-10: Lindà → Dilució k_{dil}

Reacció 9-11: OH + Referència → Productes $k_{OH}(\text{ref})$

Reacció 9-12: Referència → Dilució k_{dil}

Les pèrdues a les parets de la cambra han estat corregides directament a la concentració del lindà, de manera que s'han simplificat les equacions. Aixina, poden assumir que els processos a tindre en compte tant per al lindà com per al compost de referència són la reacció amb els radicals OH i les pèrdues per dilució, el que dona lloc a l'equació:

$$\text{Equació 9-7:} \quad \ln\left(\frac{[\text{lindà}]_o}{[\text{lindà}]_t} - k_{dil}t\right) = (k_{OH}(\text{lindà})/k_{OH}(\text{ref}))(\ln\left(\frac{[\text{ref}]_o}{[\text{ref}]_t} - k_{dil}t\right))$$

Les condicions inicials i els principals resultats obtinguts als experiments de foto-oxidació es resumeixen a Taula 9-4.

A l'experiment 2, que inclou els experiments anomenats 2a i 2b, els resultats variaven lleugerament segons s'empraren per als càlculs els valors de concentració obtinguts amb el FTIR (experiment 2a) o el GC (experiment 2b). La variació de les concentracions en funció del temps es mostra a la Figura 9-3a.

Taula 9-4: Condicions inicials i principals resultats als experiments de foto-oxidació.

	Experiment 2a	Experiment 2b	Experiment 3
Concentració inicial de			
Lindà (ppbv)	180.1	180.1	203.7
Benzè (ppbv)	389.7	389.7	
Temps d'irradiació (h)	~3.5	~3.5	~5
Font de radicals OH	HONO	HONO	H ₂ O ₂
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(9.8 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	$(9.8 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
$K_{lindà}/k_{ref}$ ^c	$(5.9 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(4.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	
$k_{OH(bz)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^d	1.2×10^{-12}	1.2×10^{-12}	1.2×10^{-12}
$k_{OH(lindà)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^e	$(7.1 \pm 0.6) \times 10^{-13}$	$(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-13}$	
$J(NO_2)$ (s ⁻¹)	$(8.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(8.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(8.3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(NO_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(NO_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([SF_6]_o/[SF_6]_i) = k_{dil}t$, Equació 9-3

^(c) Calculats a partir $\ln([lindà]_o/[lindà]_i) = (k_{lindà}/k_{ref})\ln([ref]_o/[ref]_i)$ Equació 9-7

^(d) $k_{OH(ref)}$ obtingudes (Atkinson i Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds 2003)

^(e) $k_{OH(lindà)}$ obtingut de $pendent = k_{lindà}/k_{ref}$

En l'experiment 3, on es emprà H₂O₂ per a generar els radicals OH, no es van observar canvis significatius en les concentracions de cap dels reactius. És a dir, no es van generar suficients radicals OH com per a que pogueren iniciar-se

les reaccions de foto-oxidació del lindà i del compost de referència, el benzè. A la Figura 9-3b es mostra la variació de les concentracions respecte del temps a l'experiment 3.

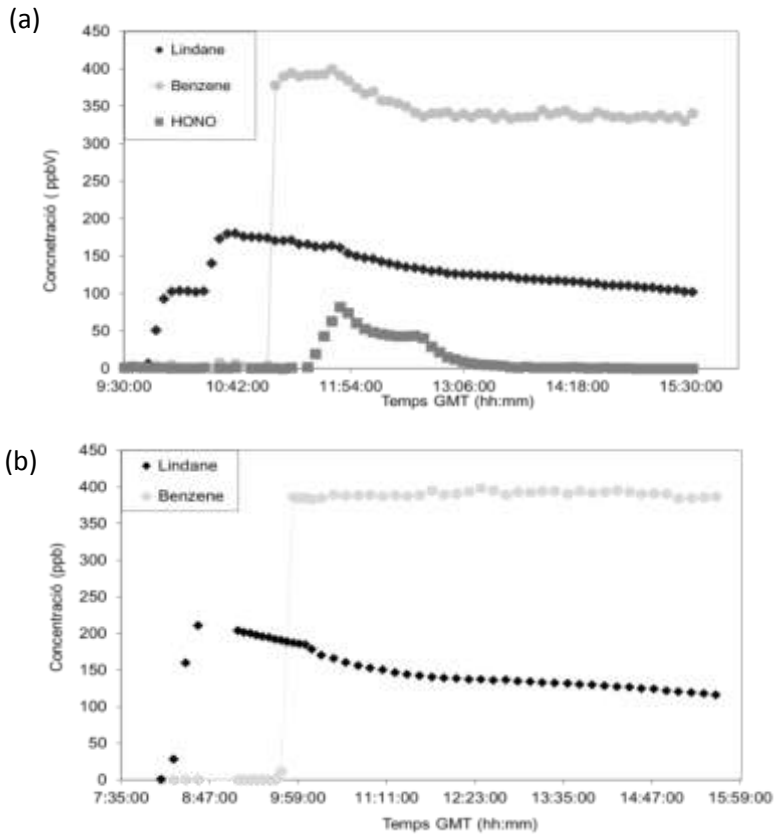


Figura 9-3: (a) Evolució temporal de les concentracions de lindà i compost de referència en l'experiment 2 (amb HONO). (b) Evolució temporal de les concentracions en l'experiment 3 (amb H_2O_2).

9.2.1.4 Fotòlisi de la 1,3-dicloroacetona en condicions atmosfèriques.

La reacció es va estudiar en condicions solars hivernals. Com als casos anteriors, les equacions i reaccions químiques a tenir en compte són:

Reacció 9-13: $DCA + h\nu \rightarrow \text{Productes}$ $J(DCA)$

Reacció 9-14: $DCA \rightarrow \text{Dilució}$ k_{dil}

Reacció 9-15: $DCA \rightarrow \text{Wall loss}$ $k_{\text{WL}}(DCA)$

D'aquesta manera, el coeficient de velocitat mesurat ve donat per l'equació:

Equació 9-8: $\ln([DCA]_0/[DCA]_t) = (J_{\text{obs}})t$

Equació 9-9: $J_{\text{obs}} = J(DCA) + k_{\text{dil}} + k_{\text{wall}}(DCA)$, i

On $[DCA]_0$ i $[DCA]_t$ representen les concentracions de 1,3-dicloroacetona a l'inici de la fotòlisi i a un temps t , respectivament.

La velocitat de dilució es calcula a partir de les pèrdues de SF_6 , k_{dil} (Reacció 9-4) i es quantifica amb l'Equació 9-3.

Les condicions inicials dels experiments realitzats i els principals resultats es mostren en la Taula 9-5.

En la Figura 9-4 es mostra la representació gràfica de la concentració respecte del temps.

Taula 9-5: Condicions inicials i principals resultats per als experiments de fotòlisis de la 1,3-dicloroacetona (DCA).

	Experiment 6	Experiment 7
Concentració inicial de		
1,3-Dicloroacetona (ppbv)	354.5	354.9
Ciclohexà (ppmv)	6.3	5.6
Temps d'irradiació (h)	~3	~3.5
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(9.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
k_{WL} (s ⁻¹) ^b	$(8.6 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$J_{obs}(\text{lindà})$ (s ⁻¹) ^c	$(7.7 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	$(7.7 \pm 0.7) \times 10^{-5}$
$J(\text{NO}_2)$ (s ⁻¹)	$(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$
$J_{obs}(\text{lindà})/J(\text{NO}_2)$	$(9.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 9-3

^(c) $J_{obs}(\text{DCA})$ obtingut de Equació 9-8

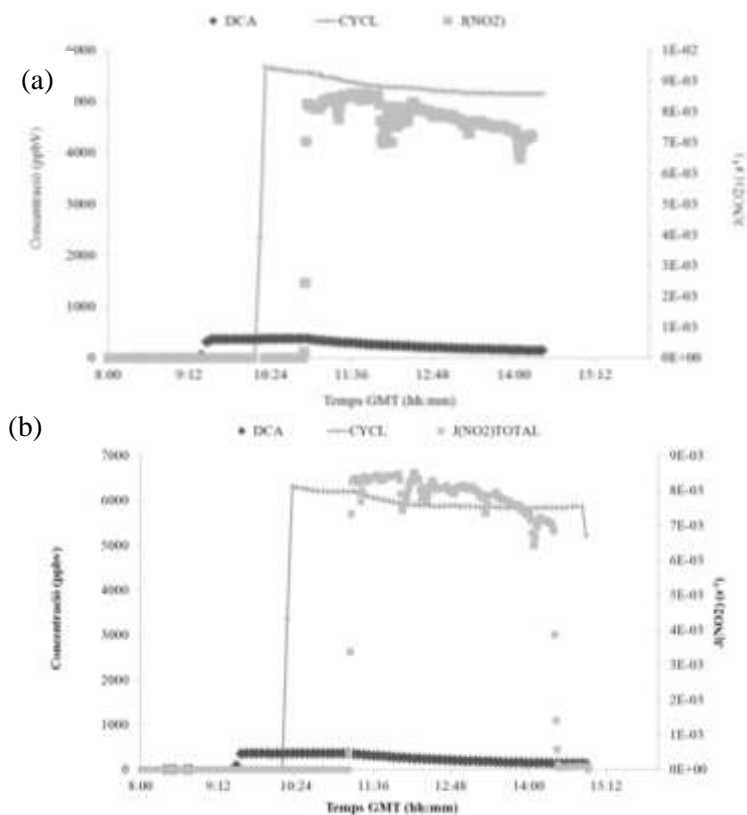
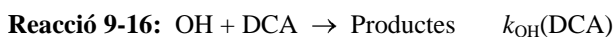


Figura 9-4: Evolució temporal de les concentracions durant els experiments de fotòlisi: (a) experiment 6; (b) experiment 7.

9.2.1.5 Reacció de foto-oxidació de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH

El coeficient de velocitat per a la reacció de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH es va realitzar utilitzant el mètode de velocitats relatives, com anteriorment. En aquest cas el compost de referència seleccionat va ésser el diclorometà (DCM).

Les reaccions implicades en aquests experiments foren:



Reacció 9-17: DCA → Dilució k_{dil}

Reacció 9-18: OH + DCM → Productes $k_{\text{OH(DCM)}}$

Reacció 9-19: DCM → Dilució k_{dil}

D'aquesta manera,

Equació 9-10: $\ln\left(\frac{[\text{DCA}]_o}{[\text{DCA}]_t} - k_{\text{dil}}t\right) = (k_{\text{OH(DCA)}}/k_{\text{OH(DCM)}})(\ln\left(\frac{[\text{DCM}]_o}{[\text{DCM}]_t} - k_{\text{dil}}t\right))$

La Taula 9-6 mostra les concentracions inicials emprades a l'experiment dut a terme i els principals resultats obtinguts. L'evolució temporal de les concentracions es mostren a la Figura 9-5.

Taula 9-6: Condicions inicials i principals resultats a l'experiment de fotooxidació de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH.

Experiment 8	
Concentració inicial de	
1,3-Dicloroacetona (ppbv)	380.5
Diclorometà (ppbv)	402.5
Temps d'irradiació (h)	~4
Font de radicals OH	HONO
k_{dil} (s^{-1}) ^b	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
$K_{\text{DCA}}/k_{\text{ref}}$ ^c	(3.7 ± 0.8)
$k_{\text{OH(DCM)}}$ ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ^d	1.42×10^{-13}
$k_{\text{OH(IDCA)}}$ ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ^e	$(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-13}$
$J(\text{NO}_2)$ (s^{-1})	$(8.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$

(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 9-3

(c) Calculats a partir $\ln([\text{DCA}]_0/[\text{DCA}]_t) = (k_{DCA}/k_{ref})\ln([\text{ref}]_0/[\text{ref}]_t)$ Equació 9-10

(d) $k_{\text{OH}}(\text{ref})$ obtinguda de Carr et al (2003)

(e) $k_{\text{OH}}(\text{DCA})$ obtingut de $\text{pendent} = k_{DCA}/k_{ref}$

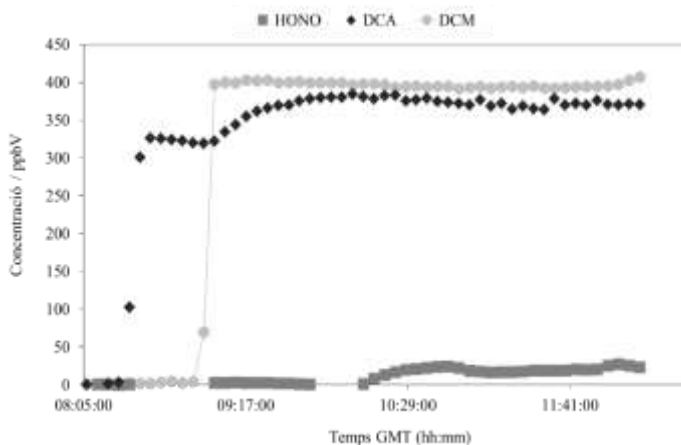


Figura 9-5: Concentracions de la 1,3-dicloroacetona i DCM a l'experiment 8.

9.3 Discussió

9.3.1 Obtenció del coeficient de reacció del lindà amb els radicals OH:

Els principals resultats obtinguts es mostren a la Taula 9-2. Les pèrdues de compost en les parets de la cambra (*wall losses*) foren molt importants. Degut a aquestes pèrdues, tan sols es va poder estimar un valor límit per al coeficient de velocitat del lindà. Qualitativament, es pot veure a la figura 9-5 que la variació en la concentració del lindà en funció del temps és pràcticament, inapreciable (fetes les correccions per les pèrdues de dilució i en parets).

Els principals resultats obtinguts als experiments de foto-oxidació del lindà i els radicals OH es mostren a la Taula 9-4.

Les dades de l'experiment 3, on la generació de radicals es feu utilitzant H_2O_2 , no es van emprar. A l'observar que la concentració de benzè no tenia pràcticament variació es va entendre que no s'havien generat suficients radicals OH com per a iniciar la reacció de foto-oxidació. No obstant, com a l'experiment 2 es tenien dades de dos instruments (FTIR i GC), es va decidir emprar cada grup de dades com si fos un experiment diferent.

Per a obtenir el valor de la constant de velocitat del lindà amb els radicals OH es van representar les variacions en la concentració de lindà i la del compost de referència, segons l'Equació 9-7. Les gràfiques obtingudes es mostren a la Figura 9-6.

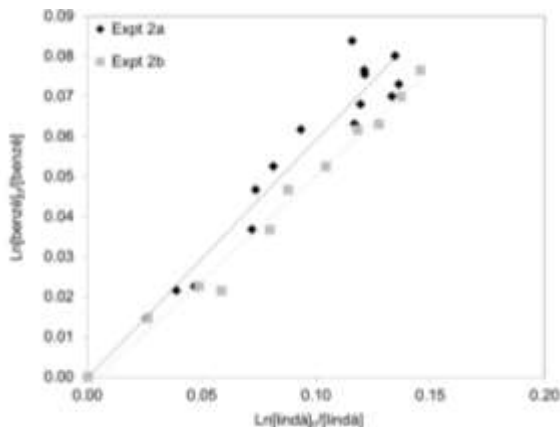


Figura 9-6: Decaïment del lindà i benzè (compost de referència) a l'experiment de foto-oxidació corregit per pèrdues en paret i dilució.

La representació gràfica proporciona valors per a les pendents que es detallen a la Taula 9-4. Tenint en compte el valor de la constant de reacció del benzè amb els radicals OH $k_{\text{OH}}(\text{Bz})=1.2\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson i Arey 2003), s'obté un valor per al coeficient de reacció del lindà amb els radicals OH de $k_{\text{OH}}(\text{lindà})=(6.0\pm 0.6)\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Els errors en el coeficient del compost de referència incrementen en un 15 % aproximadament l'error al coeficient de velocitat del lindà. Per altra banda, la reacció dels radicals OH amb el lindà podria generar radicals Cl, els quals podrien a la seua vegada, reaccionar amb el lindà i el compost de referència. D'aquesta manera, l'error en la determinació de la $k_{\text{OH}}(\text{lindà})$ seria superior al considerat.

El coeficient de reacció determinat experimentalment per al lindà amb els radicals OH, $k_{\text{OH}}(\text{lindane})=(6.0\pm 0.6)\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, és 3 vegades superior al valor estimat obtingut a partir d'un estudi a altes temperatures previ (Brubaker i Hites 1998), of $k_{\text{OH}}(\text{lindà})=(1.9\pm 0.6)\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Ara bé, és prou semblant al valor obtingut en un altre estudi, $k_{\text{OH}}(\text{lindà})=6\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, quan el lindà estava present en la superfície de partícules d'aerosols (Behnke i Zetsch 1989). El valor

experimental que s'ha obtingut també és concordant amb el valor estimat $k_{\text{OH}}(\text{lindane})=7.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que s'obté a l'utilitzar el mètode SAR (*structure reactivity relationship*) desenvolupat per (Kwok i Atkinson 1995).

El coeficient de velocitat per a la reacció del ciclohexà amb els radicals OH, $k_{\text{OH}}(\text{cyclohexane})=6.97 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson i Arey 2003), és aproximadament deu vegades superior al de la reacció del lindà amb els OH. L'energia d'enllaç carboni-hidrògen al lindà és esperable que siga lleugerament inferior a la del ciclohexà (Carr, et al. 2003). No obstant, els àtoms de clor al lindà són fortament electroatracants, de manera que la reacció del radical OH, electrofílic, amb el lindà és considerablement menys fàcil que la reacció amb el ciclohexà.

9.3.2 Productes de reacció de lindane amb OH i mecanisme de reacció

Es va dur a terme un experiment per a tractar d'identificar els principals productes de la reacció del lindà amb els radicals OH.

En la reacció de foto-oxidació del lindà, amb els radicals OH, el principal compost carbonat que es va identificar fou la pentaclorociclohexanona. Donat que aquest compost no es va poder aconseguir, s'ha estudiat també la fotòlisis i la reacció amb els radicals OH de la 1,3-dicloroacetona com a compost model, semblant a la pentaclorociclohexanona.

Es van introduir 289 ppbv de lindà a la cambra, juntament amb 244 ppbv d'HONO, com a font de radicals OH, i es van deixar reaccionar durant unes 5 hores, aproximadament. La reacció es va seguir amb FTIR i GC-MS. Les anàlisis realitzades transcorregudes 3 hores de l'inici de la reacció indicaren que el principal producte de la reacció presentava absorcions característiques

que podrien ser de la pentaclorociclohexanona, amb un rendiment inicial de HCl proper a la unitat.

L'esquema general de la reacció es mostra en la Figura 9-7.

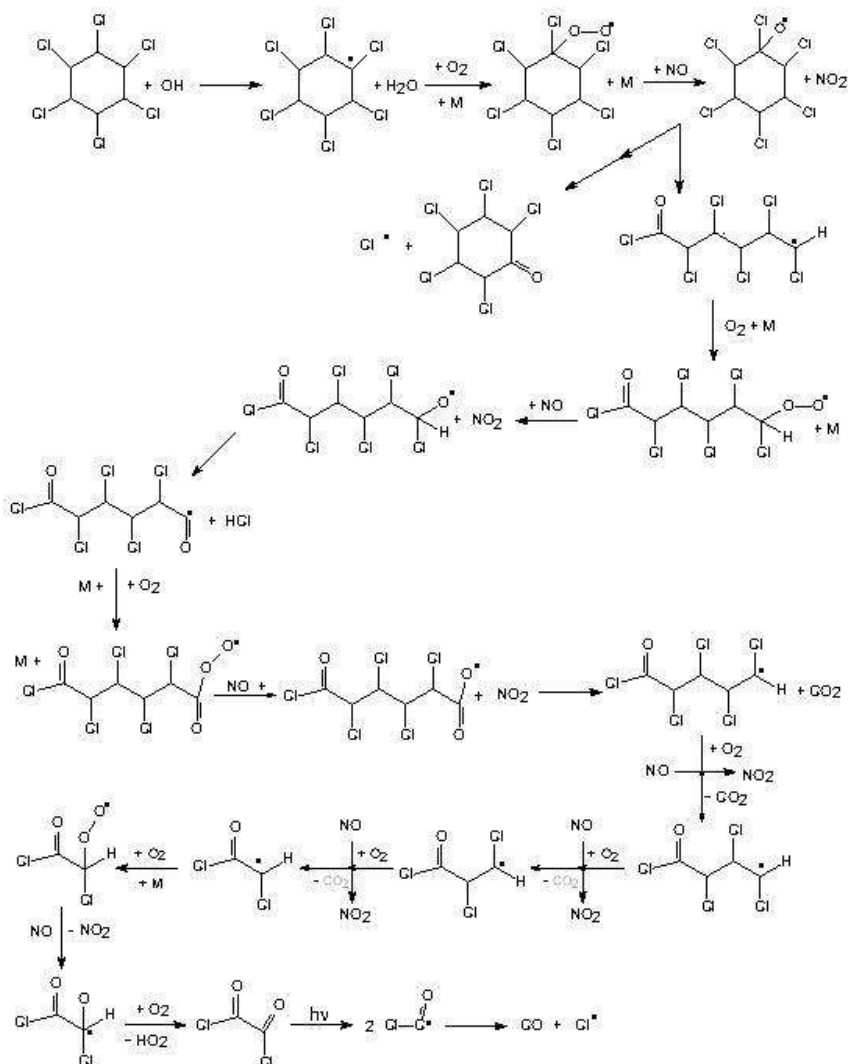
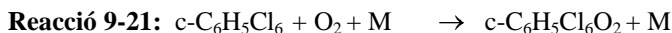
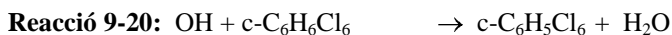


Figura 9-7: Esquema general de la reacció dels radicals OH amb el lindà en condicions atmosfèriques.

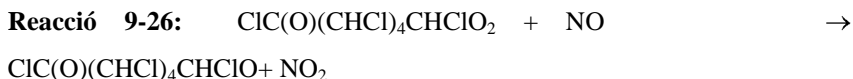
La reacció dels radicals OH amb el lindà implica l'abstracció d'un àtom d'hidrogen d'un dels sis grups equivalent -CHCl. Reaccions successives del radical alquil amb l'O₂ i el NO generen el corresponent radical alcoxi:



El radical alcoxi pot descomposar mitjançant trencament de l'enllaç C-Cl o C-C:

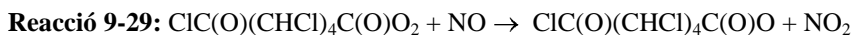
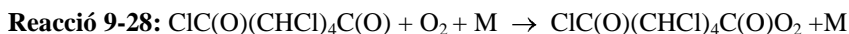


A la Reacció 9-24 l'apertura de l'anell donaria lloc a la formació del radical acetil clorur $\text{ClC(O)(CHCl)}_4\text{CHCl}$, el qual degradaria en una sèrie de reaccions consecutives per a formar, al final d'aquesta seqüència reactiva, HCl, CO₂ i ClC(O)C(O)Cl .

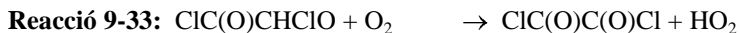
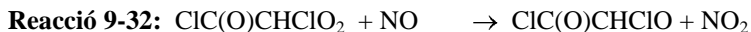
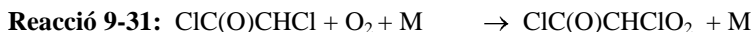


El principal camí de reacció per als radicals d'estructura general RCHClO hauria de ser l'eliminació intramolecular de HCl (Orlando, Tyndall i Wallington 2003).





Posteriors degradacions del radical $\text{CHCl(CHCl)}_n\text{C(O)Cl}$, produirien HCl i CO_2 en una sèrie de reaccions molt semblant a la seqüència que es produiria des de la Reacció 9-13 a la Reacció 9-18. El pas final de la reacció generaria ClC(O)C(O)Cl , el qual ràpidament fotolitzaria.



S'ha vist que el radical alcoxi $\text{CH}_2\text{ClCOCICH}_2\text{Cl}$ generat a continuació de l'abstracció de l'àtom d'hidrogen des de la posició 2 en $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ descomposa principalment per C-Cl més que per trencament de l'enllaç C-C (Voicu, et al. 2001). Aquest resultat suggereix que el camí principal per a la descomposició del radical alcoxi $\text{c-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{O}$ implica probablement una reacció de trencament de l'enllaç C-Cl (Reacció 9-23). L'àtom de clor format en aquesta reacció produirà HCl per abstracció d'un àtom d'hidrogen. El fet d'haver observat que el principal producte de la reacció és la pentaclorociclohexanona juntament amb que el rendiment de HCl siga proper a la unitat, dona suport a aquesta conclusió.

Donat que el rendiment inicial d'HCl i CO_2 era relativament baix, les evidències experimentals recolzen la idea de que el destí principal de l'alcoxi

radical $c\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{O}$ produït en l'oxidació, és la descomposició per trencament C-Cl per a formar $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ Reacció 9-23, i no sembla ocórrer a través de la reacció 9-24. Malgrat que $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ no és un producte comercial, es va plantejar l'estudi de la 1,3-dicloroacetona ($\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$), compost que és estructuralment semblant.

9.3.3 Obtenció del coeficient de fotòlisi de la 1,3-dicloroacetona

Tenint en compte les reaccions implicades al procés de fotòlisi, la constant de velocitat per a la reacció de fotòlisi, $J(\text{DCA})$, es pot obtenir a partir de l'Equació 9-8:

$$\text{Equació 9-8: } \ln([\text{DCA}]_0/[\text{DCA}]_t) = (J_{\text{DCA}})t$$

on les concentracions de 1,3-dicloroacetona (DCA) han estat modificades per dilució.

La representació de la variació de concentració de la 1,3-dicloroacetona respecte del temps es mostra en la Figura 9-8.

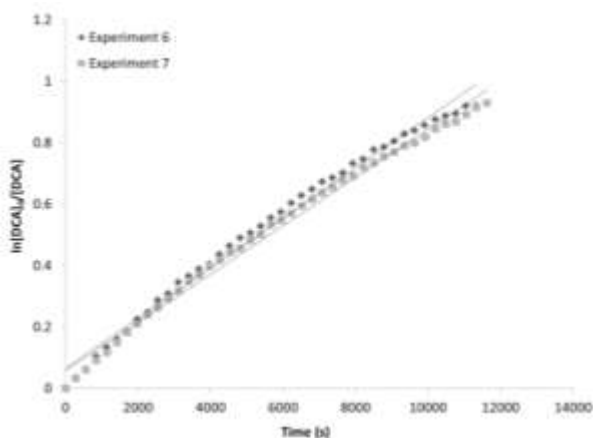


Figura 9-8: Decaïment de la DCA respecte del temps als experiments de fotòlisi.

que havien mesurat i les dades que tenien disponibles de fluxs actínics. Van assumir que el rendiment quàntic de la foto-descomposició per a totes les longituds d'ona era menor que 1 i major de 0.04, deducció feta en base a les dades de fotodescomposició d'acetona. La velocitat de fotòlisis es va calcular que es trobava entre $(0.2-5.6) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ per a un típic dia d'estiu a 40°N , valor que dona un temps de vida respecte de la fotòlisis entre 30 minuts i 12 hores.

El valor experimental obtingut als experiments de fotòlisis duts a terme a les càmeres de simulació EUPHORE, $J(1,3\text{-dichloroacetone}) = (7.7 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($J(\text{NO}_2) = 8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) –Taula 9-5- és coherent amb els valors obtinguts per Voicu et al (2001).

Emprant les *seccions eficaces* d'absorció de Voicu (Voicu, et al. 2001) en la regió entre 270-370nm i els fluxs actínics que s'havien mesurat experimentalment, es van calcular els rendiments quàntics per a les dues reaccions de fotòlisis que s'havien realitzat. A la Taula 9-7 es mostren els valors obtinguts per a J_{max} i Φ .

Taula 9-7: Coeficients teòrics de fotòlisis i rendiments quàntics per a la 1,3-dicloroacetona.

	Experiment 6	Experiment 7
$J_{\text{max}}(\text{DCA}) (\text{s}^{-1})^{\text{a}}$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
Φ^{b}	(0.40 ± 0.13)	(0.37 ± 0.09)

^(a) Els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta.

^(b) Calculats a partir de l'equació 3.15

El resultat obtingut per al rendiment quàntic efectiu, $J_{\text{obs}}(\text{DCA})/J_{\text{max}}=(0.39 \pm 0.11)$, està dintre de l'interval considerat per Voicu (Voicu, et al. 2001).

9.3.4 Obtenció del coeficient de velocitat de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH:

Per a obtenir el valor de la constant de velocitat de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH es va representar la variació de la 1,3-dicloroacetona i la del compost de referència, segons l'Equació 9-10. La gràfica obtinguda es mostra a la Figura 9-10.

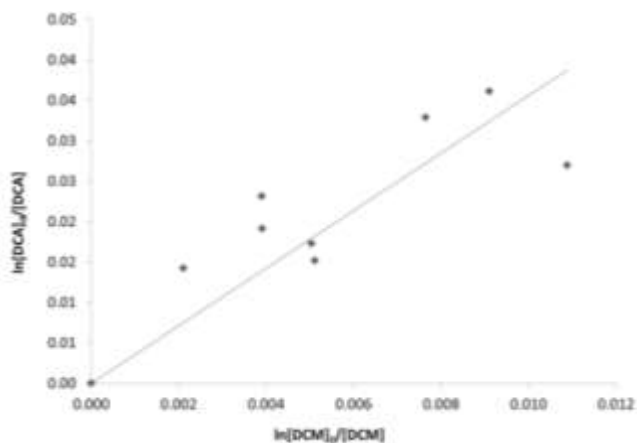


Figura 9-10: Decaïment de la DCA respecte del DCM, a l'experiment 8.

La representació gràfica proporciona valors per a la pendent que es detalla a la Taula 9-6. Tenint en compte el valor de la constant de reacció del DCM amb els radicals OH $k_{\text{OH}}(\text{DCM})=1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson i Arey 2003), s'obté un valor per al coeficient de reacció del lindà amb els radicals OH de $k_{\text{OH}}(\text{DCA})=(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tenint en compte que el valor obtingut era molt semblant al calculat mitjançant el mètode SAR (Kwok i Atkinson 1995) $k_{\text{OH}}(\text{DCA}) = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es va decidir no

repetir l'experiment i donar per correcte el valor obtingut, malgrat no haver-se comprovat la seua reproduïbilitat.

El valor experimental obtingut és molt semblant a l'estimat pel mètode SAR, $k_{\text{OH}}(\text{DCA}) = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Fins ara no hi havia dades experimentals relatives a la reacció de la 1,3-dicloroacetona amb els radicals OH. No obstant això, hi ha determinacions experimentals per als coeficients de velocitat d'algunes cloroacetones amb els radicals OH (Carr, et al. 2003), que es mostren a la Taula 9-8.

Taula 9-8: Constants de velocitat per a la reacció de foto-oxidació dels radicals OH amb algunes cloroacetones, reportades per Carr (Carr, et al. 2003).

	Cloroacetona	1,1-Dicloroacetona
$k_{\text{OH}} (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})^{\text{d}}$	4.2×10^{-12}	3.8×10^{-12}

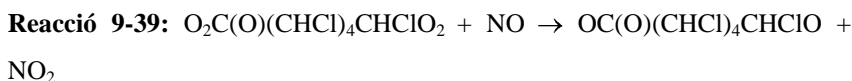
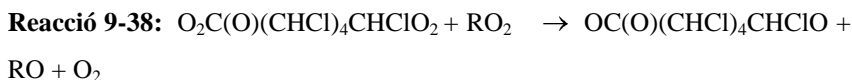
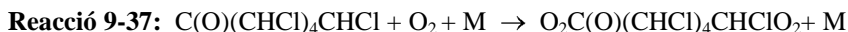
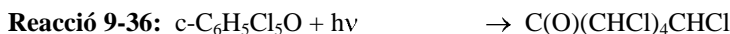
Els valors mostrats a la Taula 9-8 són coherents amb el valor experimental obtingut per a la 1,3-dicloroacetona.

Les dades cinètiques obtingudes per a les reaccions de la 1,3-dicloroacetona amb la llum solar (fotòlisis) i amb els radicals OH suggereixen que la desaparició d'aquest compost de l'atmosfera es produirà, principalment, per fotòlisi més que per reacció amb els radicals OH.

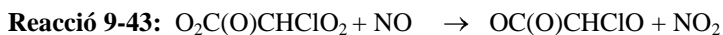
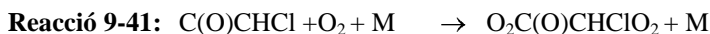
9.3.5 Extrapolació de la reactivitat atmosfèrica de la 1,3-dicloroacetona a la pentaclorociclohexanona

Tenint en compte que la fotòlisis de la 1,3-dicloroacetona suggereix que la reacció transcorre a través del trencament de l'enllaç C-C, en el cas de la pentaclorociclohexanona, principal producte esperat de la fotoxidació del lindà, aquest trencament donarà lloc a una apertura de l'anell formant el di-

radical $C(O)(CHCl)_4CHCl$. En condicions atmosfèriques, aquest radical podrà produir el corresponent di-radical alcoxi després de successives reaccions amb O_2 , NO o RO_2 , on RO_2 representa a qualsevol peroxi radical que hi haja al medi.



El di-radical $CHCl(CHCl)_nC(O)$ genera HCl i CO_2 en una sèrie de reaccions similar a la seqüència entre la Reacció 9-37 i la Reacció 9-40. Al final de tota la seqüència, s'ha format $HC(O)Cl$.



Llavors, assumint que la fotòlisi de la pentaclorociclohexanona en l'atmosfera és un procés tan ràpid com el de la 1,3-dicloroacetona, és molt probable que la eliminació de la pentaclorociclohexanona de l'atmosfera siga un procés ràpid que genere fonamentalment HCl i CO_2 . El $HC(O)Cl$ format durant l'oxidació és d'esperar que siga incorporat a les gotes d'aigua i eliminat de l'atmosfera

per deposició humida en aproximadament 20 dies. Per altra banda, la hidròlisi del HC(O)Cl formarà àcid fòrmic.

9.3.6 Implicacions atmosfèriques

El temps de vida troposfèric del lindà (τ) degut a les reaccions en fase gas, es pot estimar a partir de l'expressió:

Equació 9-11:

$$\tau = 1 / (J(\text{lindane}) + k_{\text{O}_3}(\text{lindane})[\text{O}_3] + k_{\text{OH}}(\text{lindane})[\text{OH}] + k_{\text{NO}_3}(\text{lindane})[\text{NO}_3])$$

On $J(\text{lindà})$, $k_{\text{O}_3}(\text{lindà})$, $k_{\text{OH}}(\text{lindà})$ i $k_{\text{NO}_3}(\text{lindà})$ són les constants de velocitat de fotòlisi, reacció amb l'ozó, amb els radicals OH i els radicals nitrats, respectivament. Els resultats obtinguts en aquesta part del treball indiquen les reaccions de fotòlisi i amb l'ozó són pràcticament menyspreables per al lindà en condicions atmosfèriques. Considerant la constant de reacció amb els radicals OH obtinguda, $k_{\text{OH}}(\text{lindà}) = (6.0 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, proporciona un temps de vida atmosfèric d'uns 20 dies, aproximadament. Com als casos anteriors, s'està considerant que la concentració dels radicals OH durant 12-h de sol és $2 \times 10^6 \text{ molècula cm}^{-3}$ (Prinn, et al. 2001).

Respecte dels radicals NO_3 , no s'ha mesurat experimentalment aquesta constant de velocitat. No obstant, la reactivitat dels composts clorocarbonats amb els radicals NO_3 s'ha mostrat que és extremadament baixa, i la reacció del lindà amb els radicals NO_3 en l'atmosfera s'espera que siga insignificant (Atkinson 1991), (Wayne, et al. 1991).

La baixa reactivitat del lindà suggereix que es tracta d'un compost persistent i que podrà ser transportat a llargues distàncies del punt emissor.

10 PROPACLOR

10.1 Procediment experimental

10.1.1 Materials i instrumentació.

Els experiments es van dur a terme en les càmeres de simulació EUPHORE .

Com als capítols anteriors, la cambra s'ha omplert amb aire sec purificat, la temperatura i la humitat s'han mesurat en continu amb termopars PT-100 i un sistema d'espills de rosada (Waltz TS-2) respectivament. El flux actínic s'ha mesurat amb un radiòmetre de filtre calibrat (DTM300) específic per a la freqüència de fotòlisi del NO₂.

Els reactius i productes s'han seguit al llarg de la reacció amb un espectròmetre infra-roig (FTIR, Nicolet-Magna 550). Els espectres s'han mesurat cada 5 min (280 scans) amb una resolució de 1 cm⁻¹. Els espectres IR complexos s'han analitzat utilitzant un programa d'ajust desenvolupat al CEAM (Ródenas 2008).

També s'ha emprat un GC (Fison 8160) amb una columna DB-624 (J&W Scientific, 0.32 mm i.d., 1.8 µm film) amb detecció per fotoionització en condicions isoterms (120 °C), amb una resolució de 10 min.

L'ozó i els NO_x s'han mesurat emprant monitors (Monitor Labs 9810 i ECO-Physisc CLS 770 amb un convertidor catalític 760 PLC, respectivament) en continu.

Per a mesurar la concentració màssica d'aerosols s'ha emprat el TEOM (Rupert and Patashnick Co. Inc.) amb una velocitat de 1 min.

Els productes formats a la reacció també s'han analitzat, tant en la fase gas com en la particulada, per GC-MS (Trace-DSQ II, Thermo Fisher Scientific)

emprant una columna RTX-5MS (30m, 0.25 mm i.d., 0.25 μm film, de Thermo Fisher Scientific). En aquest cas, la metodologia emprada esta a la bibliografia (Borrás i Tortajada-Genaro 2012). Resumidament, les mostres s'han recollit sobre filtres de 47 mm de fibra de quars, a 40 L min^{-1} durant 1 h. Els filtres s'han extret per ultrasò en 5 mL de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1). L'extracte s'ha derivatitzat amb O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil-)hidroxilamina (PFBHA) i N-metil-N-trimetilsililtrifluoro-acetamida (MSTFA) per a fer reaccionar els grups carbonil i els hidroxicarbonils que puguen estar continguts en els composts presents en l'extracte.

Els composts emprats per a dur a terme els experiments es detallen a la Taula 10-1.

Com als casos anteriors, els composts s'han introduït a la cambra mitjançant un corrent d'aire purificat. Donada la volatilitat del propaclor, per a accelerar la seua introducció dintre de la cambra, s'ha calfat lleugerament el sistema.

Taula 10-1: Reactius emprats als experiments del propaclor.

Compost	Puresa	Proveïdor
Propaclor	99%	Supelco
N,N-diisopropilaniolina	97%	Aldrich
N-metilacetanilida	97%	Aldrich
Toluè	99%	Fluka
1,3,5-Trimetilbenzè	99%	Fluka
Ciclohexà	99%	Fluka
n-Octà	99%	Fluka
2-metil-1,3-butadiè	99%	Aldrich
SF ₆		Abelló-Linde
HONO ^(a)		Generat <i>in situ</i>
Peròxid d'hidrogen	30%	Scharlab
O ₃ ^(b)		Generat <i>in-situ</i>

^(a) Generació d'HONO per addició de NaNO₂ (Fluka) 1.5% en solució aquosa sobre una dissolució de H₂SO₄ al 30% (Scharlab).

^(b) Generació d'O₃ fent passar O₂ a través d'un generador d'ozó.

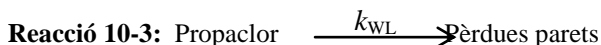
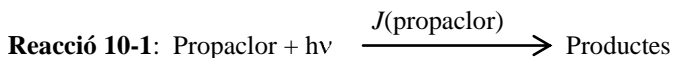
10.2 Resultats

10.2.1 Reaccions estudiades

10.2.1.1 Fotòlisi del propaclor en condicions atmosfèriques.

Tan sols un experiment s'ha dut a terme de cara a determinar la velocitat del propaclor amb la llum solar. Per a evitar qualsevol reacció no desitjada amb els radicals OH que es pogueren generar a la cambra, s'hi ha afegit un excés de ciclohexà. D'aquesta manera, les reaccions que es van a veure implicades al

procés de fotòlisi del propaclor són les pèrdues per la fotòlisi, les pèrdues per adsorció a les parets de la cambra i les pèrdues per dilució.



El coeficient que es mesura tenint en compte tots els processos de pèrdues que es produeixen ve representat per l'Equació 10-1:

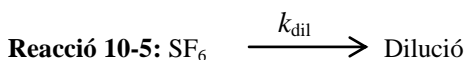
Equació 10-1: $\ln([\text{propachlor}]_0/[\text{propachlor}]_t) = (J_{\text{meas}})t$

On

Reacció 10-4: $J_{\text{meas}} = J(\text{propachlor}) + k_{\text{dil}} + k_{\text{wl}}$

I $[\text{propachlor}]_0$ i $[\text{propachlor}]_t$ representen les concentracions de propaclor a l'inici i a un temps t del propaclor.

Com als casos anteriors, les pèrdues per dilució es quantifiquen amb el seguiment de la variació en la concentració de SF₆,



D'aquesta manera, l'equació que controla la dilució de la cambra és:

Equació 10-2: $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$

On $[\text{SF}_6]_0$ and $[\text{SF}_6]_t$ són les concentracions inicials i a un temps t de reacció del SF₆, respectivament.

Les condicions de l'experiment es detallen a la Taula 10-2.

Taula 10-2: Condicions inicials, concentracions i principals resultats obtinguts a la fotòlisi del propaclor en condicions atmosfèriques.

Experiment 1	
Concentració inicial de	
Propaclor (ppbv)	214.7
Ciclohexà (ppbV)	1000
Temps d'irradiació (h)	~5
k_{dil} (s^{-1}) ^b	$(6.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
k_{WL} (s^{-1}) ^c	$(3.0 \pm 1.8) \times 10^{-5}$
$J_{obs}(\text{propaclor})$ (s^{-1})	$<2.0 \times 10^{-5}$
$J(\text{NO}_2)$ (s^{-1})	$(6.6 \pm 0.7) \times 10^{-3}$

(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 10-2

L'evolució temporal de les concentracions es mostra a la Figura 10-1.

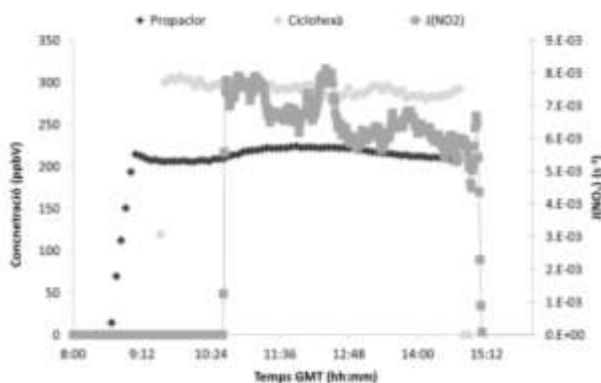
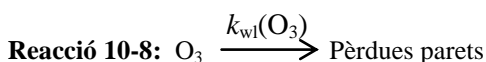
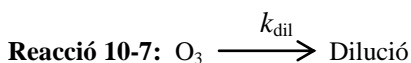


Figura 10-1: Perfil de concentracions per a l'experiment 1, fotòlisi del propaclor.

10.2.1.2 Experiments d'ozonòlisi.

Com als casos anteriors, per a obtenir el coeficient de velocitat per a la reacció del propaclor amb l'ozó es va utilitzar l'aproximació de pseudo-primer ordre; amb un excés conegut de propaclor s'ha seguit la variació en la concentració de l'ozó.

En aquest cas, les reaccions implicades al procés són:



Les condicions inicials de l'experiment es mostren a la Taula 10-3.

Taula 10-3: Condicions inicials i principals resultats obtinguts per a la reacció entre el propaclor i l'ozó.

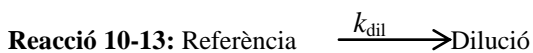
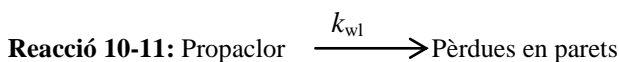
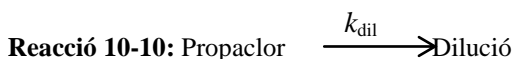
Experiment 2	
Concentració inicial de	
Propaclor (ppbv)	295.7
O ₃ (ppbv)	62.3
Temps de reacció (h)	~5
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(5.4 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
k_{O_3} (propaclor) (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	$< 1.5 \times 10^{-19}$

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 9-3

10.2.1.3 Experiments de foto-oxidació de propaclor amb els radicals OH.

Per a determinar el coeficient de velocitat de la reacció del propaclor amb els radicals OH s'ha emprat, igual que als casos anteriors, el mètode de velocitats relatives (veure 4.4.1). La desaparició del propaclor i del compost de referència pot ser deguda, a més de a la reacció amb els radicals OH, a les pèrdues per dilució de la cambra o, en el cas del propaclor, a l'adsorció del compost a les parets de la cambra. La fotòlisi s'ha considerat un procés poc significatiu i s'ha menyspreat. D'aquesta manera, les reaccions a tenir en compte són:



En aquestes condicions:

$$\begin{aligned} \text{Equació 10-3: } & \ln([\text{propaclor}]_o/[\text{propaclor}]_t) - (k_{\text{dil}} + k_{\text{wall}})t \\ & = (k_{\text{OH}}(\text{propaclor})/k_{\text{OH}}(\text{ref}))((\ln([\text{ref}]_o/[\text{ref}]_t) - k_{\text{dil}})t) \end{aligned}$$

Les condicions inicials dels experiments emprats per a fer als càlculs es mostren a la Taula 10-4. A més a més dels dos experiments exposats, es van realitzar uns als quals s'emprava octà com a compost de referència. No obstant no es mostren resultats dels mateixos perquè es va observar que possiblement algun producte de reacció, interferia en la quantificació del propaclor i els resultats que s'obtenien no eren coherents amb els obtinguts quan s'empraven toluè o 1,3,5-trimetilbenzè com a referències.

Taula 10-4: Condicions inicials i costants obtingudes als experiments del propaclor amb els radicals OH en condicions atmosfèriques.

	Experiment 3	Experiment 4
Concentració inicial de		
Propaclor (ppbv)	209.6	137.9
Referència (ppbv)	20.7	677.6
Compost referència	TMB	TOL
Temps d'irradiació (h)	~2	~4
Font de radicals OH	HONO	HONO
k_{dil} (s ⁻¹) ^b	$(6.2 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	$(1.03 \pm 0.09) \times 10^{-5}$
$K_{propaclor}/k_{ref}$ ^c	(0.22 ± 0.09)	(3.0 ± 0.4)
$k_{OH(ref)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^d	5.67×10^{-11}	5.63×10^{-12}
$k_{OH(propaclor)}$ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^e	$(1.24 \pm 0.11) \times 10^{-11}$	$(1.69 \pm 0.15) \times 10^{-13}$
$J(NO_2)$ (s ⁻¹)	$(7.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(8.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$

^(a) Excepte per a $J(NO_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(NO_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([SF_6]_0/[SF_6]_t) = k_{dil}t$, Equació 10-2

^(c) Calculats a partir

$$\ln([propaclor]_0/[propaclor]_t) = (k_{propaclor}/k_{ref}) \ln([ref]_0/[ref]_t) \quad \text{Equació 10-3}$$

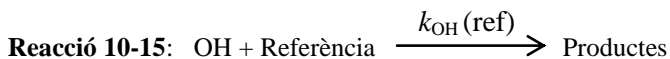
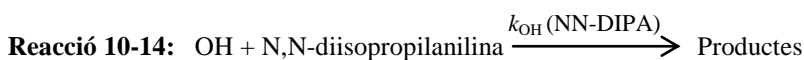
^(d) $k_{OH(ref)}$ obtingudes d'Atkinson i Arey (2003)

^(e) $k_{OH(propaclor)}$ obtingut de $pendent = k_{propaclor}/k_{ref}$

10.2.1.4 Experiment de foto-oxidació de la N,N-diisopropilanilina amb els radicals OH.

Per a determinar experimentalment el valor del coeficient de velocitat de la reacció de la N,N-diisopropilanilina (NN-DIPA) i comparar-ho amb el valor experimental obtingut per al propaclor, es va realitzar un experiment de foto-oxidació les condicions inicials del qual es mostren a la Taula 10-5.

Les reaccions químiques a considerar en aquest cas, a més a més de la dilució de la cambra, k_{dil} i considerant que l'adsorció en les parets de la cambra és menyspreable, són:



Tenint en compte aquestes equacions i la dilució de la cambra, la constant de velocitat es pot obtenir a partir de l'expressió:

Equació 10-4: $\ln([\text{NN-DIPA}]_o/[\text{NN-DIPA}]_t) - k_{dil}t = (k_{\text{OH}}(\text{NN-DIPA})/k_{\text{OH}}(\text{isoprè}))(\ln([\text{isoprè}]_o/[\text{isoprè}]_t) - k_{dil}t)$

Taula 10-5: Condicions inicials i principals resultats per a la reacció entre la N,N-diisopropilanilina i els radicals OH.

Experiment 8	
Concentració inicial de	
N,N-diisopropilanilina (ppbv)	144.2
Isoprè (ppbv)	122
Temps d'irradiació (h)	~2.5
Font de radicals OH	HONO
$k_{dil} \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$K_{\text{NN-DIPA}}/k_{\text{ref}}^c$	(3.7 ± 0.8)
$k_{\text{OH}}(\text{isoprè}) \text{ (cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}^d$	10.0×10^{-11}
$k_{\text{OH}}(\text{NN-DIPA}) \text{ (cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}^e$	$(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-13}$
$J(\text{NO}_2) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$(8.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$

(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}}t$, Equació 10-2

(c) Calculats a partir $\ln([\text{NN-DIPA}]_0/[\text{NN-DIPA}]_t) = (k_{\text{NN-DIPA}}/k_{\text{ref}})\ln([\text{ref}]_0/[\text{ref}]_t)$ Equació 10-3

(d) $k_{\text{OH}}(\text{ref})$ obtinguda Atkinson and Arey (2003)

(e) $k_{\text{OH}}(\text{DCA})$ obtingut de $\text{pendent} = k_{\text{DCA}}/k_{\text{ref}}$

10.2.1.5 Experiment de foto-oxidació de la N-metilacetanilida amb els radicals OH.

Per a determinar la constant de velocitat de la N-metilacetanilida (N-MAC) amb els radicals OH es va dur a terme un experiment de foto-oxidació, emprant com a compost de referència l'octà.

Les reaccions a tenir en compte en aquest cas, a més de la dilució de la cambra (donant per menyspreable les pèrdues en paret, encara que es comprovaran abans d'obrir la cambra a la llum solar) són:



Segons aquestes equacions, la determinació de la constant es pot obtenir a partir de l'expressió:

$$\begin{aligned} \text{Equació 10-5: } & \ln([\text{N-MAC}]_0/[\text{N-MAC}]_t) - k_{\text{dil}}t = \\ & = (k_{\text{OH}}(\text{N-MAC})/k_{\text{OH}}(\text{OCT}))(\ln([\text{OCT}]_0/[\text{OCT}]_t) - k_{\text{dil}}t) \end{aligned}$$

L'evolució temporal de les concentracions, tant de la N-metilacetanilida com de l'octà es mostren a la Figura 10-2.

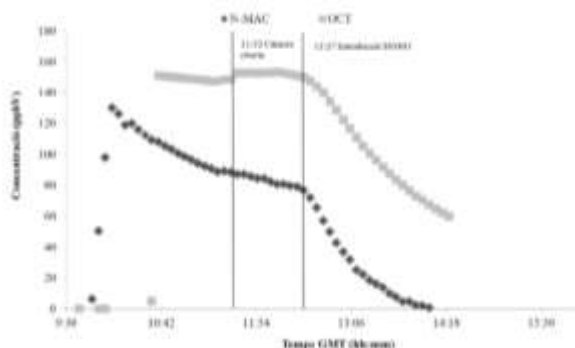


Figura 10-2: Evolució de les concentracions en la reacció N-MAC+OH.

Les concentracions inicials emprades a l'experiment i les condicions generals es mostren a la Taula 10-6.

Taula 10-6: Condicions inicials i principals resultats per a l'experiment de foto-oxidació de la N-metilacetanilida amb els radicals OH.

Experiment 9	
Concentració inicial de N-metilacetanilida (ppbv)	126.2
Octà (ppbv)	152.6
Temps d'irradiació (h)	~2.5
Font de radicals OH	HONO
$k_{\text{dH}} \text{ (s}^{-1}\text{)}^{\text{b}}$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$K_{\text{N-MAC}}/k_{\text{OCT}}^{\text{c}}$	(3.3 ± 0.3)
$k_{\text{OH(OCT)}} \text{ (cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}^{\text{d}}$	8.11×10^{-12}
$k_{\text{OH(N-MAC)}} \text{ (cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}^{\text{e}}$	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-11}$

^(a) Excepte per a $J(\text{NO}_2)$, els errors mostrats són dues vegades la desviació estàndard obtinguda a partir de les anàlisis per mínims quadrats, incloent la

incertesa en la calibració i el factor de resposta. En el cas de $J(\text{NO}_2)$, l'error estimat és del 10%.

^(b) Calculats a partir de $\ln([\text{SF}_6]_0/[\text{SF}_6]_t) = k_{\text{dil}t}$, Equació 10-2

^(c) Calculats a partir $\ln([N\text{-MAC}]_0/[N\text{-MAC}]_t) = (k_{N\text{-MAC}}/k_{\text{ref}})\ln([OCT]_0/[OCT]_t)$
Equació 10-5

^(d) $k_{\text{OH}}(\text{OCT})$ obtingud (Atkinson i Arey 2003)

^(e) $k_{\text{OH}}(\text{N-MAC})$ obtingut de $\text{pendent} = k_{N\text{-MAC}}/k_{\text{ref}}$

10.3 Discussió

10.3.1 Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció de fotòlisi del propaclor.

Com es pot vore en la Figura 10-1, durant les quasi 5 hores durant les quals la cambra ha estat oberta, no s'ha observat cap decaïment en la concentració del propaclor (la figura està corregida per dilució i pèrdues en parets). Tenint en compte la dilució de la cambra i les pèrdues en parets, tan sols es pot obtenir una estimació del valor límit superior per a la constant de fotòlisi del propaclor en fase gas, de $J(\text{propaclor}) < 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $300 \pm 5 \text{ K}$.

10.3.2 Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció d'ozonòlisi del propaclor.

La constant de velocitat del propaclor quan reacciona amb l'ozó es pot determinar mitjançant l'Equació 10-6:

Equació 10-6: $-d[\text{O}_3]/dt = k_{\text{O}_3}(\text{propaclor})[\text{propaclor}][\text{O}_3]$

Donat que l'experiment s'ha dut a terme en condicions de pseudo-primer ordre, amb un excés de propaclor ($[\text{propaclor}]_0/[\text{O}_3]_0 \approx 6$) llavors:

Equació 10-7: $-d[\text{O}_3]/dt = k_{\text{O}_3}(\text{propaclor})[\text{O}_3]$

Amb:

Equació 10-8: $k_{\text{O}_3}(\text{propaclor}) = k_{\text{O}_3}(\text{propaclor})[\text{propaclor}]_0$

El descens en la concentració d'ozó és, després d'unes 5 hores de reacció, inferior al 2%. Per aquesta raó només es pot obtenir una estimació superior per al coeficient de velocitat del propaclor quan reacciona amb l'ozó, $k_{\text{O}_3}(\text{propaclor}) < 1.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

L'evolució temporal de les concentracions es pot veure a la

Figura 10-3 corregides per pèrdues en parets i per dilució.

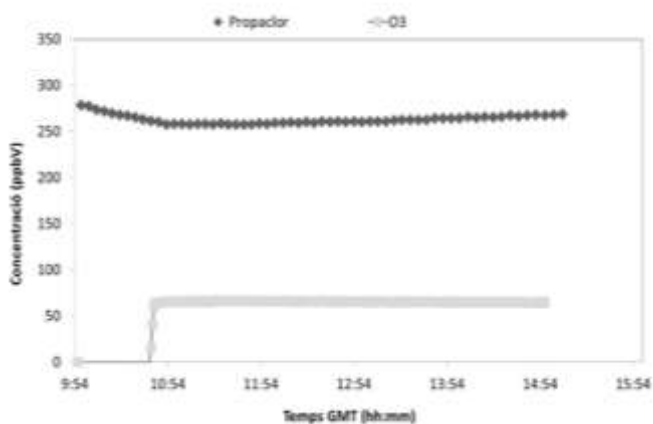


Figura 10-3: Perfil de concentracions envers del temps del propaclor i l'ozó durant l'experiment 2.

La representació del decaïment d'ozó envers el temps es mostra en la Figura 10-4.

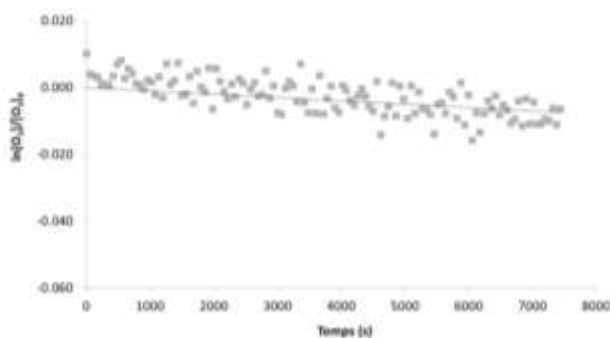


Figura 10-4: Decaïment d'ozó en funció del temps, segons l'Equació 10-7 .

10.3.3 Obtenció del coeficient de velocitat de la reacció de fotooxidació del propaclor amb els radicals OH.

Per a determinar la constant de velocitat de la reacció del propaclor amb els radicals OH s'ha partit de la hipòtesi que la fotòlisi és un procés minoritari. No obstant, tenint en compte que abans d'introduir els radicals OH a la cambra es va deixar un temps en obert, les correccions per dilució i pèrdues en parets també han inclòs la petita participació que pogués tenir la fotòlisi a la reacció.

A la Figura 10-5 es mostren els gràfics de les concentracions en funció del temps en ambdós experiments. Per a fer les correccions per dilució, després d'introduir el compost, es deixava la cambra tancada durant uns 30 min. Un cop oberta la cambra, es deixava uns altres 30 min sense afegir la font de radicals OH –HONO en els dos casos- per a que s'estabilitzara la concentració del compost.

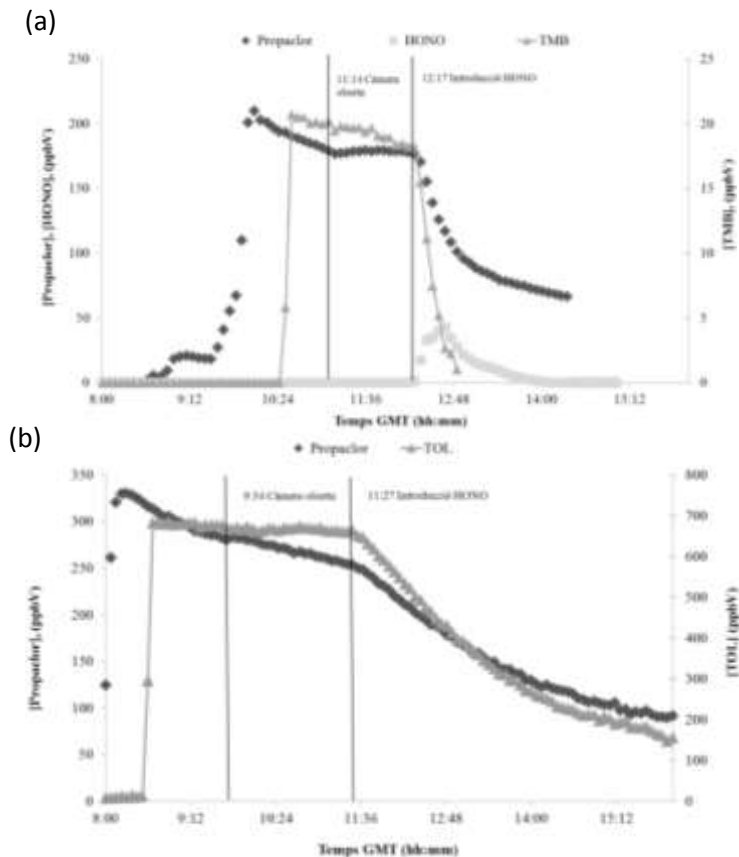


Figura 10-5: (a) Evolució temporal de les concentracions, a l'experiment 3. (b) Evolució temporal de les concentracions a l'experiment 4.

Tenint en compte el mètode relatiu, la representació de l'Equació 10-3 proporciona rectes de la pendent de les quals es dedueix el valor de la constant de velocitat. La representació gràfica dels decaïments de les concentracions del propaclor i els composts de referència es mostren a la Figura 10-6.

Els valors de les pendents obtingudes es mostren a la Taula 10-4, amb valors de $k_{OH}(\text{propaclor})/k_{OH}(\text{TMB}) = 0.218 \pm 0.020$ i $k_{OH}(\text{propaclor})/k_{OH}(\text{TOL}) = 3.01 \pm 0.21$. Aquestes pendents donen un valor mig per a la constant de

velocitat de la reacció del propaclor amb els radicals OH de $k_{\text{OH}}(\text{propaclor})=(1.5\pm 0.3)\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $300\pm 5 \text{ K}$.

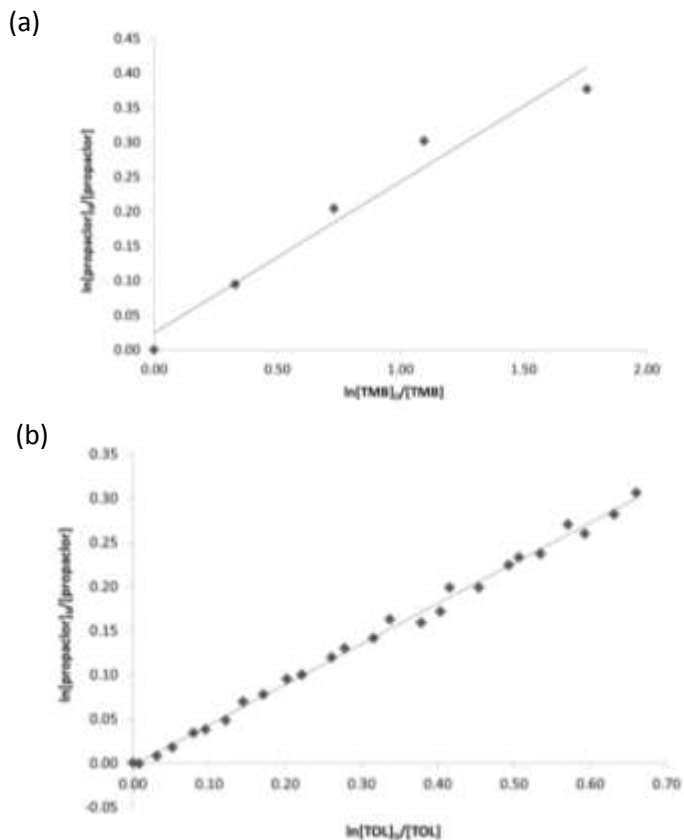


Figura 10-6: Decaïment del propaclor respecte dels composts de referència als experiments de foto-oxidació. (a) Experiment 3, (b) Experiment 4.

10.3.4 Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció entre la N,N-diisopropilanilina i els radicals OH.

Amb l'objectiu d'obtenir informació addicional, s'ha determinat experimentalment el valor de la constant de velocitat dels radicals OH amb la

N,N-diisopropilamina (NN-DIPA), compost que presenta similituds estructurals amb el propaclor.

La representació gràfica de l'Equació 10-4, representant $\ln[\text{NN-DIPA}]_0/[\text{NN-DIPA}]$ vs $\ln[\text{isoprè}]_0/[\text{isoprè}]$, es pot veure a la Figura 10-7.

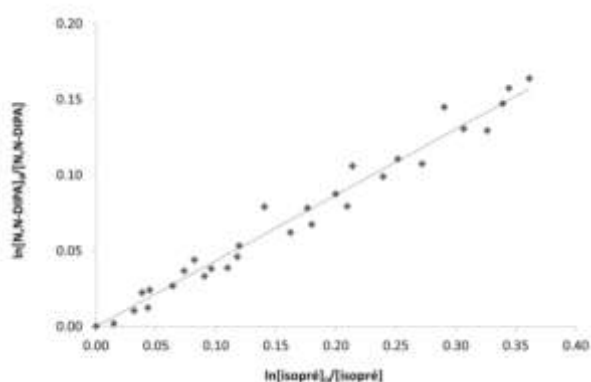


Figura 10-7: Decaïment de la N,N-diisopropilamina i l'isoprè.

La pendent de la recta obtinguda, $k_{\text{OH}}(\text{NN-DIPA})/k_{\text{OH}}(\text{isoprè}) = (0.44 \pm 0.05)$, proporciona el valor de la constant de velocitat per a la reacció entre la N,N-diisopropilamina i l'isoprè com a compost de referència. Tenint en compte que $k_{\text{OH}}(\text{isoprene}) = 10.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson and Arey 2003) es pot estimar el valor del coeficient de velocitat de la N,N-diisopropilamina amb els radicals OH, que resulta ser de $k_{\text{OH}}(\text{N,N-dissopropylamine}) = (4.4 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (els errors considerats han estat els derivats de les mesures experimentals, i no s'ha considerat error en el valor de la referència).

10.3.5 Obtenció del coeficient de velocitat per a la reacció entre la N-metilacetanilida i els radicals OH.

En el cas de la N-metilacetanilida (N-MAC), la representació del decaïment temporal del reactiu front al compost de referència segons l'Equació 10-5, es mostra a la Figura 10-8

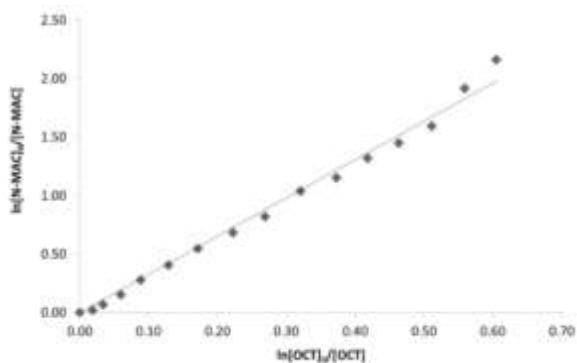


Figura 10-8: Decaïment de la N-metilacetanilida i octà (com a compost de referència).

La pendent obtinguda d'aquesta representació, $k_{OH}(N-MAC)/k_{OH}(OCT) = (3.3 \pm 0.3)$ permet deduir el valor de la constant de velocitat per a la reacció amb els radicals OH, considerant que $k_{OH}(OCT) = 8.11 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson i Arey 2003). El valor obtingut és $k_{OH}(N\text{-methylacetanilide}) = (2.7 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

10.3.6 Estudi dels productes de la reacció de foto-oxidació del propaclor amb els radicals OH.

Amb l'objectiu de determinar els productes que es formen a la reacció de foto-oxidació dels radicals OH amb el propaclor en condicions atmosfèriques, es va realitzar un experiment específic.

Es van introduir 201 ppbv de propaclor, es van deixar en la foscor aproximadament 50 min., es va obrir la cambra i es va deixar que reaccionés durant 45 min. Després es van afegir 100 ppbv de HONO com a font de radicals OH i es va deixar reaccionar la mescla, exposada a la llum, durant 2.5 h aproximadament. Malgrat que es van observar gran quantitat de productes i que els seus espectres d'IR suggerien que es tractava de composts dicarbonílics insaturats, no va ser possible identificar-los. Aquest tipus de composts polimeritzen ràpidament per a formar oligòmers que contenen grups carbonils amb pesos moleculars entre 280-500. No obstant, tenint en compte aquesta informació, es podria suggerir que el principal mecanisme de reacció fóra l'addició del radical OH a l'anell aromàtic, més que l'abstracció d'un àtom d'hidrogen. El destí principal del radical adducte que es forma per l'addició a l'anell aromàtic és, probablement, l'apertura de l'anell per a produir composts dicarbonílics insaturats, com els mencionats per a la reacció dels radicals OH amb altres composts aromàtics substituïts (Calvert, et al. 2002).

10.3.7 Discussió i mecanisme de reacció

10.3.7.1 Experiment de fotòlisi

Al cas del propaclor, tan sols s'ha pogut estimar un valor límit per a la velocitat de fotòlisi.

L'espectre d'absorció UV del propaclor no està referenciat en la bibliografia, malgrat això s'ha vist que quan una solució aquosa de propaclor es exposada a la llum solar durant uns 30 dies, la fotòlisi que s'observa és mínima. Tenint en compte aquesta consideració, es pot extrapolar aquest comportament i s'obté una estimació per al temps de vida per a la reacció de fotòlisi d'uns 200 dies (T. Roberts, D. H. Hutson, et al. 1998).

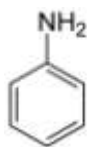
La N-metilacetanilida, compost semblant estructuralment al propaclor, presenta un màxim d'absorció UV al voltant de 235 nm, amb una absorció menyspreable en la regió de la radiació solar (NIST 2008).

10.3.7.2 Experiment d'ozonòlisi

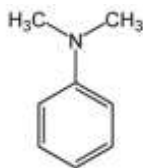
La constant de velocitat per a la reacció d'ozonòlisi del propaclor no ha estat referenciada encara, no obstant sí s'han referenciat els coeficients de velocitat per a les reaccions amb l'ozó de l'anilina i la N,N-dimetilanilina (Atkinson et al 1987). Els valors d'aquestes constants es mostren a la Taula 10-7.

Taula 10-7: Coeficients de velocitat per a la reacció amb l'O₃ de l'anilina i la N,N-dimetilanilina (Atkinson, Tuazon, et al. 1987).

	Anilina	N,N-dimetilanilina
k_{O_3} (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) ^d	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-18}$	$(9.1 \pm 1.0) \times 10^{-18}$



Anilina



N,N-dimetilanilina

Figura 10-9: Estructura química de l'anilina i la N,N-dimetilanilina.

La variació temporal de les concentracions dels composts d'interès, N,N-diisopropilanilina i isoprè, es mostren a la Figura 10-10.

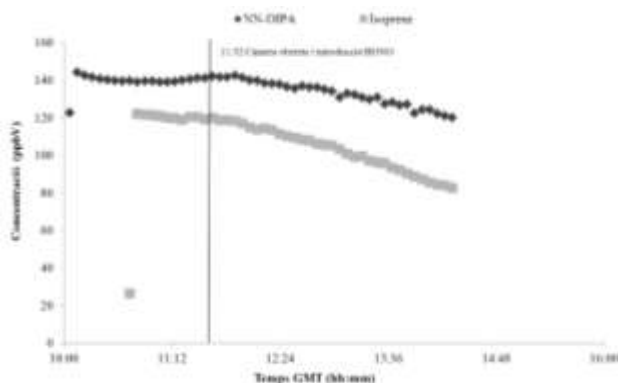


Figura 10-10: Variació de les concentracions de N,N-diisopropilanilina i isoprè (compost de referència), a l'experiment.

L'estructura química de la N,N-diisopropilanilina (NN-DIPA), presenta similituds, amb el propaclor, raó per la qual és d'esperar que la reactivitat envers l'ozó també siga semblant. Entre els productes obtinguts en la reacció de l'ozó amb l'anilina i la N,N-dimetilanilina destaquen el nitrobenzè i la N-metilformanilida respectivament, suggerint-se que la reacció es produeix –al menys en part– mitjançant la formació inicial d'un complex d'addició que implica a la molècula electrofílica d'ozó i el parell d'electrons solitaris de l'àtom de nitrogen que tenen les amines (Atkinson, Tuazon, et al. 1987). D'aquesta manera, la presència del grup electrodonant $-C(O)CH_2Cl$ enllaçat a l'àtom de nitrogen en el propaclor podria explicar la relativament baixa reactivitat d'aquest envers l'ozó si es compara amb la de la N,N-dimetilanilina, per posar un exemple.

10.3.7.3 Reaccions de foto-oxidació

Són poques les dades experimentals disponibles per a la reacció d'amines (Atkinson et al 1977), (Atkinson 1978), (Atkinson et al 1987), , (Carl i Crowley 1998) i amides (Koch et al 1997), (Solignac, et al. 2005), (Barnes, et al. 2010) amb els radicals OH.

En general, les constants de velocitat per a la reacció dels radicals OH amb les amines substituïdes al grup alquil (R_3N) i les amides ($R_2NC(O)R$) –on R és un grup alquil o un àtom d'hidrogen- tenen un valor que és quasi el doble que la constant de velocitat del seu corresponent anàleg alcà. Els productes de les reaccions del radicals OH amb amines i amides semblen indicar que les reaccions es desenvolupen mitjançant un procés general d'abstracció d'hidrogen. S'ha suggerit que l'augment de la reactivitat d'aminas i amides comparada amb la dels alcans, es deguda a la formació inicial d'un complex d'addició entre el radical OH i l'àtom d'hidrogen en eixos composts. Tot seguir es produeix una abstracció de l'àtom d'hidrogen (Carl i Crowley 1998), (Barnes, et al. 2010). Aquestes reaccions impliquen una abstracció de l'àtom d'hidrogen dels grups $-NH_2$, $>NH_3$ o $-R$, $-C(O)R$. Les evidències disponibles suggereixen que l'abstracció del grup $-NR_2$ en una amida, domina sobre la reacció al grup $-C(O)R$ (Barnes, et al. 2010). Com era d'esperar, el grup carbonil electró-acceptor que te l'amida duu a una disminució en la constant de velocitat comparada amb la corresponent per a l'amina, per exemple: $k_{OH}(N,N\text{-dimethylacetamide})=1.9\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Solignac, et al. 2005) i $k_{OH}(\text{trimethylamine})=3.6\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Carl i Crowley 1998). Les reaccions dels radicals OH amb les amines aromàtiques anilina i N,N-dimetilanilina mostren que aquests composts són molt reactius, amb constants de velocitat molt properes al nombre de col·lisió, veure Taula 10-8. Els coeficients de velocitat són prou superiors als que tenen altres composts aromàtics com el benzè o el toluè (veure Taula 10-8).

Taula 10-8: Coeficients de velocitat per a la reacció amb els radicals OH d'alguns composts aromàtics.

	Anilina ^(a)	N,N-dimetilanilina ^(a)	Benzè ^(b)	Toluè ^(b)
$k_{OH} (\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})$	1.2×10^{10}	1.5×10^{-10}	1.3×10^{12}	6.2×10^{12}

^(a): Referències obtingudes d' (Atkinson, Tuazon, et al. 1987)

^(b): Referències obtingudes d' (Atkinson i Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds 2003)

Atkinson i col·laboradors (Atkinson et al 1987) proposaren que les reaccions dels radicals OH amb les amines aromàtiques implicava o bé una abstracció d'un àtom d'hidrogen dels grups $-NH_2$ i $-NR_2$ o bé una addició a l'anell aromàtic. Qualsevol de les dues opcions sembla transcórrer mitjançant una addició del radical OH a l'àtom de nitrogen.

La constant de velocitat obtinguda en el present treball per a la N,N-diisopropilanilina, $k_{OH}(N,N\text{-dissopropilanilina}) = (4.4 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, és aproximadament, tres vegades menor que el de la N,N-dimetilanilina, determinat per Atkinson (Atkinson et al 1987), $k_{OH}(N,N\text{-dimetilanilina}) = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tot sembla indicar que l'addició inicial del radical OH a l'àtom de nitrogen es veu estericament impedit per la presència dels voluminosos grups isopropil. La reacció de la N-metilacetanilida amb els radicals OH, $k_{OH}(N\text{-methylacetanilide}) = (2.7 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ s'ha vist que és considerablement més lenta que la reacció de la N,N-dimetilanilina amb els radicals OH (veure Taula 10-8). Com ja s'ha comentat prèviament, la reducció en la reactivitat que s'observa pot considerar-se com una conseqüència de l'efecte electró-acceptor degut al grup carbonil que hi ha a l'amida. El valor calculat per a la reacció del propaclor amb els radicals OH, $k_{OH}(\text{propachlor}) = (1.5 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$, és, com era d'esperar, menor que la constant per a la corresponent reacció amb la N-metilacetanilida, ja que el propaclor té un grup fortament electró-acceptor, $-C(O)CH_2Cl$ i un voluminós grup isopropil.

La reacció dels radicals OH amb el propaclor podria produir-se a través d'una abstracció de l'hidrogen terciari del grup isopropil així com per addició a l'anell aromàtic. Si tenim en compte les dades bibliogràfiques, la constant de velocitat per a la reacció dels radicals OH amb el compost $CH_2ClC(O)CH_3$,

$k_{OH}(CH_2ClC(O)CH_3)=4.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Carr, et al. 2003), i aquella calculada amb el mètode SAR (Kwok i Atkinson 1995), l'abstracció del grup $-C(O)CH_2Cl$ group $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. D'acord amb aquest plantejament, un possible mecanisme de reacció per al propaclor podria ser el mostrat a la Figura 10-11.

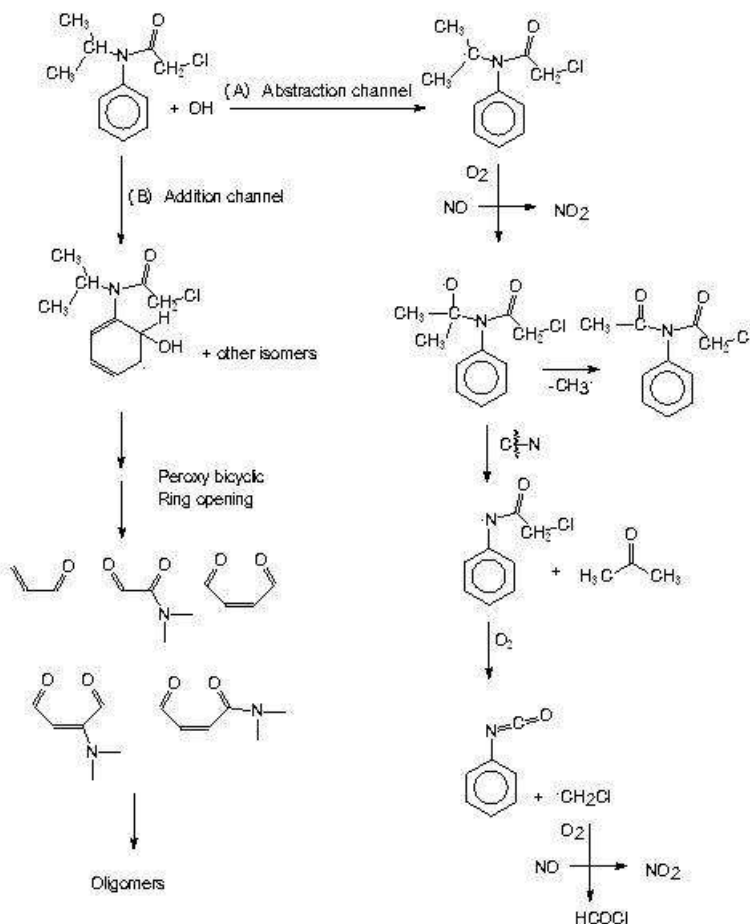


Figura 10-11: Mecanisme de reacció proposat per a la reacció dels radicals OH amb el propaclor.

Aquest estudi mecanístic no és conclouent, possiblement en estudis futurs es puguin identificar més clarament alguns dels productes de la reacció. No obstant, les dades disponibles suggereixen que els principals productes de la reacció provenen de l'apertura de l'anell aromàtic. Els productes serien principalment, composts dicarbonílics insaturats que podrien polimeritzar per a formar oligòmers. És possible que aquests composts puguin tenir una pressió de vapor baixa i formar aerosols. Els composts dicarbonílics insaturats patirien, posteriorment, reaccions de foto-oxidació amb els radicals OH, els radicals NO₃ i reaccions de fotòlisi relativament ràpides que produirien composts oxigenats de baix pes molecular.

10.3.8 Implicacions Atmosfèriques

Amb les dades cinètiques obtingudes dels experiments realitzats amb el propaclor en condicions quasi-atmosfèriques, es pot estimar el seu temps de vida troposfèric. Considerant l'Equació 10-9, per al cas del propaclor:

Equació 10-9:

$$\tau = 1 / (J(\text{propaclor}) + k_{\text{O}_3}(\text{propaclor})[\text{O}_3] + k_{\text{OH}}(\text{propaclor})[\text{OH}] + k_{\text{NO}_3}(\text{propaclor})[\text{NO}_3])$$

On $J(\text{propaclor})$, $k_{\text{O}_3}(\text{propaclor})$, $k_{\text{OH}}(\text{propaclor})$ and $k_{\text{NO}_3}(\text{propaclor})$ són les constants de velocitat del propaclor per a les reaccions de fotòlisi, ozonòlisi, reacció amb els radicals OH i reacció amb els radicals NO₃, respectivament. Tenint en compte l'Equació 4-18, adaptada al cas del propaclor:

Equació 10-10: $\tau = 1/k_X [X]$

On X és cada un dels processos o reaccions amb els quals el propaclor pot desaparèixer de l'atmosfera. És a dir, fotòlisi, reacció amb els radicals OH, amb l'ozó i amb els radicals NO₃.

Amb els valors obtinguts al present treball i les concentracions mitjanes del reactiu implicat a cada procés, es poden estimar els temps de vida respecte del mencionat procés, que es mostren a la Taula 10-9.

Taula 10-9: Resum dels coeficients de velocitat per al propaclor i els temps de vida respecte de les pèrdues per reacció amb la llum (fotòlisi), amb els radicals OH i amb l'ozò en condicions atmosfèriques.

X	$k_X(\text{cm}^3 \text{molecul}\cdot\text{la}^{-1} \text{s}^{-1})/J (\text{s}^{-1})$	[X] (molecul·la cm ⁻³)	τ_X
Fotòlisi (J)	$< 2 \times 10^{-5}$		>15 h
Radicals OH ^(a) (k_{OH})	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	2×10^6	>100 dies
O ₃ ^(b) (k_{O_3})	$< 1.5 \times 10^{-19}$	7×10^{11}	~9 h

^(a): [OH] promig en 12 h (Prinn, et al. 2001)

^(b): [O₃] promig en 24 h (Logan 1985)

No s'han realitzat experiments per a mesurar la velocitat de reacció del propaclor amb els radicals NO₃; no obstant, la reactivitat del composts aromàtics amb el NO₃ s'ha mostrat que és baixa, amb una abstracció de l'àtom d'hidrogen des dels grups substituents dominant sobre l'addició al sistema de l'anell aromàtic (Atkinson 1991), (Wayne, et al. 1991). D'acord amb els valors obtinguts a la bibliografia que es mostren a la Taula 10-10.

El valor de la constant de velocitat per al compost aromàtic altament reactiu TMB respecte dels radicals NO₃ és considerablement inferior al coeficient anàleg per a la reacció amb els radicals OH, com es mostra a la Taula 10-10, columna del TMB. En el cas de la N,N-dimetilacetamida, la reactivitat envers els radicals NO₃ és molt més baixa que envers els radicals OH, com s'observa al valors mostrats a la Taula 10-10 a la columna corresponent al mencionat compost.

Taula 10-10: Coeficients de velocitat per a un grup de composts seleccionats, obtinguts de la bibliografia, respecte del NO₃ i els radicals OH.

	1,3,5-Trimetilbenzè		N,N-dimetilacetamida	
k_{NO_3} (cm ³ molec·la ⁻¹ s ⁻¹)	1.4×10 ⁻¹²	(a)	4.9×10 ⁻¹⁴	(c)
k_{OH} (cm ³ molec·la ⁻¹ s ⁻¹)	5.67×10 ⁻¹¹	(b)	1.9×10 ⁻¹¹	(d)

(a): (Atkinson 1991), (Wayne, et al. 1991)

(b): (Atkinson i Arey 2003)

(c): (El Dib i Chakir 2007)

(d): (Solignac, et al. 2005)

Si s'assumeix que la reacció del propaclor amb els radicals NO₃ implica, majoritàriament, una abstracció d' àtoms d'hidrogen del grup isopropil, el coeficient de velocitat per a aquesta reacció és de suposar que serà, aproximadament, tres ordres de magnitud inferior al coeficient de velocitat corresponent a la reacció del propaclor amb els radicals OH. D'aquesta manera, els temps de vida atmosfèric estimat per al propaclor respecte de la reacció amb els radicals NO₃ deuria estar al voltant d'uns pocs dies, considerant una concentració nocturna mitjana de radicals NO₃, [NO₃]= 5×10⁸ molec·la cm⁻³ (Atkinson 1991), (Wayne, et al. 1991).

Concloent, es pot dir que, segons les dades disponibles, la degradació atmosfèrica del propaclor s'iniciarà majoritàriament gràcies a la reacció amb els radicals OH. La constant de velocitat determinada experimentalment per a aquesta reacció, proporciona una estimació del temps de vida atmosfèric per al propaclor d'unes 10 h, amb la qual cosa, el propaclor serà oxidat relativament prop del lloc d'emissió. Respecte al paper dels radicals NO₃ en la química

atmosfèrica del propaclor, és possible que en condicions nocturnes, tinga una relativa significació.

11 MESURES DE PLAGUICIDES EN L'AIRE DE LA COMUNITAT VALENCIANA.

A més a més dels estudis realitzats per a obtenir informació cinètica i mecanística de les reaccions atmosfèriques d'alguns plaguicides, també s'han dut a terme treballs de camp amb l'objectiu d'avaluar la presència de plaguicides a l'aire ambient de la Comunitat Valenciana. Aquest capítol s'ha plantejat tan sols com una mostra de les investigacions i estudis que es duen a terme al grup de treball EIPHORE i que estan directament relacionats amb els plaguicides. Per aquesta raó, les descripcions detallades de les metodologies analítiques no es va a mostrar, donat que no són l'objectiu d'aquesta tesi.

11.1.1 Elecció dels punts de mostreig.

La regió que es va escollir per a l'estudi fou la Comunitat Valenciana, que ocupa un area de 23255 km² al sud-est de l'estat Espanyol. És una zona que dedica, aproximadament, el 30% del seu territori a l'agricultura. Dintre d'aquest 30% d'ús agrícola, els principals cultius i els seus percentatges de dedicació es mostren a la Taula 11-1. Durant els anys 2008 i 2009 la Comunitat Valenciana va ésser la tercera consumidora de productes fitosanitaris de l'estat Espanyol amb 20.2 kg ha⁻¹ (Ambiente 2009).

Taula 11-1: Percentatges d'ús dels terrenys agrícoles a la Comunitat Valenciana en 2009 (Conselleria d'Agricultura, 2009).

Ús agrícola	% utilització
Cítrics	31
Hortalisses	4
Vinyes	14
Oliverals	16
Cereals	7

Els criteris per a la selecció dels punts de mostreig es mostren a continuació:

(a) A les dues primeres campanyes de mesura de plaguicides en aire, els punts de mostreig es van escollir a les províncies de Castelló i València, en localitzacions on el CEAM tenia disponibilitat de dades meteorològiques, deixant una d'elles com a blanc (Morella), una altra dintre d'una granja de cultiu ecològic envoltada de cultius cítrics standard (Benifaió), una tercera majoritàriament de cultiu cítric (Benicarló) i la quarta de cultiu de secà (Villar del Arzobispo). La seua situació al mapa es pot veure a la Figura 11-1 i les principals característiques i coordenades a la Taula 11-2.



Figura 11-1: Situació dels punts de mostreig seleccionats (font: Google earth, 2011).

Taula 11-2: Localitzacions amb les corresponents coordenades i principals característiques agrícoles.

Localització	Coordenades	Característiques
Villar del Arzobispo (V)	39°43'7.34"N 0°49'42.77" O	Punt envoltat de conreus de secà, sense àrees de agricultura intensiva properes.
Benifaió (BF)	39°16'36.86"N 0°24'46.09" O	Punt envoltat de cultius de cítrics, i en menor mesura, d'hortalisses. Situat dintre d'una granja ecològica.
Benicarló (BC)	40°24'54.29"N 0°24'33.19" E	Punt envoltat de camps d'hortalisses, fruiters i cultius intensius de cítrics.
Morella (M)	40°8'54.294"N 0°15'33.19" O	Punt situat a l'alt d'una muntanya, només amb alguns cultius de secà prop. Es pren com a blanc.

La localització de Morella es considera un blanc ja que el cultiu intensiu més proper es troba a uns 5 km del punt de mostreig, que està situat al pic d'una muntanya.

Els principals cultius de cada una de les zones on es va mostrejar es mostren a la Taula 11-3 (dades de la (GVA 2007).

Taula 11-3: Principals cultius i àrees cultivades a les localitzacions escollides per a mostrejar els plaguicides.

	BENICARLÓ (BC)		BENIFAIÓ (BF)		MORELLA (M)		VILLAR DEL ARZOBISPO (V)	
	Ha cultivades	%	Ha cultivades	%	Ha cultivades	%	Ha cultivades	%
cereals	116	0.27%	117	0.27%	1867	63.57%	2197	9.84%
tuberculs	118	0.28%	40	0.09%	82	2.79%	23	0.10%
hortalisses	2149	5.06%	852	1.98%	61	2.08%	106	0.47%
altres cultius herbacis	15	0.04%	138	0.32%	528	17.98%	308	1.38%
cítrics	9766	22.98%	29975	69.58%	0	0.00%	2558	11.45%
arbres fruiters	9286	21.85%	6798	15.78%	328	11.17%	8100	36.27%
vinyes	271	0.64%	1916	4.45%	71	2.42%	3478	15.57%
oliveres	18539	43.62%	1014	2.35%	0	0.00%	3534	15.82%
altres cultius de secà	2237	5.26%	2228	5.17%	0	0.00%	2030	9.09%
Àrea total cultivada (Ha)	42497		43078		2937		22334	

11.1.2 Recollida de mostres

Les mostres de la fase gasosa, es van recollir utilitzant un mostrejador automàtic desenvolupat al CEAM, amb cartutxos comercials. Durant el primer any es van emprar cartutxos XAD-2 (Supelco) que es mostrejaven durant 4 h en tres períodes programats amb el sistema d'adquisició de dades. El segon any, a la vista dels resultats obtinguts, es van emprar cartutxos XAD-4 que es mostrejaven durant 24 h. El esquema del mostrejador automàtic es mostra a la Figura 11-3.

El sistema està format per una bomba de buit que aspira l'aire de mostreig amb un cabdal superior als 10 L min^{-1} . En connexió a aquesta bomba es troben tres línies de tefló, de 6 mm de diàmetre intern amb un controlador de flux màssic cada una de 6 L min^{-1} . Cada una d'aquestes línies de mostreig va a una connexió bifurcada amb dos orificis crítics d'un i/o dos L min^{-1} (en funció del cartutx que es vaja a emprar per al mostreig) per a restringir el cabdal d'aire que finalment arribarà als cartutxos. D'aquesta manera, també, s'asegura que el flux d'aire que arriba als cartutxos siga constant durant el període de mostreig. En cada una de les línies de mostreig hi ha un conjunt de cinc electrovàlvules que donen pas a l'aire als diferents períodes de mostreig establerts prèviament programant un sistema d'adquisició de dades. Les distintes matrius sòlides de mostreig es connecten per triplicat a l'extrem superior del tub de tefló que es connecta a continuació de cada un dels orificis crítics. Per altre costat, hi ha instal·lat un sistema de control de vàlvules i adquisició de dades integrat en el muntatge, en el qual es registra el període de temps en el que cada una de les electrovàlvules es manté oberta. D'aquesta manera es coneix exactament el volum d'aire que ha passat per cada una de les matrius sòlides o cartutxos, valor necessari per a les quantificacions posteriors.

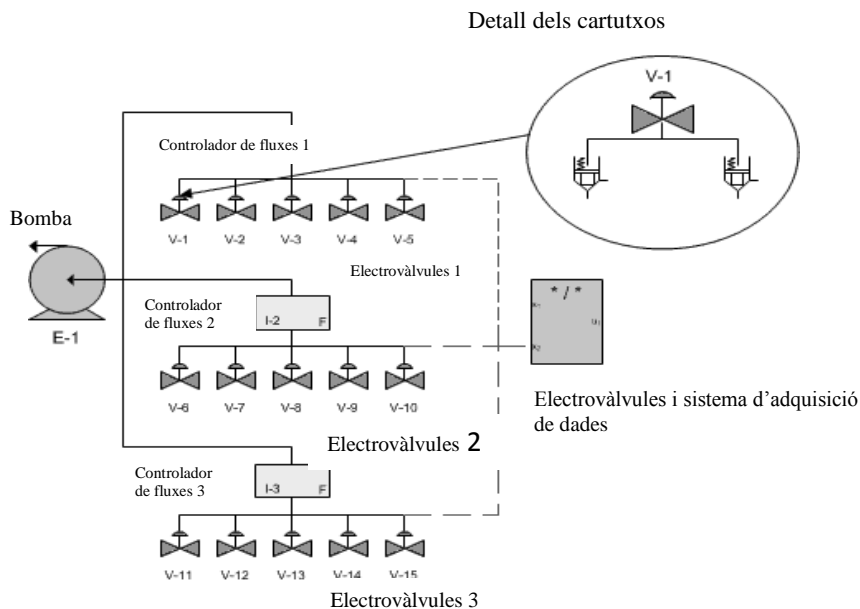


Figura 11-3: Esquema del mostrejador automàtic dissenyat per al mostreig dels plaguicides en fase gas mitjançant cartutxos de fase sòlida (mostreig actiu).

Aquest sistema de mostreig actiu es pot utilitzar per a mostreig de fase gas emprant qualsevol tipus de cartutxos de fase sòlida (cartutxos XAD-2, XAD-4, de sílica amb DNPH o C18, entre d'altres).

A la Figura 11-4 es mostra l'aspecte del sistema automàtic.



Figura 11-4: Fotografia del sistema de mostreig automàtic un cop muntat al laboratori.

Per altra banda, per al mostreig de la fase particulada es va utilitzar un mostrejador d'alt volum amb filtres de fibra de vidre (subministrats per Whatman) durant 24 h a un flux d'aire de $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, aproximadament.

A Figura 11-5 i Figura 11-6 es poden veure unes fotografies del mostrejador d'alt volum i del sistema de mostreig automàtic en dos dels punts de mostreig seleccionats.



Figura 11-5: Fotografies del sistema de mostreig automàtic, amb el mostrejador d'alt volum al fons i detall dels cartutxos emprats per al mostreig de la fase gas, en la localització de Benicarló.



Figura 11-6: Fotografies del mostrejador d'alt volum –dreta- i del mostrejador automàtic –esquerra- situats en Benifaió.

Durant la primera i segona campanyes de camp, les mostres es van prendre cada 15 dies, aproximadament. Les dates en les quals es van dur a terme els mostrejos es mostren a la Taula 11-5.

Les dates de mostreig i les localitzacions on es van prendre les mostres de la tercera campanya, són les indicades a Taula 11-4.

Taula 11-4: Calendari de mostrejos efectuats durant el projecte IMPESTAT.

Data	Localitzacions	Data	Localitzacions
21-Feb-11	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)	15 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)
23-Feb-11	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)	16 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)
24-Feb-11	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)	20 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)
25-Feb-11	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)	21 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)
13 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)	22 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)
14 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)	23 Juny 2011	València (UPV) Villar Paterna (CEAM)

Taula 11-5: Períodes durant els quals es van prendre mostres a les localitzacions indicades.

Data	Localització	Data	Localització
25-26 Feb 2008	Benicarló	16-17 Feb 2009	Benicarló
26-27 Feb 2008	Benifaió	16-17 Feb 2009	Benifaió
		17-18 Feb 2009	Villar del Arzobispo
10-11 Març 2008	Benicarló	10-11 Març 2009	Benicarló
11-12 Març 2008	Morella	11-12 Març 2009	Morella
		12-13 Març 2009	Benifaió
07-08 Abril 2008	Benicarló	24-25 Març 2009	Benifaió
08-09 Abril 2008	Benifaió	15-26 Març 2009	Benicarló
09-10 Abril 2008	Villar del Arzobispo		
21-22 Abril 2008	Benicarló	14-16 Abril 2009	Benifaió
22-23 Abril 2008	Morella	14-16 Abril 2009	Benicarló
24-25 Abril 2008	Benifaió		
05-06 Maig 2008	Benicarló	04-05 Maig 2009	Benicarló
06-07 Maig 2008	Benifaió	04-05 Maig 2009	Benifaió
07-08 Maig 2008	Villar del Arzobispo	05-06 Maig 2009	Villar del Arzobispo
20-21 Maig 2008	Benifaió	18-19 Maig 2009	Benicarló
21-22 Maig 2008	Villar del Arzobispo	18-19 Maig 2009	Morella
		19-20 Maig 2009	Benifaió
23-24 Juny 2008	Benicarló	08-10 Juny 2009	Benicarló
24-25 Juny 2008	Morella	08-10 Juny 2009	Benifaió
26-27 Juny 2008	Benifaió		
07-08 Julio 2008	Benicarló	22-23 Juny 2009	Benicarló
08-09 Julio 2008	Benifaió	22-23 Juny 2009	Benifaió
10-11 Julio 2008	Villar del Arzobispo	23-24 Juny 2009	Villar del Arzobispo
21-22 Julio 2008	Benicarló	13-14 Julio 2009	Benicarló
22-23 Julio 2008	Morella	13-14 Julio 2009	Morella
23-24 Julio 2008	Benifaió	14-15 Julio 2009	Benifaió
01-02 Sept 2008	Benicarló	27-29 Julio 2009	Benicarló
02-03 Sept 2008	Benifaió	27-29 Julio 2009	Benifaió
04-05 Sept 2008	Villar del Arzobispo		
15-16 Sept 2008	Benicarló	07-08 Sept 2009	Benicarló
16-17 Sept 2008	Morella	07-08 Sept 2009	Benifaió
17-18 Sept 2008	Benifaió	08-09 Sept 2009	Villar del Arzobispo
29-30 Sept 2008	Benicarló	21-22 Sept 2009	Benicarló
30 Sept-01 Oct 2008	Benifaió	21-22 Sept 2009	Morella
01-02 Oct 2008	Villar del Arzobispo	22-23 Sept 2009	Benifaió
13-14 Oct 2008	Benicarló		
14-15 Oct 2008	Morella		
15-16 Oct 2008	Benifaió		

11.2 Procediment experimental

Les anàlisis de les mostres que es van a discutir en aquest capítol, es van fer emprant un sistema de cromatografia líquida (DAD, bomba quaternària i autoinjector Surveyor de Thermo-Electron) associat a un sistema d'espectrometria de masses (LCQ Advantage de Thermo-Electron) i un sistema de cromatografia de gasos associada a espectrometria de masses (TRACE-DSQ II GC-MS Thermo-Electron).

Les mostres de la fase gas de les primeres campanyes, de 2008 i 2009, es van analitzar tan sols per GC-MS, a les campanyes de 2011 ja es van mesurar els plaguicides emprant ambdues tècniques. Pel que respecta a la fase particulada, els filtres d'alt volum en dividien en dues parts iguals, una per a cada tècnica.

La metodologia d'anàlisis de les mostres mitjançant GC-MS està detallada a (Borras et al 2011). Breument, les mostres tant de la fase particulada com de la fase gas es van sotmetre al mateix tractament. Cada mostra es va extreure 3 vegades amb 10 ml d'isooctà durant 10 min en un bany d'ultrasons i es concentren ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 180\text{ rpm}$) durant 10 min, evitant la sequedat total de les mostres. Llavors, l'extracte es va dissoldre en 1 ml d'isooctà i es va assecar sota un corrent suau de N_2 . Els extractes es van dissoldre en 150 μL de isooctà per injectar 1 μL en el GC-MS.

Es va emprar un equip TRACE-DSQ II GC-MS (Thermo Fisher Scientific Co, Waltham, MA, EUA) amb una columna HP-5ms de 30 mx 0,25 mm ID x 0,25 micres de gruix de pel·lícula (reticulat 5% Ph en siloxà subministrat per J i W Scientific (Folsom, CA, EUA).

El cromatògraf es va programar a 60 $^{\circ}\text{C}$ durant 1 minut, i després en rampa a una velocitat de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins a 170 $^{\circ}\text{C}$, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins a 200 $^{\circ}\text{C}$, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins a 280 $^{\circ}\text{C}$ i es va mantenir a 280 $^{\circ}\text{C}$ durant 5 minuts. El port d'injecció

es va calfar a 280 °C, i la línia de transferència de GC a MS a 300 °C. Les mostres es van injectar mitjançant injector automàtic en mode de divisió 1:20, utilitzant un flux d'heli a la columna de 1 ml/min. La tensió era 70 eV, amb la manera d'escombrat complet entre les masses m/z 50 - 650. temperatura de la font d'ions va ser de 200 °C i la temperatura quadrupolar va ser de 100 °C.

La quantificació dels compostos es va dur a terme mitjançant l'extracció del pic de base per a cada un dels compostos. Els paràmetres experimentals finals es mostren a la Taula 11 6 (a).

Pel que respecta a les mostres analitzades mitjançant LC-MS, la metodologia per a l'extracció de les mostres i el mètode d'injecció emprat per a fer les anàlisis es van optimitzar en varies etapes. A l'etapa inicial, tan sols es van analitzar els resultats de la fase particulada. Finalment es va completar la metodologia i les mostres de l'última campanya de camp ja es van analitzar tant per a la fase gas com la particulada.

Les mostres per a l'anàlisi de LCMS es van extreure amb acetat d'etil. Cada mostra es va extreure 3 vegades amb 10 ml d'acetat d'etil durant 15 min. a 50°C en un bany ultrasònic. Els volums extrets s'acumulen i es duïen a sequedat en un assecador de buit. Les mostres es van reconstituir amb 500 µL de metanol i es van reduir a 100 µL usant un corrent suau de N₂. Després d'això, les mostres s'injecten al LCMS (LC Surveyor i espectròmetre de masses LCQ Advantage de Thermo-Fisher Scientific Co.). La columna emprada va ser una columna prontosil 120-5 C18 (150x2 mm, 5 µm) subministrada per Scharlab, Espanya. Per a la separació cromatogràfica, les fases mòbils van ser A: metanol i B: aigua amb àcid acètic 0,1%. El flux va ser seleccionat en 200 µl / min i el disseny perfil de gradient estava en 0 min 50% A, de 0 a 35 min de gradient lineal a 90% d'A, i en el 90% A fins que al final del cromatograma (50 min.). Tots els plaguicides es van detectar

utilitzant el mode APCI + amb nitrogen com a gas de beina i heli com el gas auxiliar. Les condicions d'operació van ser: temperatura del vaporitzador 400 °C; cabal de gas beina de 37 unitats arbitràries (ARB); velocitat de flux de gas auxiliar 20 arb; corrent de descàrrega maig uA; temperatura capil·lar 185 °C; tensió capil·lar 46 V i lent del tub compensats 20 V. manera Full-scan va ser seleccionat per a totes les mostres en el rang de masses 50-900 m/z. A més, es va utilitzar la manera de supervisió de reacció seleccionada (SRM) per detectar i quantificar tots els plaguicides amb l'excepció de l'abamectina i tebuconazol (només en mode d'escombrat complet -full scan). L'energia de la col·lisió s'ha optimitzat per a cada plaguicida. A la Taula 11-6 (b) mostra els paràmetres experimentals utilitzats per a la detecció de cada plaguicida en el mètode LCMS. Les mostres es quantifiquen tenint en compte els factors de resposta obtinguts en les calibracions que es fan junt amb la injecció de les mostres a l'equip. Les dissolucions de calibrats es fan amb metanol estant presents tots els plaguicides considerats en concentracions que van des de 20 fins a 0.2 ppm en dissolució. Tots els plaguicides han estat subministrats per Sigma-Aldrich (Espanya).

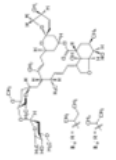
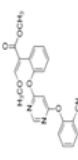
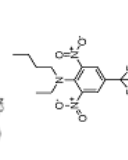
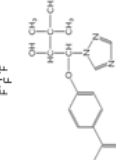
Taula 11-6: Paràmetres experimentals per als plaguicides seleccionats.

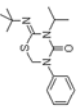
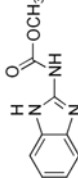
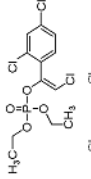
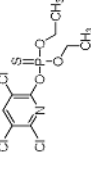
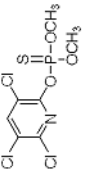
a) GCMS						
Compost	Pic base (m/z)	Ions producte (m/z)	Fase Particulada		Fase Gas	
			Recuperació (%)	LOQ (pg m ⁻³)	Recuperació (%)	LOQ (pg m ⁻³)
Benfluralin	292	264-276-318-335	95%	1.14	63	568.92
Clorfenvinfos	267	81-109-323	54%	1.1	62	550.54
Clorpirifos	197	109-125-197-314	89%	1.21	72	607.27
Clorpirifos-metil	286	93-109-125-197	69%	1.06	72	531.41
Diclobenil	171	75-100-136-173	13%	0.23	51	108.21
Etalfuralin	276	55-276-333	102%	0.64	73	318.53
Fentió	278	93-109-125	127%	1.12	59	561.53
Lindà	181	109-145-219-254	87%	0.36	70	180.51
Malatió	125	93-127-158-173	82%	1.09	59	544.98
Metidatió	145	93-85-125	114%	0.94	57	471.71
Propaclor	120	77-93-169-176-211	83%	0.45	66	226.18
Trifluralin	306	248-264-290-335	95%	1.24	69	619.68

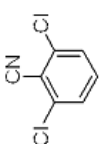
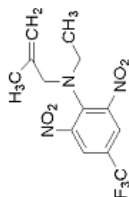
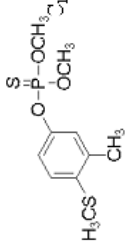
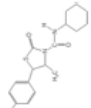
b) LCMS					
Compost	Pic base (<i>m/z</i>)	Energia de Col·lisió (%)	Ions Producte (<i>m/z</i>)	Fase Particulada	
				Recuperació (%)	LOQ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Abamectina	874	full scan		86%	12566.36
Azoxistrobin	404	27	344-372	74%	3.2
Bitertanol	338	34	296	88%	26.3
Buprofezin	306	13	201	75%	95.61
Carbendazim	192	32	160	80%	18.98
Hexitiazox	353	36	169-228-326	73%	6.31
Imazalil	297	36	159-201-256	95%	18.44
Imidacloprid	256	36	175-209-226	98%	13.31
Metalaxil	280	14	220-248	71%	255.22
Ometoat	214	12	125-183	65%	3312.81
Propanil	218	34	162	81%	4.91
Piriproxifen	322	32	96-185-227	89%	9.37
Tebuconazol	308	full scan		87%	332.3
Tiabendazol	202	38	131-175-208	89%	48

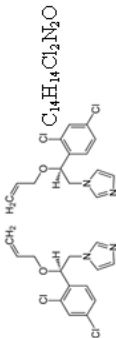
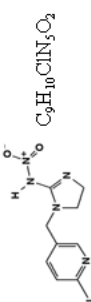
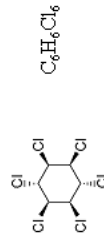
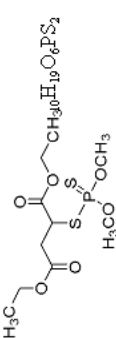
Tot i que la majoria de plaguicides es poden detectar emprant qualsevol de les dues tècniques disponibles, GC-MS i LC-MS, es va decidir –en funció de les seues propietats físico-químiques- emprar una tècnica específica per a cada un dels plaguicides seleccionats. A la Taula 11–7 es mostren algunes propietats genèriques i la tècnica escollida per a la quantificació de cada un dels plaguicides seleccionats en aquests estudis.

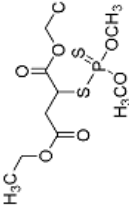
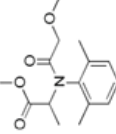
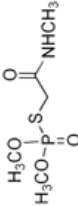
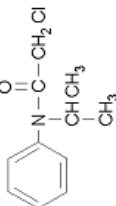
Taula 11-7: Fórmules moleculars i estructures químiques seleccionats. (*: valors experimentals).

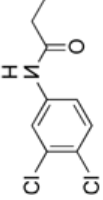
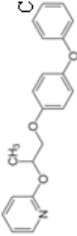
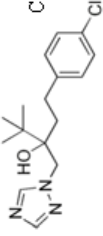
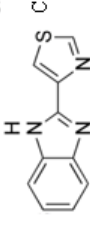
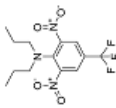
Família	Funció	Compost	Fórmula Molecular	CAS	Pes molecular	Tècnica
Lactona macrocíclica	Insecticida - Acaricida	Abamectina	 C ₄₈ H ₇₂ O ₁₄ (B1a) C ₄₇ H ₇₀ O ₁₄ (B1b)	71751-41-2	873,1	LCMS
Strobilurín	Fungicida	Azoxystrobin	 C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₃	131860-33-8	403,4	LCMS
Dinitroaniilina	Herbicida	Benfluralin	 C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	1861-40-1	335	GCMS
Triazole	Fungicida	Bitertanol	 C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	55179-31-2	337,4	LCMS

Família	Funció	Compost	Fórmula Molecular	CAS	Pes molecular	Tècnica
Aniline	Insecticida	Euprofezin	 <chem>CN(C)C1=NC2=CC=CC=C2N(C)C1=NC3=CC=CC=C3S1C</chem>	69327-76-0	305,4	LCMS
Benzimidazole	Fungicida	Carbendazim	 <chem>COC(=O)N1C=NC2=CC=CC=C12</chem>	10605-21-7	191,2	LCMS
Organophosph ate	Insecticida - Acaricida	Clorfeninfos	 <chem>COP(=S)(OC)c1ccc(Cl)c(Cl)c1S(=O)c2ccc(Cl)c(Cl)c2</chem>	470-90-6	359,6	GCMS
Organophosph ate	Insecticida - Acaricida	Clorpirifos	 <chem>COP(=S)(OC)c1cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c1S(=O)c2cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c2</chem>	2921-88-2	351	GCMS
Organophosph ate	Insecticida - Acaricida	Clorpirifos- metil*	 <chem>COP(=S)(OC)c1cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c1S(=O)c2cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c2</chem>	5598-13-0	323	GCMS

Família	Funció	Compost		Fórmula Molecular	CAS	Pes molecular	Tècnica
Organocloride	Herbicides	Dichlobenil		$C_6H_3Cl_3CN$	1194-65-6	172	GCMS
Dinitroamine	Herbicides	Etafluralina		$C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$	55283-68-6	333	GCMS
Organophosphate	Insecticides - Acaricides	Fenitio		$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	55-38-9	278	GCMS
Carboxamide	Acaricides	Hexitiazox		$C_{17}H_{21}ClN_5O_3S$	78587-05-0	352.3	LCMS

Família	Funció	Compost	Fórmula Molecular	CAS	Pes molecular	Tècnica
Imidazole	Fungicida	Imazalil	 C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	73790-28-0	296,0	LCMS
Nitroguanidin e	Insecticida	Imidacloprid	 C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	105827-78-9	255,7	LCMS
Organoclorid e	Insecticida - Acaricida	Lindà	 C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	291	GCMS
Organofosforate	Insecticida - Acaricida	Malatíó	 C ₁₃ H ₁₉ O ₆ PS ₂	121-75-5	330	GCMS

Família	Funció	Compost	Fórmula Molecular	CAS	Pes molecular	Tècnica	
Fenilamida	Fungicida	Metalaxil		57837-19-1	279	LCMS	
Organophosphate	Insecticida - Acaricida	Metidatió		$C_8H_{11}N_2O_4PS_3$	950-37-8	302	GCMS
Organophosphate	Insecticida	Ometoat		$C_3H_{12}NO_4PS$	1113-02-6	213,2	LCMS
Chloroacetamíde	Herbicida	Propaclor		$C_{11}H_{14}ClNO$	1918-16-7	212	GCMS

Família	Funció	Compost	Fórmula Molecular	CAS	Pes molecular	Tècnica
Chloroanilide	Herbicides	Propanil		709-98-8	218	LCMS
Pyridine	Acaricides	Piriproxiifen		95737-68-1	321	LCMS
Triazole	Fungicides	Tebuconazol		107534-96-3	308	LCMS
Benzimidazole	Fungicides	Tiabendazol		148-79-8	201,2	LCMS
Dinitro aniline	Herbicides	Trifluralin*		1582-09-8	335	GCMS

11.2.1 Anàlisi de les mostres.

Es van analitzar entre 26 i 30 plaguicides –segons la campanya- actualment en ús o que, al moment de la campanya, feia poc que havien estat exclusits de l'Annexe I de la Directiva 91/414/CEE. L'única excepció és el lindà, que també es va analitzar malgrat dur molts anys prohibit a Europa degut a que és un compost molt persistent. Els plaguicides analitzats i algunes de les seues propietats més significatives per a l'estudi, es mostren en la Taula 11-8 (dades obtingudes d'EPIweb 4.0).

Els resultats globals obtinguts durant 2008 i 2009 es mostren a la Taula 11-9. Per altra banda, a la Taula 11-10 es mostren els resultats resumits, indicant màxima i mínima concentració mesurada i la freqüència de detecció per a cada un dels plaguicides.

Pel que respecta a les campanyes de 2011, els resultats es mostren a la Taula 11-11 per a la fase gas i la Taula 11-12 per a la particulada. Els resum dels resultats es pot veure a la Taula 11-13.

Taula 11-8: Plaguicides seleccionats per a l'estudi de camp (nom i nombre CAS, pes molecular, situació legal i alguns dels coeficients cinètics i constants físiques més significatius per al seu comportament atmosfèric).

Família	Funció	Compost	CAS	MW	Situació legal	Icona aire ($\text{cm}^3 \text{molecular}^{-1} \text{s}^{-1}$)	temps semi-vida (h)	Koc ($\text{cm}^3 \text{molecular}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Constant de Henry (mmHg^{-1})	Pressió vapor (mmHg a 25°C)
Lactona macrocíclica	Insecticida - Acaricida	Abamectina	71751-41-2	873.1	En us	5.77E-10	0.22	7.84E-18	1.32E-27	1.46E-30
Eurobarbita	Fungicida	Azoxitrobin	131186-32-8	428.4	En us	4.72E-11	2.72	1.03E-16	7.32E-14	4.83E-10
Deitroanilina	Herbicida	Benflarol	185140-1	335	En us	2.23E-11	5.76	-	2.91E-04	6.53E-05
Triazol	Fungicida	Bifenox	58179-31-2	337.4	Pemès fins 30/05/2011	4.48E-11	2.9	-	2.71E-13	1.41E-10
Anilina	Insecticida	Buprofezin	68277-76-0	305.4	Excepció des de 30/05/2009	5.33E-11	2.39	-	4.23E-06	8.43E-07
Benimidazol	Fungicida	Cafendazim	10605-21-7	191.2	Pemès fins 31/12/2011	2.01E-10	0.64	-	2.12E-11	5.44E-09
Organofosfat	Insecticida - Acaricida	Clorfentimfos	470-90-6	359.6	Excepció des de 31/12/2007	5.73E-11	2.22	3.03E-18	2.93E-08	7.53E-06
Organofosfat	Insecticida - Acaricida	Clorpirifos	202188-2	351	En us	9.17E-11	1.4	-	2.93E-06	2.03E-05
Organofosfat	Insecticida - Acaricida	Clorpirifos-eter*	559813-0	323	En us	4.18E-11	2.43	<1.3E-18	3.73E-06	7.18E-05
Organoclor	Herbicida	Diclofenil	119-465-6	172	Excepció des de 30/05/2009	1.73E-13	62.78 days	-	1.01E-05	6.83E-04
Deitroanilina	Herbicida	Ethiflurala	55333-68-6	333	Pemès fins 30/05/2011	6.91E-11	1.86	1.10E-17	1.23E-04	8.73E-05
Organofosfat	Insecticida - Avel·la	Fenitro	55-38-9	278	Excepció des de 31/12/2007	7.11E-11	1.81	-	1.46E-06	1.33E-04
Carbocamida	Acaricida	Hexiazox	78387-05-0	352.3	Pemès fins 30/05/2011	3.54E-11	3.62	-	2.37E-08	4.33E-10
Imidazol	Fungicida	Imazalil	73790-28-0	296	Pemès fins 30/05/2011	8.48E-11	1.51	1.10E-17	2.93E-09	1.18E-06
Nitroguanidina	Insecticida	Imidacloprid	103327-78-9	253.7	En us	1.23E-10	0.85	-	1.63E-15	1.63E-06

Família	Funció	Compost	CAS	MW	Situació legal	kw en aire ($\text{cm}^3 \text{molecul.a}^{-1} \text{s}^{-1}$)	temps semi-vida (h)	kw ($\text{cm}^3 \text{molecul.a}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Constant de Henry ($\text{atm.m}^3 \text{mol}^{-1}$)	Pressió vapor ($\text{mm.Hg a } 25^\circ\text{C}$)
Organofosfat	Insecticida Acaricida	Metidatio	950-37-8	302	Exclós des de 31.12.2007	1.90E-10	0.86	-	7.17E-09	2.10E-06
Organoclorat	Insecticida Acaricida	Lindà	58-38-9	291	Prohibit	5.73E-13	13.06 days	-	5.14E-06	3.52E-05
Organofosfat	Insecticida Acaricida	Metatio	131-75-5	330	Exclós 06/08/2008 de fins 01/01/2010	7.74E-11	1.66	-	4.83E-09	3.33E-06
Fenilamida	Fungicida	Metazail	57837-19-1	279	En us	2.68E-11	4.77	-	2.95E-09	2.48E-05
Organofosfat	Insecticida	Ometoat	1113-02-6	213.2	Prohibit	2.60E-11	4.94	-	4.95E-14	6.04E-05
Cloroacetamida	Herbicida	Propiclor*	1918-16-7	212	Exclós des de 31.12.2009	2.10E-11	13.86	-	3.60E-07	2.33E-04
Cloroamida	Herbicida	Propanil	709-99-8	218	Exclós des de 31/10/2009	3.78E-12	33.85	-	1.71E-09	9.08E-07
Piridina	Acaricida	Pipropufen	95737-69-1	321	En us	5.22E-11	2.46	-	6.94E-10	1.37E-06
Triazol	Fungicida	Tebuconazol	107534-96-3	308	En us	1.15E-11	11.13	-	1.45E-10	4.61E-08
Benzimidazol	Fungicida	Tabendazol	148-79-3	201.2	En us	6.58E-11	1.98	-	2.12E-11	6.23E-10
Dinitroanilina	Herbicida	Trifluralina*	1582-00-8	335	Exclós des de 31.12.2008 Re-anul·lat 2011	1.70E-11	4.25	<1.0E-17	1.03E-04	4.58E-05

Taula 11-9: Concentracions mesurades a les campanyes (2008-2009). Concentracions en ng/m³.

Substància	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009		
	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	
2070408																				
1510408																				
1100000																				
2040408																				
2020408																				
2010408																				
2000408																				
1990408																				
1980408																				
1970408																				
1960408																				
1950408																				
1940408																				
1930408																				
1920408																				
1910408																				
1900408																				
1890408																				
1880408																				
1870408																				
1860408																				
1850408																				
1840408																				
1830408																				
1820408																				
1810408																				
1800408																				
1790408																				
1780408																				
1770408																				
1760408																				
1750408																				
1740408																				
1730408																				
1720408																				
1710408																				
1700408																				
1690408																				
1680408																				
1670408																				
1660408																				
1650408																				
1640408																				
1630408																				
1620408																				
1610408																				
1600408																				
1590408																				
1580408																				
1570408																				
1560408																				
1550408																				
1540408																				
1530408																				
1520408																				
1510408																				
1500408																				
1490408																				
1480408																				
1470408																				
1460408																				
1450408																				
1440408																				
1430408																				
1420408																				
1410408																				
1400408																				
1390408																				
1380408																				
1370408																				
1360408																				
1350408																				
1340408																				
1330408																				
1320408																				
1310408																				
1300408																				
1290408																				
1280408																				
1270408																				
1260408																				
1250408																				
1240408																				
1230408																				
1220408																				
1210408																				
1200408																				
1190408																				
1180408																				
1170408																				
1160408																				
1150408																				
1140408																				
1130408																				
1120408																				
1110408																				
1100408																				
1090408																				
1080408																				

Taula 11-10: Resultats globals de les campanyes realitzades entre 2008 i 2009.

		Fase partículars					Fase Gas						
		Deteccions		Min	Max	Promig	Inter. Conf.*	Deteccions		Min	Max	Promig	Inter. Conf.*
Itinerari	Legal	E (N=68)	%	(ng/m ³)	(ng/m ³)			(N=68)	%	(ng/m ³)	(ng/m ³)		
Hexitiazox	Yes (g)	35	51%	0.02	5.84	0.54	± 0.05						ND
Carbendazim	Yes (h)	25	37%	0.03	1.97	0.37	± 0.2						ND
Piriproxi fen	Yes	21	31%	0.01	3.8	0.29	± 0.11						ND
Imidacloprid	Yes	19	28%	0.01	0.89	0.11	± 0.06						ND
Buprofezin	No (f)	17	25%	0.03	3.8	0.55	± 0.32						ND
Bitertanol	Yes (b)	16	24%	0.01	7.97	0.55	± 0.08						ND
Clorpirifos-													
metil	Yes	14	21%	0.07	1.23	0.56	± 0.19	5	7%	20.79	50.55	33.45	± 3.78
Propaclor	No (a)	14	21%	0.18	5.83	2.62	± 0.03	2	3%	57.47	81.93	69.7	± 4.11
Abamectin	Yes	12	18%	1.77	44.96	14.78	□ 3.69						ND
Imazalil	Yes	12	18%	0.04	0.34	0.14	± 0.07						ND
Thiabendazol	Yes	12	18%	0.01	0.86	0.35	± 0.22						ND
Ometoat	No**	12	18%	<LOQ	17.41	7.22	± 1.27						
Malathion	Yes (d)	11	16%	0.45	4.5	1.93	± 0.31	2	3%	185.4	577.19	818.84	± 186.05
Propanil	No (a)	10	15%	0.02	0.82	0.22	± 0.06						ND
Clorpirifos	Yes	7	10%	0.22	2.66	1.04	± 0.33	13	19%	29.1	1428.28	233.46	± 87.92
Fentió	No (e)	7	10%	0.08	4.46	0.79	± 0.04	4	6%	19.97	1268.08	297.41	± 129.23
Metasul	Yes (k)	7	10%	0.06	0.76	0.39	± 3.69						ND
Azoxistrobin	Yes	6	9%	0.01	0.41	0.09	± 0.04						ND
Benfuratril	Yes	4	6%	0.05	0.14	0.09	± 0.01						ND
Tebuconazol	Yes	4	6%	0.12	0.64	0.26	± 0.07						ND
Clorfeninfos	No (e)	2	3%	1.1	3.09	2.1	± 0.39	1	1%	187.15			
Trifluralin	No (c)	2	3%	0.07	0.3	0.18	± 0.47						ND
Diclobenil	No (f)				ND			1	1%	76.4			ND
Etalfluralin	Yes (b)				ND								ND
Lindà	No				ND								ND
Metidatió	No (e)				ND			2	3%	47.83	511.65	279.74	± 77.95

Yes: EN US; No: PROHIBIT

(a) Exclòs from 31/10/2009

(b) Permis fins 30/06/2011

2008

(d) Exclòs des de 06/08/08 fins 01/01/2010.

(e) Exclòs des de 31/12/2007

(f) Exclòs des de 30/09/2009

30/06/2011

(h) fins1

31/12/2011

(k) Exclòs des de 30/09/2010

*: The average and 95% confidence intervals were calculated from the arithmetic mean and standard deviation (SD) of samples with concentration superior to LOD.

** Omethoate is a metabolite of dimethoate

Taula 11-11.- Resultats obtinguts durant les campanyes dutes a terme en 2011 en fase gas (totes del dades estan en mg m⁻³).

CONDICIONS DE CLIMAT														
Localitat	DATA	Velocitat	Humitat	Pressió	Dircció	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
	(mm/h)	(m/s)	(%)	(hPa)	(graus)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
	12/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	13/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	14/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	15/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	16/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	17/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	18/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	19/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	20/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	21/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	22/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	23/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	24/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	25/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	26/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	27/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	28/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	29/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	30/04/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	01/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	02/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	03/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	04/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	05/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	06/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	07/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	08/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	09/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	10/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	11/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	12/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	13/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	14/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	15/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	16/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	17/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	18/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	19/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	20/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	21/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	22/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	23/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	24/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	25/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	26/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	27/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	28/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	29/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	30/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	31/05/11	0,8	100	1024	120	17,5	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1

Taula 11-13: Resultats globals dels mostrejos realitzats durant 2011.

	Fase particulada						Fase Gas					
	Deteccions		Min	Max	Promig	Inter. Conf.*	Deteccions		Min	Max	Promig	Inter. Conf.*
situació legal E (N= 68)	%	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(N= 68)			%	(ng/m ³)	(ng/m ³)			
Hexitiazox	Si (g)	35	51%	0.02	5.84	0.54	± 0.05					
Carbendazim	Si (h)	25	37%	0.03	1.97	0.37	± 0.2					
Piriproxfen	Si	21	31%	0.01	3.8	0.29	± 0.11					
Imidacloprid	Si	19	28%	0.01	0.89	0.11	± 0.06					
Buprofezin	No (f)	17	25%	0.03	3.8	0.55	± 0.32					
Bitertanol	Si (b)	16	24%	0.01	7.97	0.55	± 0.08					
Clorpirifos-metil	Si	14	21%	0.07	1.23	0.56	± 0.19	5	7%	20.79	50.55	33.45 ± 3.78
Propaclor	No (a)	14	21%	0.18	5.83	2.62	± 0.03	2	3%	57.47	81.93	69.7 ± 4.11
Abamectin	Si	12	18%	1.77	44.96	14.78	[3,69					
Imazalil	Si	12	18%	0.04	0.34	0.14	± 0.07					
Tiabendazol	Si	12	18%	0.01	0.86	0.35	± 0.22					
Ometoat	No**	12	18%	<LOQ	17.41	7.22	± 1.27					
Malatio	Si (d)	11	16%	0.45	4.5	1.93	± 0.31	2	3%	185.4	577.19	818.84 ± 186.05
Propamil	No (a)	10	15%	0.02	0.82	0.22	± 0.06					
Clorpirifos	Si	7	10%	0.22	2.66	1.04	± 0.33	13	19%	29.1	1428.28	233.46 ± 87.92
Fentio	No (e)	7	10%	0.08	4.46	0.79	± 0.04	4	6%	19.97	1268.08	297.41 ± 129.23
Metalasil	Si (k)	7	10%	0.06	0.76	0.39	± 3.69					
Azoxistrobin	Si	6	9%	0.01	0.41	0.09	± 0.04					
Benfluralin	Si	4	6%	0.05	0.14	0.09	± 0.01					
Tebuconazol	Si	4	6%	0.12	0.64	0.26	± 0.07					
Clorfenvífos	No (e)	2	3%	1.1	3.09	2.1	± 0.39	1	1%	187.15		
Trifluralin	No (c)	2	3%	0.07	0.3	0.18	± 0.47					
Diclobenil	No (f)				ND			1	1%	76.4		
Banfluralin	Si (b)				ND							
Lindà	No				ND							
Metidatió	No (e)				ND			2	3%	47.83	511.65	279.74 ± 77.95

Si: EN US; No: PROHIBIT

(a) exclós from 31/10/2009

(b) Permès fins 30/06/2011

2008

(d) Exclós des de 06/08/08 fins 01/01/2010.

(e) Exclós des de 31/12/2007

(f) Exclós des de 30/09/2009

30/06/2011

(h) fins1

31/12/2011

(k) Exclós des de 30/09/2010

*: The average and 95% confidence intervals were calculated from the arithmetic mean and standard deviation (SD) of samples with concentration superior to LOD.

** Onethoate is a metabolite of dimethoate

11.3 Discussió dels resultats

A partir d'informació obtinguda dels Butlletins de la Conselleria d'Agricultura, els mesos recomanats per a l'aplicació dels plaguicides seleccionats al present estudi són els que es mostren a la Taula 5-4. A primer cop d'ull, pot semblar estrany que el mes de febrer siga un dels mesos en que més varietat de plaguicides es recomana aplicar, en funció dels cultius. No obstant, s'ha de tenir en compte que es tracta, en molts dels casos, d'un moment crític per al desenvolupament futur dels fruits o llavors que van a produir el cultiu final. Per exemple, és a finals de l'hivern i principis de la primavera quan comencen a desenvolupar-se les fulles dels arbres fruiters de pinyol –com la pomera o el bresquiller– i és molt important evitar els atacs

d'àcars distints destruint als individus hivernants. Per altra banda, per als cítrics febrer és important per al futur desenvolupament del fruit.

No obstant, durant el juny és detecten, comparativament a febrer, una major quantitat de plaguicides.

Cal tenir en compte que molts plaguicides en fase gas reaccionen ràpidament amb la llum solar o els radicals OH de l'atmosfera com s'ha mostrat als distnts apartats d'aquest treball. No obstant, dels resultats obtinguts a les campanyes de camp es pot observar que, malgrat haver una major concentració de plaguicides durant els períodes recomanats d'aplicació, també es detecten plaguicides en períodes als qual, teòricament, no hi ha aplicació. Aquest fet es pot deure bé a un ús inadequat o bé al seu transport des d'altres àrees.

11.3.1 **Distribució dels plaguicides en l'ambient.**

El període recomanat d'aplicació de cada tipus de plaguicida varia segons el cultiu i la plaga que s'haja de tractar o previndre (veure Taula 5-3).

11.3.1.1 **Insecticides**

En els cultius de cítrics acostumen a aplicar-se Insecticides entre 4-5 vegades a l'any emprant una gran varietat de substàncies actives.

En termes generals, l'estiu és un període crític per als cítrics de poca grandària, com poden ser les mandarines de qualsevol classe. La tardor, per altra banda, és un període important per als cítric més grans, com les taronges de qualsevol tipus.

Durant les campanyes realitzades al període 2008-2009, el plaguicida més detectat en la fase particulada va estar l'acaricida hexitiazox. Va ésser detectat en 35 de 68 mostres (51%) en un rang de concentracions entre 0.02-5.8 ng m⁻³. Per converses mantingudes amb tècnics d'algunes cooperatives,

es va saber que és pràctica prou comú mesclar l'hexitiazox amb altres plaguicides per a obtenir una protecció “millorada” del cultiu. Aquesta dada confirma l'ample ús –i la seua detecció- que se li dona a aquest compost a la Comunitat Valenciana. S'utilitza fonamentalment per a la prevenció dels àcars en els cítrics més que com a remei quan els arbres ja estan infectats. Sembla que l'ús dels piretroids ha dut a un increment d'àcars i per a contrarestar aquest efecte, s'ha generalitzat la pràctica d'afegir hexitiazox a les mescles per a eliminar aquesta plaga.

Per la seua part, el piriproxifen és amplament utilitzat en primavera contra la presència de varies classes de polls, essent detectat en un 31% de les mostres amb unes concentracions que es troben entre 0.01-3.8 ng m⁻³. La concentració més elevada detectada durant aquestes campanyes ha estat la de l'abamectina, seguida per l'ometoat, ambdues detectades en un 18% de les mostres. L'abamectina s'empra per al tractament dels cítrics i els arbres fruiters en primavera i tardor, i s'ha detectat amb una concentració màxima de 45 ng m⁻³. El dimetoat, que pot metabolitzar a ometoat, s'empra molt en els cultius d'oliveres contra diversos tipus de polls al llarg dels mesos d'estiu. La màxima concentració d'ometoat detectada ha estat de 17 ng m⁻³. (Coscollà, et al. 2009) han reportat concentracions relativament elevades d'aquest compost en la Comunitat Valenciana.

Clorpirifos i clorpirifos-metil, dos dels composts organofosforats més emprats als cultius de cítrics, s'han detectat a la fase particulada amb freqüències de detecció de 7% i 14% respectivament. Els productes de degradació, tan sols s'ha detectat a la fase gas. En concret s'ha detectat l'oxona del clorpirifos (metabòlit procedent de l'oxidació del clorpirifos). L'oxona del clorpirifos demostra la degradació del clorpirifos, detectat en 28 de les mostres. El fet que no s'haja detectat l'oxona en el mateix nombre de mostres que el clorpirifos pot ser degut, bé al LOQ de l'oxona, bé a que s'haja desplaçat o no haja iniciat la reacció de degradació. Les metodologies

analítiques no estaven del tot optimitzades al moment de les campanyes de mostreig, per la qual cosa no ha pogut establir-se una correlació entre el plaguicida pare i el producte de degradació esperat.

És interessant destacar les deteccions de clorfenvinfos (detectat en només un 3% de freqüència) i fentió donat que ambdós composts estaven prohibits durant els anys 2008-2009. A més a més, el malatió –excluit de l'Annex I (Directiva 91/414/EEC) en juny de 2008- també fou detectat com a mínim en una de les mostres de cada any.

Imidacloprid i buprofezin són dos composts que s'utilitzen en cítrics, arbres fruiters i vinyes durant els mesos d'estiu. S'han mesurat amb freqüències de detecció al voltant del 25%, en els dos casos. La màxima concentració d'imidacloprid mesurada ($\approx 1 \text{ ng m}^{-3}$) és apreciablement inferior a la concentració màxima de buprofezin mesurada ($\approx 4 \text{ ng m}^{-3}$), tot i que l'ús d'aquest últim va ésser prohibit després de 2009.

Pel que respecta a la fase gas, cal destacar que tan sols sis insecticides –tots ells organofosforats- van ser detectats. Com era previsible, tenint en compte que és un dels insecticides més emprats al món, el clorpirifos va ésser el que es va detectar en una concentració més elevada i també amb la màxima freqüència, ja que es va detectar al 19% de les mostres. Les concentracions de clorpirifos mesurades es troben entre 29 fins a 1428 ng m^{-3} . Com ja s'ha mencionat, aquest insecticida s'empra en una ampla varietat de cultius, alguns dels quals molt estesos a la Comunitat Valenciana, com el de cítrics. La resta d'insecticides detectats a la fase gas ho han estat amb freqüències de detecció prou baixes, cap d'ells superant el 7% de deteccions. Per exemple, el clorpirifos-metil, mesurat en un 7% de les mostres, s'ha trobat en concentracions entre 20 i 51 ng m^{-3} . Sovint, si el clorpirifos no elimina la infecció sol aplicar-se clorpirifos-metil per a mantindre el límit de concentració (MRL) en la fruita dintre de la legalitat, tant per al clorpirifos

com per al clorpirifos-metil (MRL per a clorpirifos en taronges: 0.3 mg kg^{-1} ; MRL per a clorpirifos-metil en taronges: 0.5 mg kg^{-1}).

Per altra banda, malatió i metidatió es van detectar amb concentracions entre 50 i 580 ng m^{-3} malgrat estar ambdós exclosos de l'Annex I, en juny de 2008 i juny de 2007 respectivament. Entre els insecticides prohibits destaca la detecció de fentió, en un 30% de les mostres en concentracions elevades durant la campanya de 2009, detectant-se un màxim de 1268 ng m^{-3} en Benicarló. En particular, metidatió presenta cert potencial per a ésser transportat llargues distàncies donades les seues propietats físico-químiques, i també presenta una baixa capacitat de volatilització. El metidatió, es un tiadiazol organofosforat no sistèmic que presenta activitat insecticida i acaricida, amb una potent activitat inicial i persistent. Al sòl te molt poca mobilitat i es degrada ràpidament per fotòlisi i per l'acció biològica. A més a més, la majoria del mamífers el metabolitzen i l'eliminen. No obstant, és molt tòxic per a invertebrats marins i aus i lleugerament tòxic per a les abelles.

Durant les campanyes dutes a terme en 2011, destaca el clorpirifos, que s'ha detectat en el 78% de les mostres en fase gas i en el 60% de les mostres en la fase particulada. S'han mesurat concentracions en aire entre 0.15 i 18500 ng m^{-3} , tenint en compte les dues fases a les que s'ha mesurat. La concentració màxima determinada, 18500 ng m^{-3} en la UPV (València) pot justificar-se si el mostreig ha coincidit amb l'aplicació del plaguicida en la zona on es va situar el punt de mostreig. Aquest punt no ha pogut ésser confirmat. A la Comunitat Valenciana s'utilitza en els cultius de cítrics, fruiters, vinyes i hortalisses, essent aplicat segons els casos des de gener a setembre. Per aquesta raó, aquest plaguicida es detecta tant a Villar del Arzobispo com a València, malgrat tenir cultius diferents.

També s'ha detectat al 62% de les mostres en fase gas i al 64% de les mostres en fase particulada a les distintes localitzacions, l'hexitiazox,

acaricida molt emprat als cultius de la Comunitat Valenciana com a preventiu. Les concentracions mesurades han variat entre 0.12 i 133 ng m⁻³.

L'hexitiazox és una carboxamida no sistèmica que presenta activitat acaricida tant per ingestió com per contacte, amb un prolongat efecte residual podent mantenir la seua activitat fins a 2 mesos. Aplicat al sòl, no presenta moviment vertical, amb la qual cosa les possibilitats de que lixivie són reduïdes. S'utilitza en cultius de cítrics, fruiters de fulla caduca i vinyes entre d'altres. Es pot combinar amb altres plaguicides, però no amb olis minerals i piretroids sintètics. En general es considera innocu per a insectes benèfics i aranyes depredadores, no essent fitotòxic.

El clorpirifos-metil a la fase gas, s'ha detectat a les distintes localitzacions en gran nombre de mostres, des del 25% de la UPV fins al 75% de les mostres en Villar. Les concentracions mesurades també varien en un ample espectre, entre 10-1558 ng m⁻³.

Ambdós insecticides-clorpirifos-metil i hexitiazox- també s'han detectat en la fase particulada, amb freqüències menys significatives, de 38% i 85% respectivament.

11.3.1.2 Fungicides

A les campanyes que es van dur a terme entre 2008 i 2009 només es van detectar fungicides a la fase particulada, amb freqüències superiors al 6%. Carbendazim, amb un 37% de deteccions, i bitertanol, amb un 24%, van ser els composts detectats amb una major freqüència. Carbendazim, detectat amb una concentració màxima de ~2 ng m⁻³, es recomana aplicar-lo a les vinyes en gener, per altra banda també s'empra per a preveure la putrefacció dels fruits i per a controlar un ampli grup de malalties fúngiques, com la molsa o el míldiu. Per altra part, el bitertanol, detectat amb una concentració màxima de ~8 ng m⁻³, se recomanat el seu ús en arbres fruiters des de març fins maig.

La resta de fungicides observats presenten concentracions màximes que estan per sota de 1 ng m^{-3} .

El tebuconazol és un fungicida que es pot aplicar a una gran quantitat de cultius (alls, cebes, bajoquetes, arròs, civada etc). En el cas d'alls i cebes es recomana una primera aplicació només sembrar pulveritzant el sòl o aplicant el fungicida a l'aigua de reg. Gràcies a la seua activitat sistèmica, controla les malalties presents a la superfície externa de la llavor i, al mateix temps, a les de l'interior. Les seues deteccions al 2011 van ser més significatives que a 2008-2009 malgrat ser baixes. Aixó sí, les concentracions mesurades es trobaren entre pocs ng m^{-3} fins a 44 ng m^{-3} .

Pel que respecta a les campanyes dutes a terme en 2011, metalaxil i carbendazim van ser els detectats en major freqüència a la fase particulada, malgrat que les concentracions mitjanes d'ambdós composts foren van estar per sota de 1 ng m^{-3} . A la fase gas, en canvi, les freqüències de detecció foren més baixes, això sí, en concentracions més elevades. La resta de fungicides també van ser detectats però en concentracions i freqüències de detecció poc significatives.

El metalaxil, és una xililalanina sistèmica que presenta activitat fúngica específica, preventiva i curativa front a fongs peronosporals. Al sòl, es degrada mitjançant l'acció microbiana, amb un temps de vida mig de 19 dies. S'aplica, entre altres, a cultius de lletuga, col, cítrics i altres arbres fruitals, etc... sol o combinat amb altres productes.

11.3.1.3 Herbicides

Les mostres analitzades a les campanyes de 2008 i 2009 van presentar concentracions relativament baixes d'Herbicides. Tan sols destacar les deteccions de propaclor i propanil, emprats en oliveres i als camps d'arròs, i que van ser prohibits per la Unió Europea a finals de 2009. El primer dels herbicides es va detectar en un 21% de les mostres amb un màxim de

concentració de 5.8 ng m^{-3} ; per la seua part, el propanil es va detectar al 15% de les mostres amb un màxim de concentració de 0.82 ng m^{-3} . La resta d'herbicides detectats no presentaren cap significació.

Durant els mostrejos de 2011, els herbicides tan sols van ser detectats en fase gas, en concentracions relativament baixes, uns pocs ng m^{-3} . Tenint en compte que tant propaclor com propanil no estaven autoritzats, implica que hi podria haver un ús incorrecte d'aquests composts. Per altra banda, malgrat no ser considerats composts persistents, els seus temps de vida mitja a l'atmosfera amb respecte la reacció amb els radicals OH (Taula 11-8) fan que puguen ser transportats si més no, a distàncies mitjanes ($t_{\text{propaclor}}=14 \text{ h}$ i $t_{\text{propanil}}=34 \text{ h}$). És important tenir en compte que aquest transport pot arribar lluny si el plaguicida es desplaça durant les hores nocturnes ja que, en eixe cas, no hi ha reacció amb els radicals OH i la reacció amb ozò és menyspreable.

Per altra banda, hi ha un grup de plaguicides que tan sols s'han detectat a la fase de partícules, de manera molt escassa i poc significativa. És tracta de diclorvos, difenilamina i dilox.

No deixa de ser sorprenent la detecció de plaguicides la comercialització dels quals no estava permesa durant els anys en què es feren les campanyes, com ocorre en els casos de fentió o propaclor.

Els plaguicides detectats amb les concentracions més altes en fase gas són, com era d'esperar, aquells que tenen un major ús en els cultius mediterranis de les àrees estudiades: clorpirifos, clorpirifos-metil, hexitiazox o piriproxifen. Aquests composts es detecten en ambdues fases, la gasosa i la particulada. En quant a les partícules, l'espectre de plaguicides detectats es lleugerament diferent, degut a les distintes propietats físico-químiques dels composts.

11.3.1.4 Partició entre les fases gas i de partícules:

Recordant que, segons el FOCUS air group, els composts amb una Pressió de vapor major de 10^{-5} Pa (a 20°C) tenen una alta probabilitat de trobar-se en l'aire. Tenint aquest paràmetre en ment, la fase majoritària per als plaguicides seleccionats es mostra a la Taula 11-14.

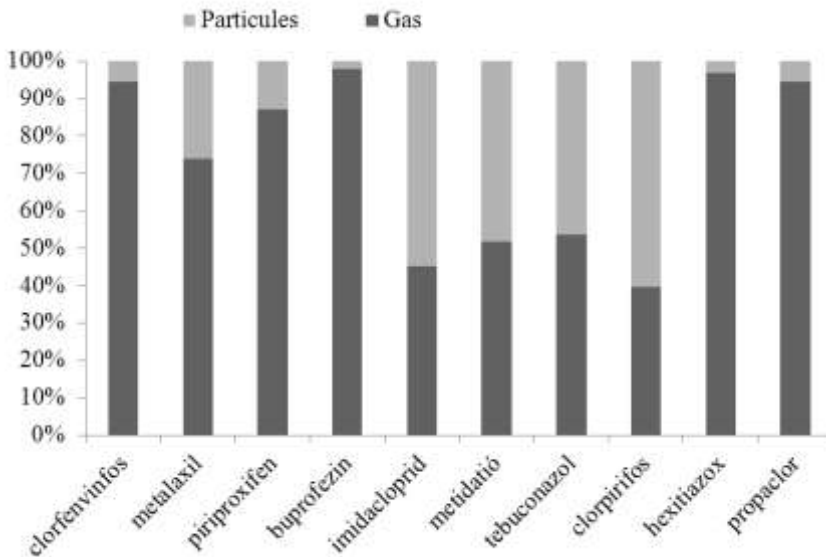


Figura 11-7: Partició entre les fases gas i partícules per a 10 plaguicides detectats en la campanya de mesura.

Taula 11-14: Pressió de vapor i fase majoritària esperada per als plaguicides seleccionats.

Compost	Pressió vapor (mm Hg at 25°C)	Pvap (Pa)	Fase majoritària
Abamectina	1.46E-30	1.95E-28	Part
Azoxistrobin	4.95E-10	6.60E-08	Part
Benfluralina	6.53E-05	8.71E-03	Gas
Bitertanol	1.41E-10	1.88E-08	Part
Buprofezin	8.45E-07	1.13E-04	G/P
Carbendazim	5.44E-09	7.25E-07	Part
Clorfenvinfos	7.50E-06	1.00E-03	Gas
Clorpirifos	2.05E-05	2.73E-03	Gas
Clorpirifos-metil*	7.19E-05	9.59E-03	Gas
Diclobenil	6.60E-04	8.80E-02	Gas
Etalfluralina	8.78E-05	1.17E-02	Gas
Fention	1.38E-04	1.84E-02	Gas
Hexitiazox	4.38E-10	5.84E-08	Part
Imazalil	1.19E-06	1.59E-04	G/P
Imidacloprid	1.68E-06	2.24E-04	G/P
Lindà	3.52E-05	4.69E-03	Gas
Malatí	3.38E-06	4.51E-04	G/P
Metalaxil	2.48E-05	3.31E-03	Gas
Metidatí	2.16E-06	2.88E-04	G/P
Ometoat	6.04E-05	8.05E-03	Gas
Propaclor*	2.30E-04	3.07E-02	Gas
Propanil	9.08E-07	1.21E-04	G/P
Piriproxifen	1.37E-06	1.83E-04	G/P
Tebuconazol	4.61E-08	6.15E-06	Part
Tiabendazol	6.23E-10	8.31E-08	Part
Trifluralina*	4.58E-05	6.11E-03	Gas

Tiabendazol i azoxistrobin presenten les pressions de vapor més baixes (Taula 11-14)- a excepció de l'abamectina, no detectada en cap mostra-, el que és coherent amb el fet que la seua partició entre les fases gas i particulada estiga afavorida per a la segona, tal i com mostren les freqüències de detecció de la Taula 11-13. No obstant, cal destacar la detecció de carbendazim en fase gas en una concentració màxima molt

elevada, el que podria ser indicatiu d'haver mostrejat molt prop del moment de l'aplicació. La seua fase majoritària és la particulada, com es veu clarament al considerar les freqüències de detecció, amb un 64% a aquesta front a un 19% en la fase gas.

Els casos de bitertanol, amb una major detecció a la fase gas que a la particulada –malgrat que en concentracions molt baixes a tots els casos- i l'hexitiazox, amb una detecció semblant en ambdues fases, serien explicables al tenir en compte que els resultats de la Figura 11-7 són una combinació de les dades obtingudes en tres localitzacions diferents en diferents estacions de l'any, amb la qual cosa les condicions meteorològiques són clarament diferents. Aquesta diferència en les condicions meteorològiques pot influir en la partició dels plaguicides entre les dues fases, tot i que la majoria de les mostres es van prendre a la primavera. De qualsevol manera, els resultats obtinguts semblen els esperats per a buprofezin, imidacloprid, metidatió i piriproxifen quan són emesos a l'atmosfera. Pel contrari, clorfenvinfos, clorpirifos, propaclor i metalaxil presenten pressions de vapor majors, i per tant és d'esperar que la fase gas es veja afavorida respecte de la fase particulada.

Ara bé, donat que els plaguicides en fase gas es mesuren a la Comunitat Valenciana en poques ocasions, és complicat poder avaluar i estudiar tendències sobre el seu comportament i la seua partició entre les dues fases. Per altra banda el punt de mostreig podria influir en la partició dels plaguicides entre les dues fases (Scheyer et al 2008). Les mostres preses prop dels punts d'aplicació, com València (UPV) i Villar, poden ser recollides en fase gas si s'ha mostrejat durant o just després de l'aplicació als cultius. Clorfenvinfos presenta un comportament que està d'acord amb les seues propietats físico-químiques amb una major presència en la fase gasosa.

No obstant, en la majoria dels casos, les deteccions episòdiques en la fase particulada poden ser degudes al transport a curta distància, bé procedents de la zona de Villar o bé de la zona de València, gràcies al règim de brises.

Els insecticides aplicats als conreus poden re-suspendre's i ser transportats pel vent associant-se a partícules de reduït tamany, raó per la qual poden determinar-se en la fase particulada. Per exemple, el clorpirifos es va detectar en les 3 localitzacions (23-24 juny). En Villar i València es va observar en la fase gasosa en concentracions elevades (132 i 393 ng m⁻³, respectivament), el que és coherent amb la seua pressió de vapor i els punts de mostreig, propers a conreus on s'aplica el plaguicida. No obstant, a Paterna es va detectar en un concentració més baixa (89 ng m⁻³). Aquestes mesures serien conseqüència del transport a curta distància del plaguicida que es transportat des de les zones d'aplicació a zones de no-aplicació.

11.3.1.5 Tendències estacionals

Per a tractar d'estimar les tendències estacionals dels plaguicides detectats durant les campanyes que s'han dut a terme, s'han representat des de la Figura 11-8 fins la Figura 11-15 les concentracions dels composts més significatius tant a la fase gas i a la particulada durant els distints períodes de mostreig. S'ha de tenir present en tot moment, que el nombre de dies mostrejats foren pocs, de cara a buscar una tendència. No obstant, amb les dades de què es disposa es va a tractar d'obtenir, una valoració aproximada.

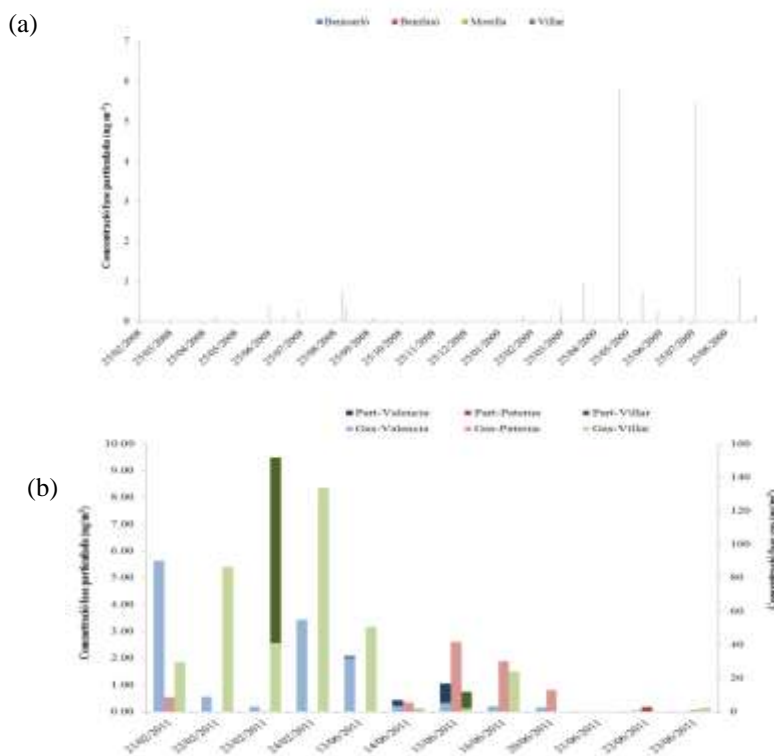


Figura 11-8: Concentracions mesurades d'hexitiazox (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

L'hexitiazox es detectat durant 2011 en un major nombre d'ocasions, a les mostres d'hivern en València i en Villar. La Conselleria d'agricultura recomana l'aplicació d'hexitiazox als mesos de febrer i juny (entre d'altres i que són els que ens ocupen). En les primeres campanyes, la majoria de les deteccions es van fer a l'estiu (entre els mesos de juny i agost); no obstant en 2011 les concentracions més elevades van ser a l'hivern (veure Figura 11-8). El fet de detectar-se un major nombre de vegades en hivern pot ser degut a que la radiació solar i les reaccions foto-químiques tenen una menor importància a l'hivern. Donat que té un temps de vida mitja a l'atmosfera amb respecte dels radicals OH de menys de 4 h, queda clar que la

desaparició d'aquest compost a l'hivern es de preveure que siga menor que a l'estiu.

Segons la seua pressió de vapor (Taula 11-14), es tracta d'un compost que tendeix a trobar-se en la fase particulada. No obstant això, ha estat detectat més vegades a la fase gasosa que a la particulada, a més de trobar-se en concentracions molt més elevades en fase gas que en forma de partícules. Varies són les explicacions possibles per a aquest fet. Per una banda, s'ha de tenir present que avaluar la tendència d'un plaguicida a estar en una fase o en una altra és un fenomen complex (estrictament parlant també s'ha de tenir en compte el valor de la constant de Henry, la constant d'intercanvi octanol-aigua, a més a més de la pressió de vapor) , i el considerar tan sols el valor de la seua pressió de vapor és una simplificació que dóna una idea, ràpida, d'aquesta tendència. Per altra banda, el mètode d'aplicació del plaguicida és un factor decisiu a l'hora de que aquest es pugui trobar, en un moment donat, en una fase o una altra. No és el mateix que s'aplique mitjançant spray, que farà que una part pugui fàcilment trobar-se a la fase gas, que dissolt en l'aigua de reg o situat al sòl.

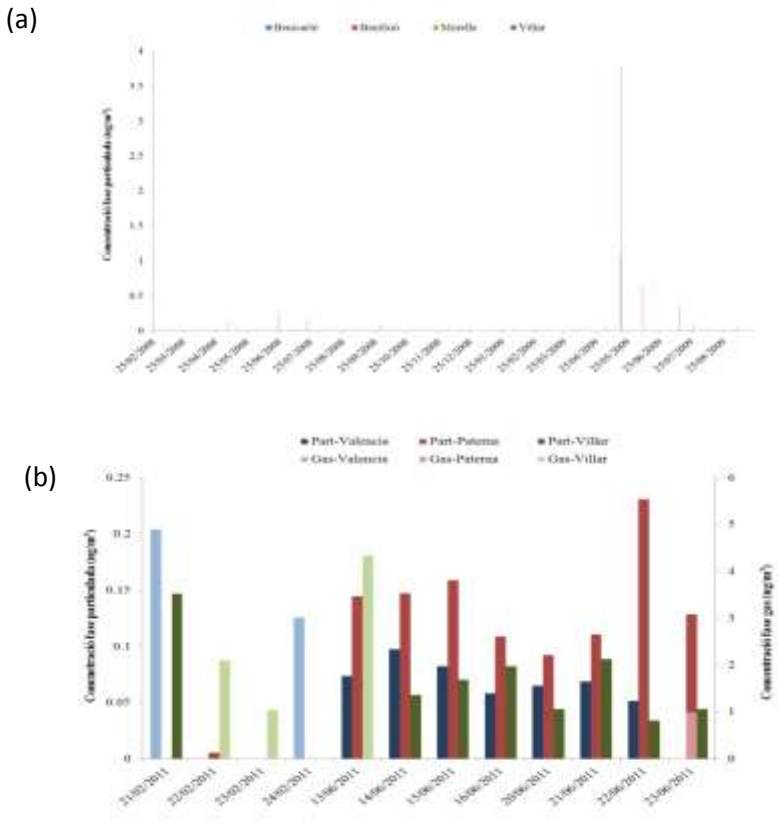


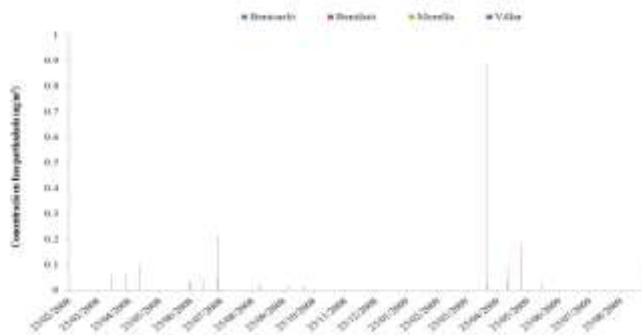
Figura 11-9: Concentracions mesurades de piriproxifen (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

El perfil de concentracions de piriproxifen és prou semblant en les campanyes realitzades durant 2008-2009 i 2011, essent maig- juny els mesos on més deteccions es troben. A les campanyes de 2008-2009 destaquen les deteccions a Benifaió, de concentracions superiors a les de les altres localitzacions. Aixó probablement es deu al fet que a Benifaió el punt de mostreig es trobava envoltat de cultius cítrics convencionals. Per aquesta raó al 2011, on cap dels punts de mostreig estava tan prop de zones de cultiu, les concentracions a la fase particulada són prou més baixes com es pot observar a la Figura 11-9 (a) i (b). És de destacar que el punt de mostreig de

Benifaió estava dins d'una masia de cultius ecològics, això sí, totalment envoltada de cultius citrícoles convencionals.

En el cas de l'imidacloprid, les dades obtingudes en 2008-2009 i 2011 són prou semblants en termes de concentració com pot observar-se en la Figura 11-10. La seua detecció en punts on apenes hi ha cultius pot estar relacionada amb l'ús d'aquest insecticida en animals domèstics –com gossos i gats- i per al control de plagues en gespa i altres espècies de jardineria. Malgrat no estar prohibit a la UE, França va prohibir el seu ús en 1999 degut al possible efecte que té aquest insecticida en el col·lapse dels rucs de les abelles, reduint les seues poblacions i la producció d'abelles reina.

(a)



(b)

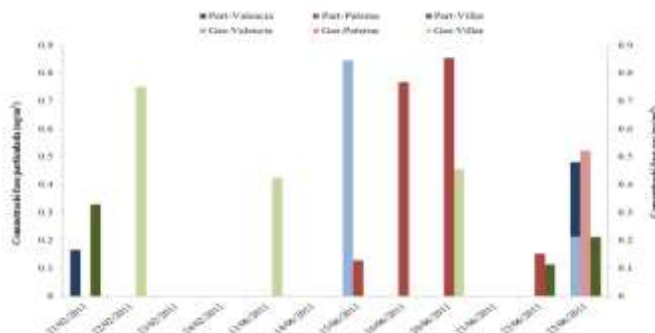


Figura 11-10: Concentracions mesurades d'imidacloprid (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

El metidatió és un dels composts no permessos que va ser detectat durant totes les campanyes de mesura, tant en 2008-2009 com al 2011. Donades les seues característiques, pot trobar-se tant a la fase gas com a la particulada, com es pot observar a la Figura 11-11. Es tracta d'un compost que, en fase gas pot reaccionar amb els radicals OH i amb la llum solar directa. En la fase particulada pot ser eliminat per deposició humida o seca. El seu us no estava permès durant els mesos estivals, recomanant-se la seua aplicació –abans de que el prohibiren- a l'hivern o tardor. A les primeres campanyes tan sols es va detectar en fase gas, malgrat que durant 2011 ho fou tant en fase gas com en particulada, el que està d'acord amb les seues propietats fisico-químiques.

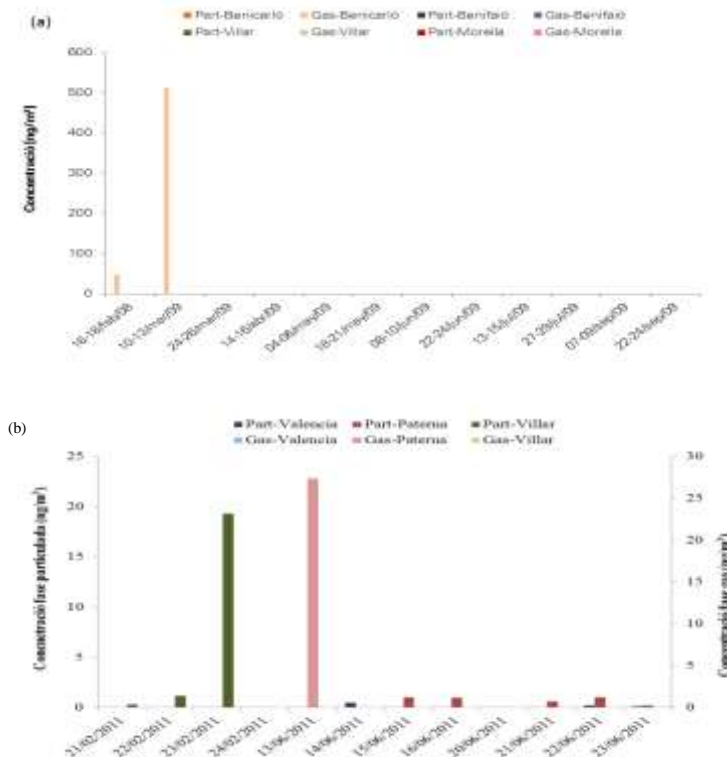


Figura 11-11: Concentracions mesurades de metidatió: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

El tebuconazol és un triazol sistèmic amb activitat fungicida preventiva, curativa i erradicant. Pot ser aplicat en pulverització foliar o en el sòl. La seua degradació al sòl és ràpida i no es produeix acumulació, com tampoc és molt mòbil, no tendeix a lixiviar. En les dosis recomanades tant les llavors com els cultius el toleren bé. Ara bé, per a evitar la generació de cepes de fongs resistents, es recomana intercalar l'ús d'altres fungicides amb un mode d'acció diferent. Per les seues propietats fisico-químiques és poc probable que es trobe a la fase gas, malgrat que en les campanyes realitzades durant 2011 sí que es va detectar en aquesta fase. Una explicació plausible és que el mostreig havera coincidit amb una recent aplicació en forma de pulverització.

Sense oblidar la diferència en el tipus de localitzacions de mostreig en els dos períodes de campanyes considerats (2008-2009 i 2011), és cridaner el fet que a les primeres campanyes les concentracions trobades van ser ostensiblement més baixes que a les campanyes dutes a terme en 2011, entre un i dos ordres de magnitud superiors com queda patent a la Figura 11-12. Les zones escollides per a les campanyes inicials on es va detectar el tebuconazol eren, fonamentalment, àrees de cultiu cítrícola –Benicarló i Benifaió- on el tebuconazol no és un dels fungicides recomanats. Ara bé, per a les campanyes de 2011 les zones de mostreig tenien una major proporció de cultius ornamentals, conreus d'hortalisses i, en Villar, cultius de secà. Entre les aplicacions del tebuconazol destaquen els cultius d'hortalisses – com lletugues, tomates, albergines etc-, de lleguminoses i en arbres fruitals com bresquillers, pomeres o oliveres, a més de en vinyes. Aixó és coherent amb el fet que les concentracions detectades a les localitzacions de 2011 foren més elevades que les produïdes a les campanyes inicials.

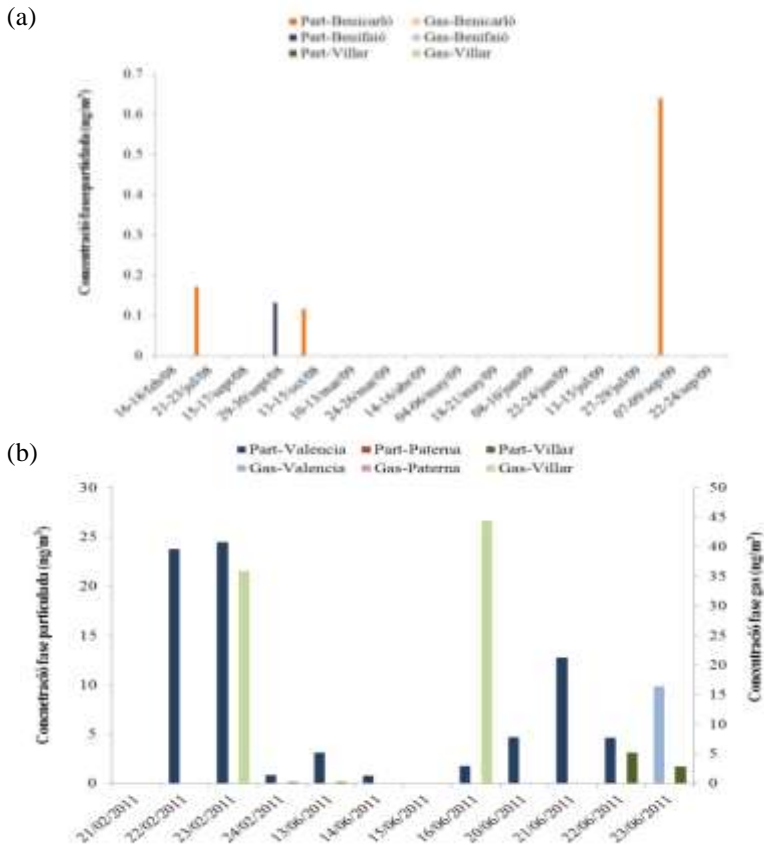


Figura 11-12: Concentracions mesurades de tebuconazol: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

El període d'aplicació recomanat per a emprar clorpirifos, per les institucions responsables, és des de febrer a setembre. A la Figura 11-13 (a) i (b) es pot observar l'estacionalitat de les mesures realitzades. Les deteccions s'observen majoritàriament en febrer i posteriorment en juny, tant a les campanyes inicials com a les realitzades en 2011. La principal diferència entre les campanyes inicials i les finals es troba a les concentracions mesurades. Les campanyes de 2008-2009 mostren valors per sota de 3 ng m^{-3} en la fase particulada front a concentracions superiors a 20000 ng m^{-3} en

2011. Aquest fet podria ser degut a la coincidència del mostreig amb una aplicació. A la fase gas també s'observa un clar increment en les concentracions de 2008-2009 a 2011. Degut a la desconeixença dels moments exactes en què es van dur a terme les aplicacions dels plaguicides, és probable que aquest increment simplement siga conseqüència d'haver mostrat en moments molt propers a l'aplicació.

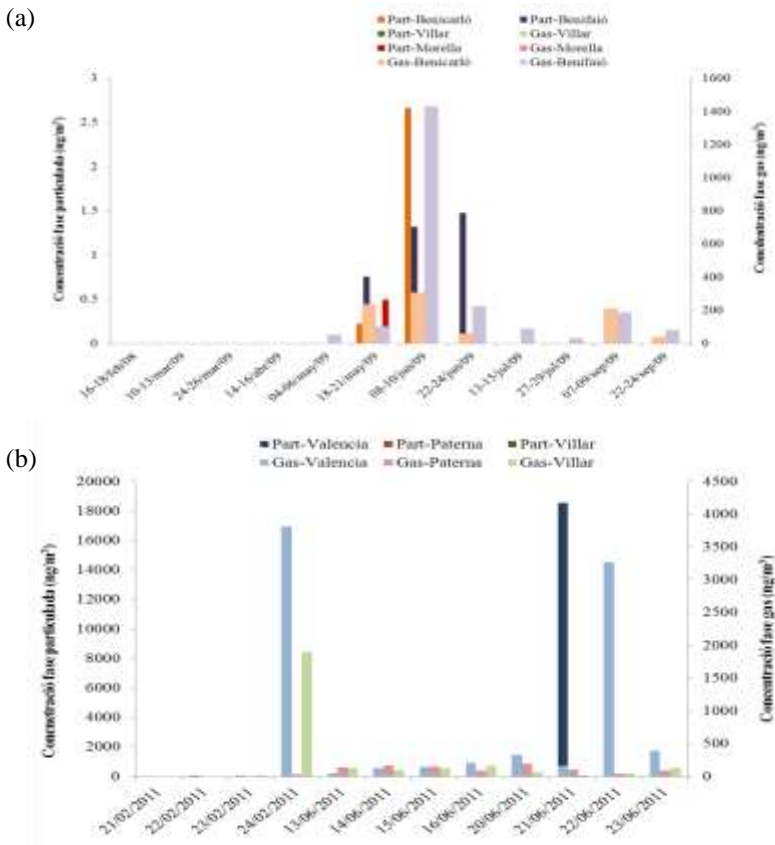


Figura 11-13: Concentracions mesurades de clorpirifos: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

L'ús del propaclor va ser prohibit durant el desenvolupament de les campanyes de 2009, malgrat que es va detectar tant en 2008-2009 com al

2011. Es recomana la seua aplicació durant la primavera, no obstant, s'han observat deteccions al llarg de tot l'any, com pot veure's a la Figura 11-14 (a) i (b). Malgrat estar afavorida la fase gas front a la particulada, a les campanyes de 2008-2009 tan sols es va detectar a la fase gas en una única ocasió. No obstant, durant les mesures de 2011 les deteccions a la fase gas van ser majoritàries. El que no és fàcilment explicable és la seua detecció, tenint en compte que el seu ús estava prohibit.

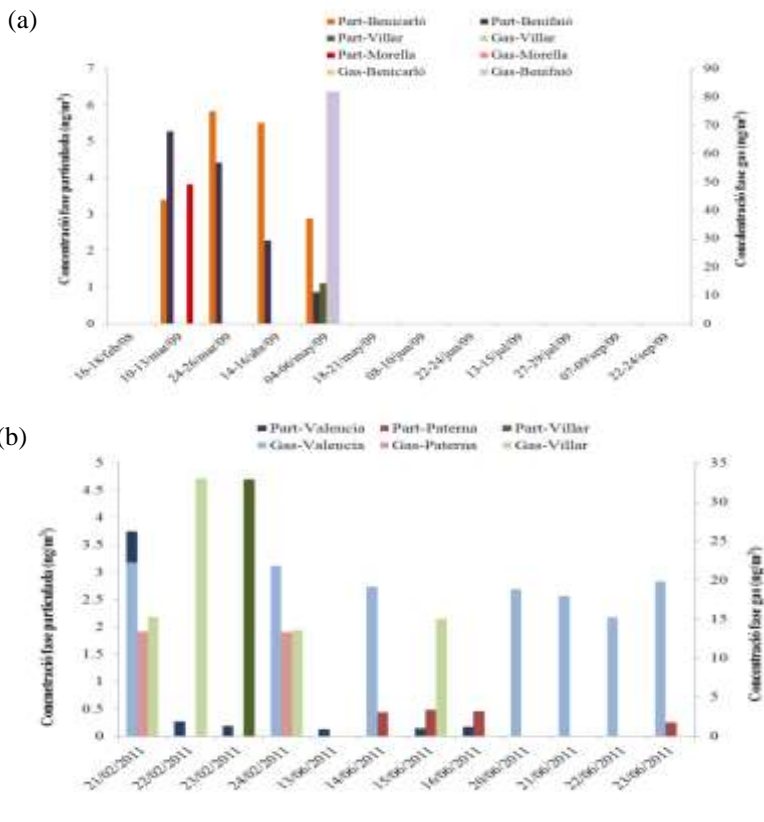


Figura 11-14: Concentracions mesurades de propilacetat: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

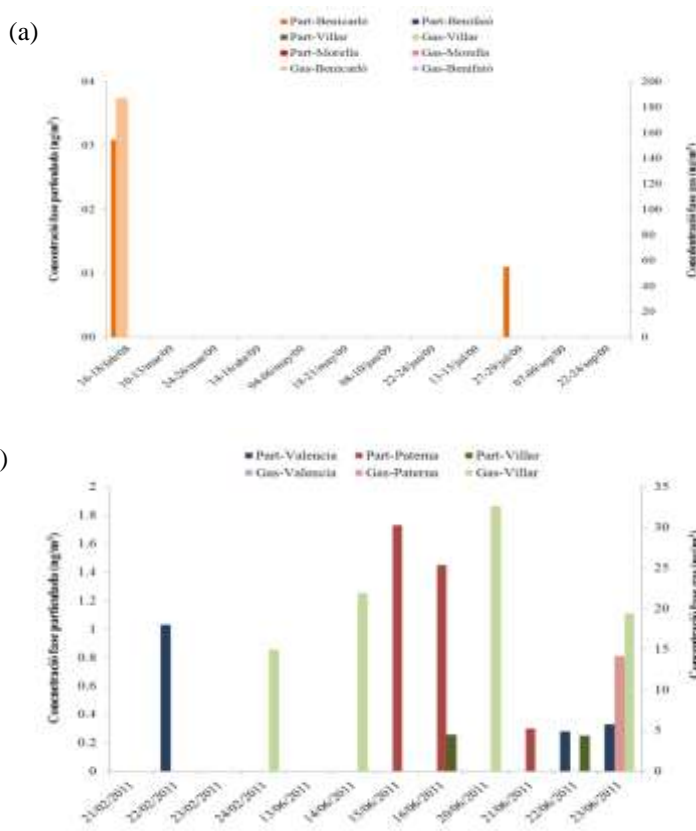


Figura 11-15: Concentracions mesurades de clorfenvinfos: (a) campanyes de 2008-2009, (b) campanyes de 2011.

En el cas del clorfenvinfos malgrat que la fase que es veu afavorida és la gasosa, durant les campanyes dutes a terme s'ha detectat també en la fase particulada. Les concentracions mesurades en la fase particulada són prou semblants, tant en 2008-2009 com a 2011, com s'observa en la Figura 11-15 (a) i (b). Ara bé, la fase gasosa presenta un comportament diferent, molt semblant al del propaclor, amb tan sols una detecció en 2008-2009 però de concentració molt més elevada que les concentracions gasoses mesurades en 2011. S'observen deteccions en febrer, període recomanat d'aplicació en vinyes, ara bé, també en juny.

Les condicions meteorològiques durant els períodes en què es van agafar les mostres a 2011 van ser les típiques de les zones mediterrànies, amb un règim de brises a primeres hores del dia des de la mar fins a l'interior i una recirculació en sentit contrari en les hores nocturnes. D'aquesta manera, composts presents en la zona de València (UPV) poden arribar a l'interior (Paterna –CEAM- i/o Villar) durant el dia per a tornar, al final del dia, en concentracions inferiors a la costa.

Com es pot observa a les Figura 11-16, els perfils que mostren els diferents punts de mostreig, en el que respecta a la fase particulada són característics dels usos de cada zona. Els perfils de Paterna, Burjassot i Villar són molt semblants, no obstant les concentracions mesurades als dos primers punts són, aproximadament, la meitat de les mesurades a Villar. Aquest fet indica que Villar és un punt d'aplicació de plaguicides mentre que Paterna i Burjassot (poblacions molt properes entre elles) semblen ser un punt de pas o d'aplicació molt escassa (usos en jardineria i ús domèstic). Considerant Villar, metidatió, és el més important entre els plaguicides detectats seguit per l' hexitiazox. El que està justificat donats els cultius de vinyes, oliveres i fruitals de secà on hexitiazox i metidatió s'apliquen per a preveure infestacions diverses.

El perfil que s'observa al punt de mostreig de València, localitzat en la UPV, mostra que malgrat semblar un punt urbà, nota la presència de plaguicides com si fos una estació rural amb nivells de concentració similars als que s'observen en Villar, superiors als que s'observen en Paterna i Burjassot. En aquest cas el plaguicida detectat en major concentració és el tebuconazol, seguit per l'hexitiazox, acaricida molt emprat a la Comunitat Valenciana.

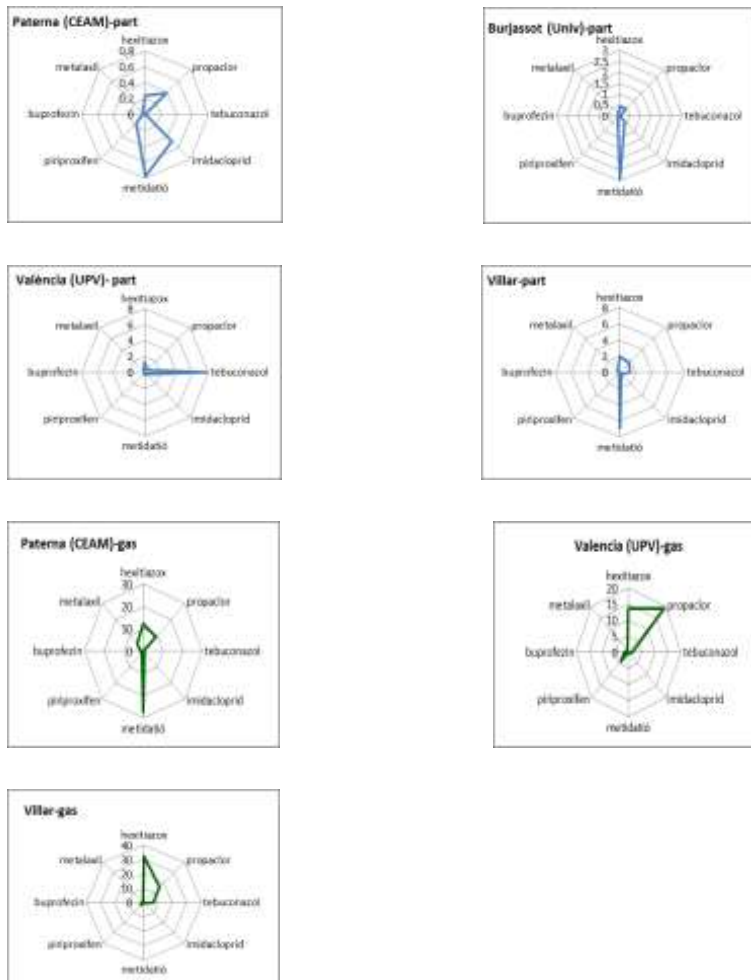


Figura 11-16: Perfils de les diferents localitzacions de mostreig amb les concentracions mitjanes (ng/m^3) per als plaguicides més importants (no s'ha considerat el clorpirifos perquè la seua concentració en fase particulada és molt superior a la resta).

Pel que respecta a la fase gas, les diferències en els perfils ho són a nivell de concentració i d'aspecte. Villar presenta nivells de concentració clarament superiors a València i Paterna. Sent aquesta última la que presenta els nivells

més baixos, en quant a concentració, fet lògic tenint en compte que es tracta d'una àrea on apenes hi ha cultius, tan sols la presència de zones ajardinades justificaria l'us de plaguicides.

El perfil que presenta cada una de les localitzacions, a les dues fases, és clarament diferent. El perfil observat a Paterna (CEAM) i a Burjassot (Univ.) en la fase particulada és clarament diferent. En aquest cas, malgrat que ambdues localitzacions estan molt properes geogràficament i les necessitats de plaguicides per als parcs o cultius del voltant haurien de ser molt semblants s'observen diferències tant en les concentracions detectades com en els plaguicides mesurats. A la fase gas, queda demostrat que l'hexitiazox és un compost àmpliament emprat.

La majoria dels plaguicides seleccionats per a mesurar en camp tenen temps de vida mitjans en l'atmosfera que van d'un poc menys d'una hora fins a poques hores, a excepció del lindà . Aquest fet condiciona el que aquests composts puguin sofrir transport a mig termini i arribar a àrees allunyades dels punts d'aplicació en funció de la direcció i la velocitat del vent.

Si tenim en compte la quantitat de compostos diferents detectats a cada un dels punts de mostreig Figura 11-17 , comparant les mostres preses a l'hivern i les de l'estiu, s'observa que a l'estiu la meitat del plaguicides es detecten en fase gas i l'altra meitat en fase particulada. A l'hivern es detecten més plaguicides en la fase particulada que en la fase gas; excepte en el cas de Villar, on són més els plaguicides detectats a la fase gas.

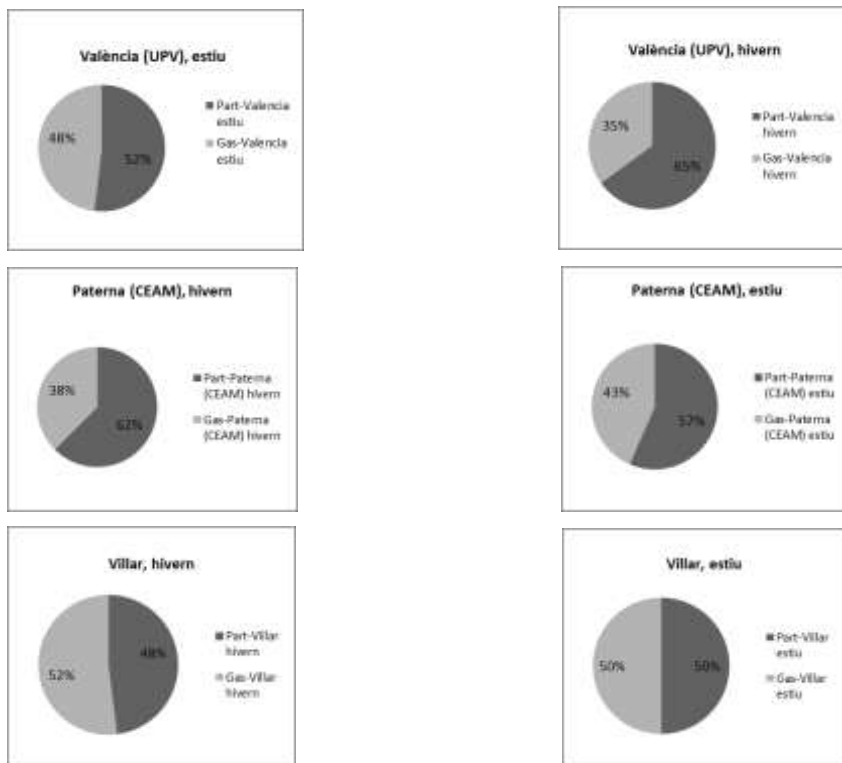


Figura 11-17: Composts detectats a cada un dels punts de mostreig tant en fase gas com en fase particulada.

Dels plaguicides seleccionats, aproximadament la meitat tenen major tendència a trobar-se en fase gas. L'altra meitat de compostos es divideixen equitativament entre els que tenen tendència a trobar-se en fase particulada i els que estan en equilibri entre ambdues fases (segons les condicions meteorològiques, el mètode d'aplicació, etc...). Aquest fet podria justificar el que, a l'estiu, pràcticament es detecten el mateix nombre de plaguicides a cada fase perquè els que poden estar en qualsevol de les dues tendeixen a volatilitzar-se gràcies a les altes temperatures. Per la mateixa raó, a l'hivern, amb temperatures més baixes i per tant menys volatilització dels plaguicides aplicats, la quantitat de plaguicides –en quant a composts diferents– és superior

en la fase particulada amb l'excepció de Villar, on segueix mantenint-se la mateixa tendència que a l'estiu. Un possible motiu d'aquest comportament diferent a la resta dels punts de mostreig, podria ser el fet que els cultius de Villar són clarament diferents als que poden trobar-se a València, Paterna o Burjassot. A la primera localització es poden trobar cultius de vinya, arbres fruiters etc. El punt de mostreig situat en València (a la UPV) està proper de cultius de cítrics, en canvi tant Paterna com Burjassot poden considerar-se punts de mostreig urbans, ja que els plaguicides detectats en aquests dos punts tenen una alta probabilitat de ser conseqüència del transport o bé d'usos domèstics o de jardineria ja que no hi ha extensions de cultius al seu voltant.

Villar i València, són els dos punts de mostreig on hi ha cultius i, alhora, es troben als extrems d'una línia imaginària que aniria des de València cap a l'interior fins arribar a Villar per la conca del riu Túria. D'aquesta manera, els plaguicides detectats a Paterna o Burjassot poden vindre de qualsevol de les altres dues localitzacions depenent del moment del dia i l'època de l'any.. Meteorològicament, la conca del Túria es caracteritza per presentar el clàssic règim de brises característic de les zones mediterrànies. Aquest règim fa que, a l'estiu, durant el dia i primeres hores de la vesprada, les brises es desplacen cap a l'interior i per la nit, canvien de direcció i vagen cap a la mar –en direccions perpendiculars a la costa (Millan, et al. 1996). Segons Millán a la mediterrània occidental es produeix una organització regional des d'abril fins octubre deguda a la brisa, el fluxos de retorn en altura i la seua subsidència sobre la mar. La superfície dels fluxos alimenta les brises combinades i el retorn flueix cap a dalt. D'aquesta manera, els contaminants emesos al llarg de la costa segueixen aquests fluxos de retorn de les brises i queden retinguts sobre la mar a altes altures, esperant el retorn. Si aquestes condicions perduren, els contaminants (i també el vapor d'aigua) es recirculen verticalment en uns 3-4 dies (Millan, et al. 2005). Aquesta recirculació vertical és una de les possibles causes de la contaminació de fons que presenten la

majoria de les ciutats costeres que envolten la mar Mediterrània occidental (fins uns 80 km de la costa). La Figura 11-18 esquematiza els processos mencionats, tant durant el dia com la nit.

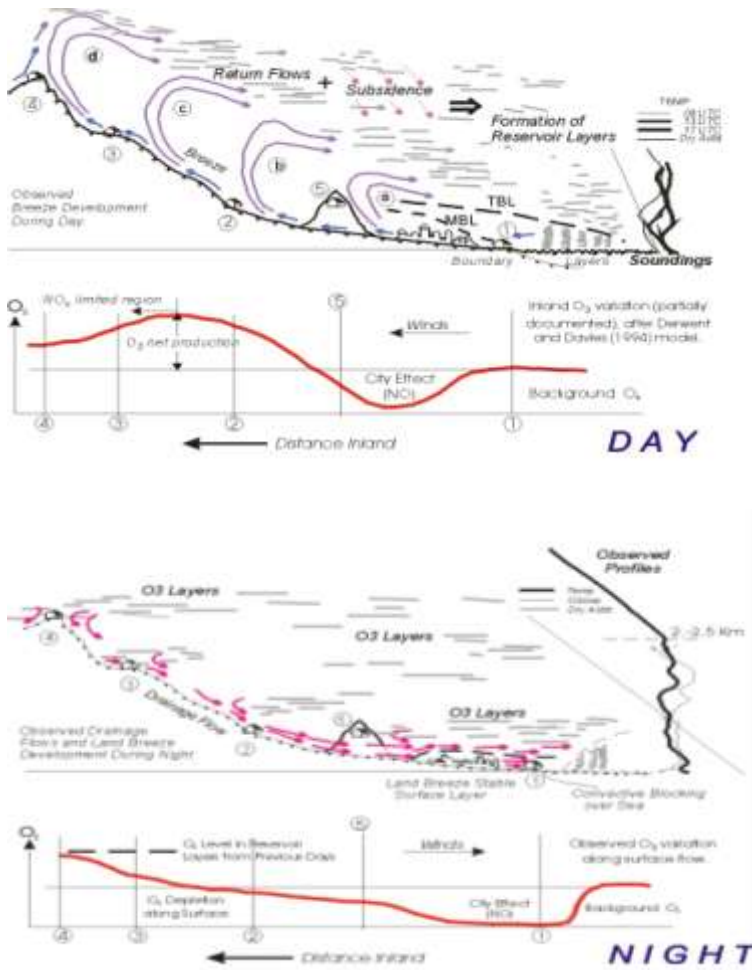


Figura 11-18: Esquemes de la recirculació que es produeix durant el dia i la nit a les àrees costeres mediterrànies. (font: Millan et al 2006)

Segons alguns estudis (Scheyer et al 2008) durant el transport de curta distància entre el punt d'aplicació cap a àrees sense tractament de plaguicides,

alguns compostos poden mostrar una evolució en la seua partició entre les distintes fases gas/partícula. Aquest treball constata la presència de plaguicides que eren detectats en la fase gas en la zona d'aplicació i en la fase particulada en les àrees allunyades on no hi havia tractament de plaguicides. Aquest fenòmen, suposen que ocorre per la combinació produïda entre les propietats físico-químiques del plaguicida, la foto-degradació als punts d'aplicació i les condicions meteorològiques.

Als estudis de camp realitzats s'ha pogut observar la presència de plaguicides prohibits, tals com propanil, clorfenvinfos o metidatió. Per altra banda, alguns dels plaguicides presenten volatilitats altes, malatió, buprofezin i metalaxil entre d'altres. Un altre grup presenta volatilitats relativament baixes, com per exemple, azoxistrobin o tebuconazol. La detecció d'aquests últims composts, al temps que la presència en la fase particulada d'aquells amb una volatilitat més elevada, pot ser deguda a l'efecte conjunt de varios factors com el mode d'aplicació, les condicions meteorològiques i les propietats físico-químiques que poden afavorir el transport a curtes o mitjanes distàncies des del punt d'aplicació.

Amb tot, l'origen d'alguns dels plaguicides detectats no està del tot aclarit, sobretot pel que respecta als plaguicides prohibits, com és el cas de fentió, malatió o clorfenvinfos, entre altres. És possible que aquests composts estiguin presents degut a fenòmens de transport (Tuduri, et al. 2006) a més a més d'un ús indebut dels mateixos.

Resulta particularment interessant observar la presència de plaguicides a Benifaió, on el punt de mostreig estava situat a l'interior d'una masia amb cultiu ecològic, malgrat que envoltada de conreus cítrics convencionals. Obviament, el fet de detectar la presència de plaguicides a l'aire –tant a la fase gas com a la particulada- no implica necessàriament que els fruits estiguin

afectats. No obstant seria recomanable estudiar casos com aquest, on cultius ecològics i convencionals conviuen amb molta proximitat.

També és interessant la detecció d'alguns plaguicides a Morella, punt escollit com a blanc i situat al cim d'una muntanya sense cultius intensius en les seues proximitats. En aquest cas, sembla prou clar el transport dels plaguicides des de les zones de cultiu de secà situades al voltant de la ciutat de Morella.

Per altra banda, les deteccions de plaguicides a Burjassot i Paterna, on la presència de cultius intensius és inexistent, demostren l'ús dels plaguicides més enllà de les aplicacions agrícoles.

Tenint en compte el tipus de plaguicides detectats en major quantitat, és de destacar el clorpirifos i, en menor mesura, el clorpirifos-metil. En comparació amb altres estudis (Scheyer et al 2007), (Coscolla, et al. 2010) en altres zones europees on els plaguicides més detectats han estat els herbicides, en aquests estudis els més detectats han estat els insecticides, amb especial protagonisme del clorpirifos i l'hexitiazox.

La majoria dels plaguicides han estat detectats als períodes recomanats per les institucions oficials, encara que també han aparegut deteccions en altres èpoques de l'any. Aixó probablement signifie que les pèrdues que es produeixen als conreus durant o després de l'aplicació dels plaguicides és prou significativa ja que molts dels composts detectats són considerats no persistents.

Com és d'esperar, tardor i hivern són les èpoques amb menys detecció de plaguicides, el que és coherent amb el fet que és quan menys enfermetats es produeixen (sobretot les relacionades amb l'atac d'insectes) a més a més del fet que les baixes temperatures no afavoreixen la volatilització dels plaguicides. Així, la primavera, l'estiu i l'inici de la tardor –cal tenir en compte que a la regió considerada, les condicions meteorològiques del principi de la tardor són

prou semblants a les de la primavera- són les èpoques en què més plaguicides és detecten, tant en concentració com en varietat.

Dels plaguicides avaluats, tan sols lindà i diclobenil es consideren persistents. El lindà no ha estat detectat a cap de les campanyes de mesura realitzades, i el diclobenil ho ha estat en mínimes ocasions. Propanil i tebuconazol presenten temps de vida a l'atmosfera respecte de la reacció amb els radicals OH de 34 h i 11 h, respectivament (segons càlculs teòrics (EPIweb 2002)). Quant més elevats siguin els temps de vida, major és la probabilitat de que els composts en qüestió patesquen transport a llargues distàncies, o com a mínim, distàncies mitjanes (entre 1 km i 1000 km).

Tot i que molts autors relacionen la detecció de plaguicides amb la proximitat al punt d'aplicació, és important no oblidar-se de la relació que aquestes deteccions tenen amb els usos locals que es fa d'aquests plaguicides (Scheyer et al 2007). Per altra banda, altres factors també hi poden afectar, com poden ser la partició entre les fases gas i particulada, la deposició seca i la humida, la degradació atmosfèrica, el transport i la dispersió (Peck i Hornbuckle 2005). La dispersió pot produir-se durant les hores nocturnes llavors no hi ha degradació fotoquímica, el que pot ajudar a que el plaguicida pugui ésser detectat en punts allunyats del punt d'aplicació. A més a més, tenint en compte el règim de brises característic de la costa mediterrània, els contaminants emesos en la costa poden, potencialment, arribar a punts de l'interior i més tard, al llarg del dia tornar, potser degradats a algun compost secundari, a les àrees de la costa, en funció de les condicions meteorològiques del moment.

IV.- CONCLUSIONS

12 CONCLUSIONS

12.1 Conclusions generals

En aquesta memòria s'ha aprofundit en el coneixement del comportament atmosfèric d'alguns plaguicides. S'ha mostrat la utilitat dels reactors foto-químics, o càmeres foto-químiques, per a l'estudi de composts semi-volàtils com són els plaguicides, que no poden ser estudiats adequadament en cambres de menor tamany degut a les pèrdues en parets. En concret, amb aquest estudi s'ha aportat informació novedosa sobre els temps de vida atmosfèrica dels plaguicides i els seus mecanismes possibles de reacció. És interessant mencionar que, tot i que les constants de velocitat amb els radicals OH s'obtenen mitjançant el mètode relatiu, l'ús de les càmbres de reacció EUPHORE proporciona unes condicions d'estudi que no poden oferir altres càmbres o reactors de menor volum. Els reactors foto-químics EUPHORE permeten treballar a concentracions relativament baixes i reduir les pèrdues en paret gràcies tant al volum del mateix com a la seua geometria semi-esfèrica, a més a més, d'utilitzar la llum natural com a font per a dur a terme les reaccions, afavorint la identificació de productes de degradació. Experiments similars realitzats en reactors de menor volum van a tenir sempre importants problemes de pèrdues en parets, sobretot si es treballa amb composts semivolàtils o amb certa adherència.

En quant a les conclusions obtingudes dels experiments realitzats:

- ❖ En el cas de la cloropicrina, plaguicida prohibit actualment, però no durant els anys als que es van desenvolupar els experiments amb aquest compost, amb aquest treball s'ha demostrat la importància de treballar amb llum solar natural per a poder determinar constants de velocitat de fotòlisi. Aquests valors poden ser després introduïts als models foto-químics, com el SAR. Donada la seua volatilitat, s'ha determinat també

experimentalment la secció eficaç d'absorció, que ha estat comparada amb els valors reportats a altres estudis. S'ha confirmat la capacitat formadora d'ozò que presenta la cloropicrina quan es troba en presència d'altres compostos orgànics, com ha estat l'isopropanol. Aquest fet és important perquè, aparentment, la cloropicrina, quan reacciona per acció de la llum solar, no forma nivells alts d'ozò. Ara bé, aquest comportament canvia dràsticament en el moment en què s'introdueix al medi un altre compost orgànic volàtil.

- ❖ S'han determinat experimentalment el valor de la constant de reacció amb els radicals OH i l'ozò per al fungicida himexazol, donant-se un valor per al límit superior de la constant de velocitat de fotòlisi. També s'ha proposat un mecanisme de reacció en base a la informació disponible sobre els productes de reacció, que era escassa. No obstant, l'estudi dels productes de reacció en les foto-oxidacions s'ha dut a terme per altres membres del grup de treball que han proposat un mecanisme de reacció modificat en funció de les identificacions i dels productes temptatius proposats en base als pesos moleculars. En aquest cas, l'estimació calculada amb el mètode SAR és prou acurada, possiblement perquè es tracta d'un compost poc complex estructuralment parlant—en comparació amb altres plaguicides— i que té tan sols un heteroàtom de N i un altre d'oxigen.
- ❖ En el cas del clorpirifos-metil, l'estudi també s'ha dut a terme en dues etapes. Una primera etapa en la que s'han determinat els valors experimentals de les constants de velocitat per a les reaccions amb els radicals OH, l'ozò i la llum (fotòlisi) i una segona etapa en la qual s'ha realitzat un estudi més detallat dels productes de reacció obtinguts. D'aquesta manera, a l'igual que en el cas de l'himexazol, s'ha proposat un mecanisme inicial de reacció que, uns anys després, ha estat modificat tenint en compte la informació obtinguda de la identificació de productes. S'ha comprovat que el mètode SAR tendeix a

sobrevalorar els valors de les constants de velocitat amb els radicals OH per a aquells composts estructuralment complexes amb heteroàtoms, com és el cas del clorpirifos-metil. En relació a la constant de velocitat envers els radicals OH, sembla ser la primera mesura experimental en condicions quasi-reals, ja que fins ara les dades disponibles tan sols oferien mesures a altes temperatures o en les partícules

- ❖ El cas del lindà, insecticida prohibit des dels anys 90, s'ha determinat el valor de la seua constant de reacció amb els radicals OH a temperatura ambient de manera experimental. Al mateix temps, i donades les dificultats per a la identificació dels productes de reacció de les foto-oxidacions, s'ha estudiat la 1,3-dicloroacetona com a simplificació de cara a poder plantejar un hipotètic mecanisme de degradació atmosfèrica (tot i que es tracta d'un compost persistent).
- ❖ L'últim dels plaguicides estudiats ha estat el propaclor, per al qual s'han obtingut els valors experimentals de les constants de velocitat respecte dels radicals OH, la llum (fotòlisi) i l'ozó, a més a més, s'ha proposat un possible camí de reacció atmosfèric tenint en compte els productes identificats de les reaccions.
- ❖ S'ha confirmat que la reacció d'alguns plaguicides pot donar lloc a productes més tòxics i perillosos que la materia activa inicial. És a dir, demostra la importància que estudis d'aquest tipus tenen de cara a avaluar l'ús racional i sostenible dels plaguicides.
- ❖ Per últim, s'han mesurat els plaguicides en tres campanyes de camp englobades en dos projectes (IMPESTAT i ECOPEST). En aquest sentit s'ha observat la presència de plaguicides a tots els punts escollits. Amb tot, ha quedat patent que les zones properes a àrees agrícoles tenen concentracions més elevades de plaguicides, principalment durant els mesos recomanats d'aplicació encara que s'han detectat plaguicides també en èpoques a les que –teòricament– no s'apliquen.

Tot i això, inclús en àrees amb poca agricultura intensiva –Morella-, s’han detectat plaguicides en concentracions i tipus de matèria activa que no semblen tenir relació amb les pràctiques agrícoles de la zona en qüestió (fentió, propaclor).

- ❖ Ha resultat particularment interessant la detecció d’una gran varietat de plaguicides en Benifaió, on s’estava mostrejant en una masia ecològica envoltada de plantacions intensives de cítrics. Aquest fet fa pensar que les aplicacions de plaguicides en àrees properes poden arribar a afectar a àrees, teòricament, lliures d’aquestos.
- ❖ S’ha confirmat que clorpirifos i clorpirifos-metil són dels insecticides més utilitzats a les zones estudiades, junt amb hexitiazox. Tenint en compte que el principal cultiu de les àrees estudiades era de cítrics, aquests resultats són totalment lògics.
- ❖ Durant els anys en què es van dur a terme les campanyes de mesura, alguns dels plaguicides considerats en l’estudi van anar passant de permesos a prohibits o viceversa. No obstant això, molts d’ells s’han seguit detectant durant períodes als que, en principi, estaven prohibits. La causa d’aquest fet pot ser deguda a multitud de factors, entre els que destaquen un ús incorrecte de la substància, el seu transport des d’àrees veïnes, l’emissió tardia post-aplicació des del sòl o les aigües superficials, o emissions accidentals.
- ❖ Els plaguicides detectats amb les concentracions més altes en fase gas són, com era d’esperar, aquells que tenen un major ús en els cultius mediterranis de les àrees estudiades: clorpirifos, clorpirifos-metil, hexitiazox o piriproxifen. Aquests composts es detecten en ambdues fases, la gasosa i la particulada. En quant a les partícules, l’espectre de plaguicides detectats es lleugerament diferent, degut a les distintes propietats físico-químiques dels composts.

- ❖ Tot i que la normativa actual no exigeix la mesura dels nivells de plaguicides en aire, a partir de les dades obtingudes a les campanyes de camp es considera que, donada la presència generalitzada dels mateixos, no sols en àrees rurals sinó també en zones urbanes, seria recomanable establir una monitorització continuada d'aquests compostos, per tal d'anar construint un banc de dades dels seus nivells. Aquesta informació podria ser introduïda als models de transport de contaminants modificats amb una component relacionada amb la reactivitat química de les espècies implicades. D'aquesta manera, podrien fer-se, amb el temps, prediccions que ajudarien a la creació de paràmetres de control amb la finalitat d'evitar la presència d'aquests compostos perjudicials en àrees especialment delicades com poden ser zones protegides o àrees d'esbarjo amb una alta presència de xiquets. Per altra banda, amb mesures planificades també és podrien reduir els inconvenients que suposa per als éssers humans i el medi ambient, un ús indebut dels plaguicides.

12.2 Objectius de futur

El principal objectiu per al futur és ampliar el nombre de plaguicides estudiats als reactors foto-químics EUPHORE per a poder tenir velocitats de reacció en fase gas en condicions properes a les reals amb les que poder alimentar els models fotoquímics. La informació aportada per estudis semblants als que s'han mostrat en aquesta memòria són cada dia més importants ja que mostren com substàncies actives semi-volàtils poden reaccionar en la fase gas. El càlcul de les constants de velocitat envers els principals compostos reactius de l'atmosfera és crucial per conèixer els seus temps de vida en aquest medi, junt amb el coneixement dels productes de reacció, ja que alguns poden ser més perjudicials que els reactius de partida.

Una ampliació de la línia de plaguicides és l'estudi de les modificacions que es produeixen en la reactivitat i/o els productes de reacció quan el plaguicida es troba "acompanyat" per altres compostos orgànics volàtils, emesos de manera natural per les plantes, com és el cas dels terpens. D'aquesta manera es pot estudiar el que ocorre realment quan s'aplica un determinat plaguicida en un cultiu, on les plantes emeten una gran varietat de compostos. Tot i que es tracta d'un estudi molt complexe, és fonamental per a poder alimentar els models i oferir així informació sobre mecanismes de reacció, constants de velocitat i productes de reacció fiable. Per a dur a terme aquest tipus d'estudis, primer és necessari conèixer el comportament del plaguicida a nivell individual, també del o dels compostos orgànics volàtils que considerem és més probable que es troben junt al plaguicida en condicions reals per a, finalment, estudiar el comportament de tots ells de manera conjunta.

VI.-

BIBLIOGRAFIA

13 BIBLIOGRAFIA

- (FAO), Food and Agriculture Organization. *International code of conduct on the distribution and use of pesticides*. Roma: FAO, 2010.
- (OMS), Organización Mundial de la Salud. «Plaguicidas y Salud en las Américas.» Washington, 1993.
- Adeniji, S. A., J. A. Kerr, i M. R. Williams. «Rate constants for ozone-alkene reactions under atmospheric conditions.» *Int. J. Chem. Kinet* 13 (1981): 209-217.
- Alegria, H.A., i T.J. Shaw. «Rain deposition of atrazine and trifl uralin in coastal waters of the South Atlantic Bight.» *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999): 850-856.
- Allan, B.J., N. Carslaw, H. Coe, R.A. Burgess, i J.M. Plane. «Observations of the nitrate radical in the marine boundary layer.» *J. Atmos. Chem.* 33 (1999): 129-154.
- Allston, T.D., M.L. Fedyk, i G.A. Takacs. «Photoabsorption spectra of gaseous CF₃NO, CCl₃NO and CCl₃NO₂.» *Chemical Physics Letters* 60 (1978): 97-101.
- Ambiente, Ministerio Medio. «Informe del Sector Agrario.» 2009.
- Aschmann, S. M., i Roger Atkinson. «Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296K.» *International Journal of Chemistry Kinetics* 27 (1995): 613-622.
- Aschmann, S. M., W. D. Long, i Roger Atkinson. «Temperature-dependent rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with 1,3,5-trimethyl benzene, triethyl phosphate and a series of alkylphosphonates.» *Journal of Physics and Chemistry A* 110 (2006): 7393-7400.
- Asman, W., A. Jorgensen, i P. Jensen. *Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies*. Technical Report, Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency., 2003.

- Asman, W., A. Jorgensen, i P.K. Jensen. *Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies*. Pesticide Research No. 66, Danish Environmental Protection Agency, 2003b, 171.
- Atkinson, R, R Guicherit, R A Hites, WU. Palm, J N Seiber, i P. de Voogt. «Transformations of pesticides in the atmosphere: A state of the art.» *Water, Air and Soil Pollution* 115 (1999): 219-243.
- Atkinson, R., et al. «Atmospheric chemistry of aniline, N,N-dimethylaniline, pyridine, 1,3,5-triazine and nitrobenzene.» *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987): 64-72.
- Atkinson, R., et al. «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI.» *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997): 1329-1499.
- Atkinson, R., i W. P. L. Carter. « Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions.» *Chem. Rev.* 84 (1984): 437-470.
- Atkinson, R., Perry, R.A., Pitts Jr., J.N. «Rate constants for the reactions of the OH radical with (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N and C₂H₅NH₂ over the temperature range 298-426 K.» *J. Chem. Phys.* 68 (1978): 1850-1853.
- Atkinson, R., R.A. Perry, i J.N. Pitts Jr. «Rate constants for the reaction of the OH radical with CH₃SH and CH₃NH₂ over the temperature range 299-426 K.» *J. Chem. Phys.* 66 (1977): 1578-1601.
- Atkinson, Roger. «Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds.» *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* 1 (1989).
- Atkinson, Roger. «Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds.» *Journal of Physical Chemistry Reference Data* 20 (1991): 459-507.

- Atkinson, Roger. «Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes.» *Atmospheric Chemistry Physics* 3 (2003): 2233-2307.
- Atkinson, Roger, i Jane Arey. «Atmospheric degradation of volatile organic compounds.» *Chem. Rev.* 103 (2003): 4605-4638.
- Atkinson, Roger, S. M. Aschmann, i William P. L. Carter. «Kinetics of the reactions of O₃ and OH radicals with furan and thiophene at 298 K.» *Int. J. Chem. Kinet* 15 (1983): 51-61.
- Aulagnier, F., et al. «Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004.» *Science of The Total Environment* 394, núm. 2-3 (2008): 338–348.
- Bahrouni, H., C. Sinfort, i E. Hamza. «An approach for pesticide loss estimation adapted to field crops in Mediterranean conditions.» *XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural Engineering (CIGR)*,. Quebec, Canada., 2010. hal-00563196.
- Barbash, JE. «The Geochemistry of Pesticides.» Cap. 9.15 de *Treatise on Geochemistry*, de JE Barbash, 1-43. New York: Elsevier, 2007.
- Barcelo, D., G. Durand, i N. De Bertrand. «Photodegradation of the organophosphorus pesticides chlorpyrifos, fenamiphos and vamidothion in water.» *Toxicol. Environ. Chem.* 38 (1993): 183–199.
- Barceló, D., G. Durand, i N. De Bertrand. «Photodegradation of the organophosphorus pesticides chlorpyrifos, fenamiphos and vamidothion in water.» *Tox. Environmental Chemistry* 38 (1993): 183 – 199.
- Barnes, I., G. Solignac, A. Mellouki, i K.H. Becker. «Aspects of the atmospheric chemistry of amides.» *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010): 3843-3857.
- Bavcon Kralja, M., M. Franko, i P. Trebse. «Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their

- toxicity using gas chromatography- mass spectrometry and AchE-thermal lens spectrometric bioassay.» *Chemosphere* 67 (2007): 99-107.
- Bavcon Kralja, M., M. Franko, y P. Trebse. «Photodegradation of organophosphorus insecticides - Investigations of products and their toxicity using gas chromatography- mass spectrometry and AchE-thermal lens spectrometric bioassay.» *Chemosphere* 67 (2007): 99-107.
- Becker, K.H, et al. *The European Photoreactor EUPHORE. Design and Technical development of the European Photoreactor and first experimental results.* Final Report of the EC-Project, Wuppertal: Becker, K.H. editor, 1996.
- Bedos, C, P Cellier, R Calvet, i E Barriuso. «Occurrence of pesticides in the atmosphere in France.» *Agronomie* 22 (2002b): 35-49.
- Bedos, C., P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, i B. Gabrielle. «Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview.» *Agronomie*, núm. 22 (2002): 21-33.
- Bedos, C., S. Générumont, E. Le Cadre, Garcia L., i E Barriuso. «Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air.» *Atmospheric Environment* 43 (2009): 3630-3669.
- Behnke, W., i C. Zetsch. «Über die reaktivitat von lindan gegenüber OH radikalen (Forschungsvorhaben 93 31 10/6) (OH-reactivity of lindane).» *Umweltbundeamt*, 1989.
- Bey, I., B. Aumont, i G. Toupance. «A modelling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry.» *J. Geophys. Res.* 106 (2001): 9959-9990.
- Bidleman, T. «Atmospheric processes -Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning.» *Environmental Science and Technology* 22 (1988): 361-367.

- Bidleman, T., AD Leone, F Wong, L Van Vliet, S. Szeto, i B.D. Ripley. «EMISSION OF LEGACY CHLORINATED PESTICIDES FROM AGRICULTURAL AND ORCHARD SOILS IN BRITISH COLUMBIA, CANADA.» *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, núm. 6 (2006): 1448–1457.
- Bidleman, T.F. «Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides.» *Water Air Soil Pollut* 115 (1999): 115-166.
- Bierbach, A., I. Barnes, i K. H. Becker. «Rate coefficients for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with furan, 2-methylfuran, 2-ethylfuran and 2,5-dimethylfuran at 300 + 2 K.» *Atmos. Environ* 26 (1992): 813-817.
- Bird, C. W. «Heteroaromaticity, 5, A unified aromaticity index.» *Tetrahedron* 48 (1992): 335-340.
- Borras, E., et al. «Gas-phase and particulate products from the atmospheric degradation of the organothiophosphorus insecticide chlorpyrifos-methyl.» *Chemosphere* 138 (2014).
- Borras, E., i L.A. Tortajada-Genaro. «Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry.» *Analytica Chimica Acta* 583 (2007): 266-276.
- Borrás, E., i L.T. Tortajada-Genaro. «Determination of oxygenated compounds in secondary organic aerosol from isoprene and toluene smog chamber experiments.» *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 92 (2012): 110-124.
- Borras, E., P. Sanchez, A. Muñoz, i L.A. Tortajada-Genaro. «Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere.» *ACA* 699 (2011): 57– 65.
- Borrás, Esther. «Caracterización química de material particulado atmosférico generado en reactores fotoquímicos y procedentes de muestras

- ambientales.» Tesis Doctoral, Química, Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- Bradley, A., P. Wofford, R. Gallava, P. Lee, i J. Troiano. «Environmental monitoring results of the Mediterranean fruit fly eradication program, Ventura County, 1994-1995.» Ventura County, 1997.
- Bradman, A., et al. «Organophosphate urinary metabolite levels during pregnancy and after delivery in women living in an agricultural community.» *Environmental Health Perspectives* 113, núm. 12 (2005): 1802-1807.
- Brubaker, Jr W.W., i R. A. Hites. «OH reaction kinetics of gas-phase a- and d-hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene.» *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998): 766-769.
- Burkhard, N., i J.A. Guth. «Photolysis of organophosphorus insecticides on soil surfaces.» *Pestic. Sci.* 10 (1979): 313-319.
- Burkhard, N., y J. A. Guth. «Photolysis of organophosphorus insecticides on soil surfaces.» *Pestic. Sci.* 10 (1979): 313-319.
- Cabrerizo, A, J Dachs, KC Jones, i D Barceló. «Soil-air exchange controls on background atmospheric concentrations of organochlorine pesticides.» *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011): 12799-12811.
- Calvert, J. G., et al. *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic compounds.* Oxford University Press, 2002.
- Carl, S.A., i J.N. Crowley. «Sequential two (blue) photon absorption by NO₂ in the presence of H₂ as a source of OH in pulsed photolysis kinetic studies: rate constants for the reactions of OH with CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N, and C₂H₅NH₂ at 295 K.» *J. Phys. Chem. A* 102 (1998): 8131-8141.
- Carr, S., et al. «A kinetic and mechanistic study of the gas-phase reactions of OH radicals and Cl atoms with some halogenated acetones and their atmospheric implications.» *Phys. Chem. Chem. Phys* 5 (2003): 3874-3883.

- Carreño, J., et al. «Exposure of young men to organochlorine pesticides in Southern Spain.» *Environ. Res.* 103 (2007): 55-61.
- Carter, W.P.L., D. Luo, i I.L. Malkina. «Investigation of the atmospheric Reactions of Chloropicrin.» *Atmospheric Environment* 31, núm. 10 (1997): 1425–1439.
- Chakraborty, P, et al. «Selected Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Major Indian Cities: Levels, Regional versus Local Variations, and Sources.» *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010): 8038-8043.
- Chukwudebe, A., R. B. March, M. Othman, i T. R. Fukuto. «Formation of trialkyl phosphorothioate esters from organophosphorus insecticides after exposure to either ultraviolet light or sunlight.» *J. Agric. Food Chem.* 37 (1989): 539–545.
- Chukwudebe, A., R.B. March, M. Othman, i T.R. Fukuto. «Formation of trialkyl phosphorothioate esters from organophosphorus insecticides after exposure to either ultraviolet light or sunlight.» *J. Agri. Food Chem.* 37 (1989): 539- 545.
- Collins, WJ, DS Stevenson, CE Johnson, i RG Derwent. «Tropospheric Ozone in a Global-Scale Three-Dimensional Lagrangian Model and Its Response to NOX Emission Controls.» *Journal of Atmospheric Chemistry* 26 (1997): 223–274.
- Conselleria d'Agricultura, Pesca i Alimentació. Generalitat Valenciana. «Butlletins d'Avisos Agrícoles.» *Butlletins d'Avisos Agrícoles.* s.f.
- Coscolla, C., et al. «Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France).» *Atmos. Environ.* 44 (2010): 3915–3925.
- Coscollà, C., V Yusà, MI Beser, i A Pastor. «Multi-residue analysis of 30 currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM 2.5) by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry.» *Journal of Chromatography A* 1216 (2009): 8817-8827.

- Coupe, R.H., M.A. Manning, W.T. Foreman, D.A. Goolsby, i M.S. Majewski. «Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April]September 1995.» *The Science of the Total Environment* 248 (2000): 227]240.
- Dang, J., L. Ding, X. Sun, Q. Zhang, i W. Wang. «Mechanism for OH-initiated atmospheric oxidation of the organophosphorus insecticide phorate.» *Struct. Chem.* 25 (2014): 275-284.
- DeMore, W. B., et al. «Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling.» *JPL Publ.* 97, núm. 4 (1997).
- Dogan, I., S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, i S., Icli. «Electron spin resonance and pulse radiolysis studies on the reaction of OH· and SO₄^{-·} with fivemembered heterocyclic compounds in aqueous solution.» *J. Phys. Chem.* 94 (1990): 1887-1894.
- EFSA. «Opinion of the Scientific Panel on Plant protection products and their Residues on a request from EFSA on the Final Report of FOCUS Air Working Group on Pesticides in air: Considerations for exposure assessment.» *The EFSA Journal* 513 (2007): 1-30.
- El Dib, G., i A., Chakir. «Temperature dependence study of atmospheric NO₃ radicals with a series of amides.» *Atmos. Environ.* 41 (2007): 5887-5896.
- EPA. «Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology].» *EPA/625/R-96/010b*, 1996.
- . *EPI Suite TM, EPIWEB 4.1.* 2011.
<http://www.epa.gov/oppt/sf/tools/methods.htm>.
- EPIweb. «EPIweb 4.1.» USA EPA. 2002.
<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedl.htm> (últim accés: 14 / Abril / 2011).

- Espallardo, T. V., A. Muñoz, i J. L. Palau. «Pesticide residues in the atmosphere.» Cap. 7 de *Pesticides. Evaluation of environmental pollution*, de H. S. and Nollet, L. M. L., (eds.) Rathore, 203-232. CRC Press, 2012.
- Espallardo, T. Vera, A. Muñoz, i J.L. Palau. «Pesticide residues in the atmosphere.» A *Pesticides Evaluation of Environmental Pollution*, de H. M. and Nollet, L. M. L (eds.) Rathore, 203-232. CRC Press, 2012.
- Europa, Diario oficial de la Unión. «Directiva 2009/128/CE por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas.» 21 de Octubre de 2009.
- Europa, Diario oficial de la Union. *Directiva 76/895/CEE*. 1976.
- Europa, Diario oficial de la Unión. «Reglamento (CE) N° 1106/2009 relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE d.» *Diario oficial de la Unión Europea*. 21 de Octubre de 2009.
- Europa, Diario Oficial de la Unión. «REGLAMENTO (CE) N° 396/2005 relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal.» *Diario Oficial de la Unión Europea*. 23 / Febrero / 2005.
- Europa, Union. «Directiva 2000/60/CEE.» 2000.
- . «Directiva 2006/118/CEE.» 2006.
- . «Directiva 2008/105/CEE.» 2008.
- . «Directiva 2009/128/CEE.» 2009.
- . «Directiva 79/117/CEE.» 1979.
- . «Directiva 86/362/CEE.» 1986.
- . «Directiva 86/363/CEE.» 1986.
- . «Directiva 90/642/CEE.» 1990.
- . «Directiva 91/414/CEE.» 1991.
- . «Reglamento 396/2005.» 2005.
- . «Reglamento EC 1107/2009.» 2009.

- . «Reglamento EC 1185/2009.» 2009.
- Feigenbrugel, V, A Le Person, S Le Calvé, A Mellouki, A . Muñoz, i K Wirtz. «Atmospheric fate of dichlorvos.» *Environmental Science and Technology* 40 (2006): 850-857.
- Ferrari, F, M Klein, E Capri, i M Trevisan. «Prediction of pesticide volatilization with PELMO 3.31.» *Chemosphere* 60 (2005): 705-713.
- Ferrari, F., M. Trevisan, i E. Capri. «Predicting and Measuring Environmental Concentration of Pesticides in Air after Soil Application.» *J. Environ. Qual.* 32 (2003): 1623-1633.
- Figueruelo, J.E. i Dávila, M.M. *Química Física del Ambiente y de los procesos medioambientales*. Barcelona: Reverte, 2004.
- Finlayson-Pitts, B.J, i J.N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego: Academic Press, 1999.
- Floesser-Mueller, H., i W. Schwack. «Photochemistry of organophosphorus insecticides.» *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 172 (2001): 129-228.
- Floesser-Mueller, H., i W. Schwack. «Photochemistry of organophosphorus insecticides.» *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 172 (2001): 129-228.
- FOCUS Working Group on Pesticides in Air. *Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment*. Report, EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2, 2008, 327.
- Foreman, WT, MS Majewski, DA Goolsby, FW Wiebe, i RH Coupe. «Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, Part II – air.» *Sci. Tot. Environ.* 248 (2000): 213-216.
- Fritz, R. « Pflanzenschutzmittel in der Atmosphäre.» *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* 46 (1993): 229-264.
- Garcia, L., C. Bedos, S. Générmont, I. Braud, i P Cellier. «Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions. A study with the Volt'Air model.» *Science of the Total Environment* 409 (2011): 3980-3992.

- Gil, Y, C. Sinfort, Y. Brunet, V. Polveche, i B. Benicelli. «Atmospheric loss of pesticides above an artificial vineyard during spray-assisted spraying.» *Atmospheric Environment* 41 (2007): 2945-2957.
- Gil, Y., i C. Sinfort. «Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review.» *Atmospheric Environment* 39 (2005): 5183-5193.
- Girona, F. «Evolución del registro de materias activas: problemática, defensa y mantenimiento en el cultivo del arroz.» *Jornadas CCAE*. Zaragoza, 7 / Febrero / 2008.
- Goodman, M. A, S. M. Aschmann, R. Atkinson, i M. Winer. «Kinetics of the atmospherically important gas-phase reactions of a series of trimethyl phosphorothioates.» *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17 (1988): 281-288.
- Grube, A, D Donaldson, T Kiely, i L (EPA) Wu. *Pesticides Industry Sales and Usage*. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2011.
- GVA, Conselleria d'Agricultura. «Informe Sector Agrario.» 2007.
- Hageman, K., S.L. Simonich, D.H. Campbell, G.R. Wilson, i D.H. Landers. «Atmospheric Deposition of Current-Use and Historic-Use Pesticides in Snow at National Parks in the Western United States.» *Environ. Sci. Technol* 40 (2006): 3174-3180.
- Hanley, Jr T.R., i R. Billington. «Toxicology of triazolopyrimidine herbicides.» A *In Hand Book of Pesticide Toxicology*, 2nd edn, vol. 2., editat per Robert Krieger (ed.), 1653-1665. New York, USA: Academic Press, 2001.
- Hebert, V. R., C. Hoonhout, and G. C. Miller. «Use of stable tracer studies to evaluate pesticide photolysis at elevated temperatures.» *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000a): 1916-1921.
- Hebert, V. R., C. Hoonhout, i G. C. Miller. «Reactivity of certain organophosphorus insecticides toward hydroxyl radicals at elevated air temperatures.» *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000b): 1922-1928.

- Hein, R., P.J. Crutzen, i M. Heimann. «An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle.» *Global Biogeochemical Cycles* 11, núm. 1 (1997): 43-76.
- Jarvis, N.J. «The MACRO model (version 3.1) Technical description and sample simulations.» *Rep. and Diss. .* Vol. 19. Editat per Swedish Univ. of Agric. Sci. Dep. Of Soil Sci. Uppsala, 1994.
- Joshi, S.C., R. Mathur, i N. Gulati. «Testicular toxicity of chlorpyrifos (an organophosphate pesticide) in albino rat.» *Toxicology and Industrial Health* 23 (2007): 439-444.
- Killus, JP, i GZ Whitten. «Isoprene: a photochemical kinetic mechanism.» *Environ. Sci. Technol.* 18, núm. 3 (1984): 142-148.
- Kindler, T. P., W.L. Chameides, P.H. Wine, D.M. Cunnold, F.N. Alyea, i J. A. Franklin. «The fate of atmospheric phosgene and the stratospheric chlorine loadings of its parent compounds: CCl₄, C₂Cl₄, C₂HCl₃, CH₃CCl₃ and CHCl₃ .» *J. Geophys. Res.* 100 (1995): 1235-1252.
- Klein, M. *PELMO: Pesticide Leaching Model Version 2.01*. Editat per Fraunhofer institut fur umweltchemie und O^o. kotoxikologie. Schmallenberg, Germany, 1995.
- Koch, R., W.U. Palm, i C. Zetzsch. «First rate constants for reactions of OH radicals with amides.» *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997): 81-87.
- Konradsen, F., et al. «Reducing acute poisoning in developing countries- options for restricting the availability of pesticides.» *Toxicology* 192 (2003): 249-261.
- Konstantinou, I.K., V.A. Sakkas, i T.A. Albanis. «Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO₂ suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods.» *Water Research* 36 (2002): 2733-2742.
- Kroes, J.G., J.C. van Dam, P. Groenendijk, R.F.A. Hendriks, i Jacobs C.M.J. «SWAP version 3.2. Theory description and user manual.» Alterra-report 1649, Wageningen, The Netherlands, 2008, 262.

- Kwok, E.S., i R. Atkinson. «Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for a gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update.» *Atmospheric Environment* 29, núm. 14 (1995): 1685-1695.
- Le Person, A, A Mellouki, A Muñoz, Borrás E, M Martín-Revejo, i K Wirtz. «Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with OH radicals.» *Chemosphere* 67 (2007): 376-383.
- Leistra, M., i S. J. H. Crum. «Emission of methyl isothiocyanate to the air after application of metham-sodium to greenhouse soil.» *Water, Air, Soil Pollut.* 50, núm. 1 (1990): 109-121.
- Lelieveld, J, FJ Dentener, W Peters, i MC Krol. «On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004): 2337-2344.
- Lelieveld, J., F.J. Dentener, W. Peters, i M.C. Krol. «On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004): 2337-2344.
- Llei 34/2007. «LEY 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire.» Vol. 275. Madrid: BOE, 11 / noviembre / 2007. 46962-46987.
- Logan, J. A. «Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence.» *J. Geophys. Res.* 90 (1985): 10463–10482.
- Mackay, D. «Finding fugacity feasible.» *Environ. Sci. Technol.* 13, núm. 10 (1979): 1218–1223.
- Majewski, MS, i PD Capel. *Pesticides in the Atmosphere—Distribution, Trends and Governing Factors*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.
- McGrath, M.T. «Evaluation of fungicide programs for managing pathogen resistance to mildew of pumpkin.» *Fungicide and Nematicide Tests* 60 (2005): V049.
- McNaught, AD and Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Vols. ISBN 0-9678550-9-8. . Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2006.

- Meijer, SN, M Shoeib, KC Jones, i T Harner. «Air-Soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 2. Laboratory measurements of the soil-air partition coefficient.» *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003): 1300-1305.
- Mellouki, A., G. Le Bras, i H. and Sidebottom. « Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase.» *Chem. Rev.* 103 (2003): 5077-5096.
- Merck Index. *Merck Index, 12th Ed.* . New York, USA.: Merck, 1996.
- Meyer, JN, WA Boyd, Azzam, GA, AC Haugen, JH Freedman, i Van Houten B. «Decline of nucleotide excision repair capacity in aging *Caenorhabditis elegans*.» *Genome Biol.* 8 (2007): R70.
- Millan, M.M., R. Salvador, E. Mantilla, i G. Kallos. «Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results form EC research projects.» *Atmospheric Environment* 30, núm. 12 (1996): 1909-1924.
- Millan, MM, et al. «Climatic feedbacks and desertification: the mediterranean model.» *J. Climate* 18 (2005): 684-701.
- Miller, DR, i TE Stoughton. «Response of spray drift from aerial applications at a forest edge to atmospheric stability.» *Agricultural and Forest Meteorology* 100 (2000): 49-58.
- Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente (MAGRAMA). *Registro de productos fitosanitarios*. <http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/sanidad-vegetal/productos-fitosanitarios/registro/menu.asp>, 2014.
- Ministerio de Medio Ambiente. «Estrategia española de calidad del aire.» 2007.
- Moilanen, K.W., D.G. Crosby, J.R. Humphrey, i J.W. Giles. «apor-Phase Photodecomposition of Chloropicrin (Trichloronitormethane).» *Tetrahedron* 34 (1978): 2245-3349.

- Monks, P.S. «Gas-phase radical chemistry in the troposphere.» *Chemical Society Reviews* 34 (2004): 376-395.
- Muñoz, A. s.f.
- Muñoz, A, et al. «Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide).» *Atmos. Environ.* 49 (2012): 33-40.
- Muñoz, A., et al. «Studies on the atmospheric degradation of chlorpyrifos-methyl.» *Envir. Sci. Technol.* 45 (2011b): 1880–1886.
- Muñoz, A., et al. «Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide) in the gas-phase.» *Atmos. Environ.* 49 (2012): 33-40.
- Muñoz, M., et al. «Studies on atmospheric degradation of diazinon in the EUPHORE simulation chamber.» *Chemosphere* 85 (2011a): 724-730.
- Nelson, L., O. Rattigan, R. Ruaidhri Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy, i O.J. Nielsen. «Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K.» *International Journal of Chemical Kinetics* 22, núm. 11 (1990): 1111–1126.
- NIST. *Chem webBook*. webbok.nist.gov. 2008.
- Orlando, J.J., G.S. Tyndall, i T.J. Wallington. «The atmospheric chemistry of alkoxy radicals.» *Chem. Rev.* 103 (2003): 4657-4689.
- Orlanski, J. «A rational subdivision of scales for atmospheric processes.» *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 56 (1975): 527-530.
- Peck, A.M., i K.C. Hornbuckle. «Gas-phase concentrations of current-use pesticides in Iowa.» *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005): 2952-2959.
- Primbs, T., G. Wilson, D. Schmedding, C. Higginbotham, i S.M. Simonich. «Influence of Asian and Western United States Agricultural Areas and Fires on the Atmospheric Transport of Pesticides in the Western United States.» *Environ. Sci. Technol* 42 (2008): 6519–6525.

- Prinn, R.G., et al. «Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades.» *Science* 292 (2001): 1882-1888.
- R. Raina, R., i L. Sun. «Trace level determination of selected organophosphorus pesticides and their degradates in environmental air samples by liquid chromatography-positive ion electrospray tandem mass spectrometry.» *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Waste* 43 (2008): 323-332.
- Ramanathan, V., P.J. Crutzen, J.T. Kiehl, i D. Rosenfeld. «Aerosols, climate, and the hydrological cycle.» *Science* 294 (2001): 2119–2124.
- Ramaprasad, J., et al. «The Washington aerial spray drift study: assessment of off-target organophosphorus insecticide atmospheric movement by plant surface volatilization.» *Atmospheric Environment* 38 (2004): 5703-5713.
- Ramírez, J. A., y M. Lacasaña. «Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición.» *Arch Prev Riesgos Laborales* 4, nº 2 (2001): 67-75.
- Ravindra, R., M. Thengodkar, i S. Sivakami. «Degradation of chlorpyrifos by an alkaline phosphatase from the cyanobacterium *Spirulina platensis*.» *Biodegradation* 21 (2010): 637-644.
- Real Decreto 102/2011, RD. «Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.» *BOE*. 28 / enero / 2011. 9574-9626.
- Reeves, C.E., et al. «Potential for photochemical ozone formation in the troposphere over the north atlantic as derived from aircraft observations during ACSOE.» *J. Geophys. Res. (Atmos.)* 107 (2002): 4707.
- Reglament 1107. *Reglament relatiu a la comercialització de productes fitosanitaris*. Parlament Europeu, 2009.

- Rice, C.P., C.B. Nochhito, i P. Zara. «Volatilization of Trifluralin, Atrazine, Metolachlor, Chlorpyrifos, r-Endosulfan, and a-Endosulfan from Freshly Tilled Soil.» *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002): 4009-4017.
- Rice, C.P., i S.M. Chernyak. « Determination of Henry's Law constants of halogenated current-used pesticides as a function of environmental conditions.» *In Organohalogen Compd. (Dioxin 95, 15th Inter. Symp.)*. 1995.
- Riedel, K, i K Lassey. «Detergent of the atmosphere.» *Water and Atmosphere* 16, núm. 1 (2008): 22-23.
- Roberts, T.R., D. H. Hutson, P.W. Lee, P.H. Nicholls, i J.R. Plimmer. «Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part One: Herbicides and Plant Growth Regulators.» *Roy. Soc. Chem.*, 1998: 211-214.
- Roberts, T.R., D.H. Hutson, P.W. Lee, P.H. Nicholls, i J.R. Plimmer. «Metabolic Pathways of Agrochemicals-Part 2: Insecticides and Fungicides.» *Roy. Soc. Chem.*, 1999: 1431-1435.
- Ródenas, M. «Improvements in Spectroscopy Data Processing: Faster Production and Better Reliability of Lab Data.» *INTROP Report*. http://www.ceam.es/pag/contam_e_archivos/MRodenasINTROPReport.pdf. 2008.
- Roselle, S.J., K.L. Schere, J.E. Pleim, i A.F. Hanna. «Photolysis rates for CMAQ.» Cap. 14 de *Science algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ)*, editat per D.W. Byun and J.K.S. Ching. EPA/600/R-99/030, 1999.
- Samuni, A., i P. Neta. «Electron spin resonance study of the reaction of hydroxyl radicals with pyrrole, imidazole, and related compounds.» *J. Phys. Chem.* 77 (1973): 1629e1635.
- Sanders, J.S. «Environmental monitoring results of the mediterranean fruit fly eradication program.» Executive summary, Ventura County, 1995.

- Sanusi, A., M. Millet, P. Mirabel, i H. Wortham. «Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples.» *Atmospheric Environment* 33 (1999): 4941-4951.
- Scheyer, A, S Morville, P Mirabel, i M Millet. «Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites.» *Atmos. Environ.* 41 (2007): 7241-7252.
- Scheyer, A., C. Graeff, S. Morvill, P. Mirabel, i M. Millet. «Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France).» *Chemosphere* 58 (2005): 1517-1524.
- Scheyer, A., S. Morville, P. Mirabel, i M. Millet. «Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France).» *Atmospheric Environment* 42 (2008): 7695–7705.
- Segawa, R.T., J. A. Sitts, J. H. White, S.J. Marade, i S. J. Powell. «Environmental monitoring of malathion aerial applications used to eradicate Mediterranean fruit flies in Southern California,1990.» 1991.
- Seinfeld, J.H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution.* . New York: Wiley, 1986.
- Shummer, C., E. Mothiron, B.M.R. Appenzeller, A-L Rizet, R. Wennig, i M. Millet. «Temporal variations of concentration of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France.» *Environental Pollution* 158 (2010): 576-584.
- Simpson, W R, et al. «Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion .» Editat per J. Sodeau, A. Steffen, T. Wagner i E. and Wolff. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007): 4375-4418.
- Solignac, G., A. Mellouki, G. Le Bras, I. Barnes, i T. Benter. «Kinetics of the OH and Cl reactions with N-methylformamide, N,N-dimethylformamide and N,Ndimethylacetamide.» *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 176 (2005): 136-142.

- Stephenson, G.A., y K.R. Solomon. *Pesticides and the Environment*. Guelph, Ontario, Canada.: Department of Environmental Biology, University of Guelph, , 1993.
- Stull, R.B. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic, 1989.
- Thiault, G., R. Thevenet, A. Mellouki, i G. Le Bras. «Initial oxidation of ethyl vinyl ether.» *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002): 613-619.
- Tiktak, A., A.M.A. van der Linden, J.J.T.I. Boesten, R. Kruijne, i D. van Kraalingen. *The GeoPEARL model. Part II. User Guide and model description update*. RIVM report 716601008/2004, Bilthoven, the Netherlands: RIVM, 2004.
- Tomlin, C. *The pesticide manual: a world compedium (11st ed.)*. Survey, UK: British Crop Protection Council, 1997.
- . *The pesticide manual: a world compedium (13th ed.)*. Survey, UK: British Crop Protection Council, 2003.
- . *The pesticide manual: a world compedium (10th ed.)*. Survey, UK.: British Crop Protection Council. , 1994.
- Tortajada-Genaro, Luis A., Esther Borrás, i Amalia Muñoz. «Gas-phase and particulate products from the atmospheric degradation of an isoxazole fungicide.» *Chemosphere*, 2013.
- Tsai, W., i Y. Cohen. «Dynamic partitioning of semivolatile 424 organics in gas/particle/rain phases during rain scavenging.» *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991): 2012-2022.
- Tuazon, E. C., S. M. Aschmann, i R. Atkinson. «Products of the gas-phase reactions of OH radicals with (C₂H₅O)₂P(S)CH₃ and (C₂H₅O)₃PS.» *J. Phys. Chem. A* 111 (2007): 916–924.
- Tuduri, L., et al. «A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation. Part 2: Regional information and perspectives.» *Atmospheric Environment* 40 (2006): 1579-1589.

- Unsworth, JB, et al. «Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere.» *Pure Appl. Chem.* 71, núm. 7 (1999): 1359–1383.
- USDA. «Pesticides properties database.» USDA. 2009. <http://www.ars.usda.gov/services/docs.htm?docid=14199> (último acceso: 25 de Abril de 2011).
- Van den Berg, F, et al. «Emission of pesticides into the air.» *Water Air Soil Pollut.* 115 (1999): 195-210.
- van Dijk, HFG, i R Guicherit. «Atmospheric dispersion of current-use pesticides: a review of the evidence from monitoring studies.» *Water Air Soil Pollut* 115 (1999): 21–70.
- Van Maele-Fabry, G., A.C. Lantin, P. Hoet, i D. Lison. «Childhood leukaemia and parental occupational exposure to pesticides: a systematic review and meta-analysis.» *Cancer Causes Control* 6 (2010): 787-809.
- Van Pul, W.A.J., et al. «Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge.» *Water, Air and Soil Pollution* 115 (1999): 245- 256.
- Van Pul, W.A.J., et al. «Atmospheric transport and deposition of pesticides, an assessment of current knowledge.» *Water air and soil pollution* 115 (1999): 245-256.
- Vancloooster, M., et al. «A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations.» *Agric. Water Manage* 44 (2000): 1-19.
- Vera, T, et al. «Photolysis of trichloronitromethane (chloropicrin) under atmospheric conditions.» *Z. Phys. Chem* 224 (2010): 1039-1057.
- Vera, T., et al. «Atmospheric degradation of lindane and 1,3-dichloroacetone in the gas phase. Studies at the EUPHORE simulation chamber.» *Chemosphere* 138 (2015): 112-119.
- Vera, T., et al. «Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol): Simulation chamber studies.» *Atmos. Environ.* 45 (2011): 3704–3710.

- Viel, JF, B Challier, A Pitard, i D. Pobel. «Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis.» *Arch Environ Health* 53 (1998).
- Voicu, I., I. Barnes, K.H. Becker, T.J. Wallington, Y. Inoue, i M. Kawasaki. «Kinetic and product study of the Cl-initiated oxidation of 1,2,3-trichloropropane (CH₂ClCHClCH₂Cl).» *J. Phys. Chem. A* 105 (2001): 5123-5130.
- Volkamer, R., et al. «OH-initiated oxidation of benzene. Part I. Phenol formation under atmospheric conditions.» *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002): 1598–1610.
- Wade, E. A., K. E. Reak, B. F. Parsons, T. P. Clemes, i K. A. Singmaster. «Photochemistry of chloropicrin in cryogenic matrices.» *Chemical Physics Letters* 365 (2002): 473–479.
- Wade, E.A., K.E. Reak, S.L. Li, S.M. Clegg, P. Zou, i D.L. Osborn. «Time-Dependent Infrared Emission Following Photodissociation of Nitromethane and Chloropicrin.» *J. Phys. Chem. A* 110, núm. 13 (2006): 4405–4412.
- Wania, S.L., Y.D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, i T. T. Bidleman. «Atmospheric distribution and long-range transport behaviour of organochlorine pesticides in North America.» *Environmental Science and Technology*. 39 (2005): 409-420.
- Wauchope, R.D., T.M. Buttler, A.G. Hornsby, P.W.M. Augustijn-Beckers, i J.P. Burt. «SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision making. .» *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123 (1991): 1-35.
- Wayne, R.P., et al. «The nitrate radical: physics, chemistry and the atmosphere.» *Atmos. Environ. A* 25 (1991): 1-203.
- WebBook, NIST Chemistry. «NIST Chemistry WebBook.» 2008. <http://webbook.nist.gov>.

- Wilkinson., Compiled by A. D. McNaught and A. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. <http://goldbook.iupac.org> . Oxford: Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), 2006.
- Wilson, NK, JC Chuang, C Lyu, R Menton, i Morgan MK. «Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home.» *J Expo Anal Environ Epidemiol* 13, núm. 3 (2003): 187-202.
- Witte, F., i C. Zetzsch. *9th International Symposium on Gas Kinetics*. University of Bordeaux, Bordeaux, France, July 20-25, 1986.
- Wyngaard, J.C. «Atmospheric Turbulence.» *Annual Review of Fluid Mechanics* 24 (1992): 205-234.
- Yalkowsky, S.H., i R.M. Dannenfelser. *AQUASOL database of Aqueous Solubility (5th Ed.)*. Tucson, AZ: University of Arizona, College of Pharmacy, 1990.
- Yao, Y., E. Galarneau, P. Blanchard, N. Alexandrou, K.A. Brice, i Y. Li. «Atmospheric Atrazine at Canadian IADN Sites.» *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007): 7639-7644.
- Yao, Y., T. Harner, J. Ma, L. Tuduri, i P. Blanchard. «Sources and Occurrence of Dacthal in the Canadian Atmosphere.» *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007): 688-694.
- Yusa, V., C. Coscolla, A. Mellouki, A. Pastor, i M. de la Guardia. «Sampling and analysis of pesticides in ambient air.» *J. Chromatogr. A* 1216 (2009): 2972–2983.
- Yusà, V., C. Coscollà, i M. Millet. «New screening approach for risk assessment of pesticides in ambient air.» *Atmospheric Environment* 96 (2014): 322-330.
- Zhang, Q., Z. Qu, i W. Wang. «Mechanism of OH-initiated atmospheric photooxidation of dichlorvos: a quantum mechanical study.» *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007): 6109-6116.

- Zhang, WJ., FB. Jiang, i JF. Ou. «Global pesticide consumption and pollution: with China as focus.» *Proceedings of the International academy of ecology and environmental sciences* 1, núm. 2 (2011): 125-144.
- Zhou, Q, Shi, X., S.F. Xu, Q. Zhang, M. He, i W. Wang. «Mechanism of OH-initiated atmospheric photooxidation of the organophosphorus insecticide (C₂H₅O)₃PS.» *Atmos. Environ.* 43 (2009): 4163-4170.
- Zhou, S. M., I. Barnes, T. Zhu, I. Bejan, i T. Benter. «Kinetic study of the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with selected vinyl ethers.» *J. Phys. Chem. A* 110 (2006): 7386-7392.

VII.- PUBLICACIONES

14 Articles publicats

14.1 Articles relacionats amb la Memòria

- Vera, T., Muñoz, A., Ródenas, M., Vázquez, M., Mellouki, A., Treacy, J., Al Mulla, I., and Sidebottom, H., **2010**. Photolysis of Trichloronitromethane (Chloropicrin) under Atmospheric Conditions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 224: 1039-1057
- Vera, T., Muñoz, A., Ródenas, M., Vázquez, M., Borrás, E., Marqués, M., Mellouki, A., Treacy, J., and Sidebottom, H., **2011**. Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol): Simulation chamber studies. *Atmospheric Environment*, 45: 3704-3710
- Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Mellouki, A., Borrás, E., Ródenas, M., Clemente, E., and Vázquez, M., **2011**. Studies on the Atmospheric Degradation of Chlorpyrifos-Methyl. *Environmental Science & Technology*, 45(5): 1880-1886
- Espallardo, T. V., Muñoz, A., and Palau, J. L., **2012**. Pesticide residues in the atmosphere. In: Rathore, H. S. and Nollet, L. M. L., (eds.). *Pesticides. Evaluation of environmental pollution*. 203-232. CRC Press
- Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Ródenas, M., Borrás, E., Vázquez, M., Raro, M., and Mellouki, A., **2012**. Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide) in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, 49: 33-40
- Muñoz, A., Ródenas, M., Borrás, E., Vázquez, M., and Vera, T., **2014**. The gas-phase degradation of chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon towards OH radical under atmospheric conditions
- Borrás, E., Tortajada-Genaro, L. A., Ródenas, M., Vera, T., Coscolla, C., Yusà, V., and Muñoz, A., **2014**. Gas-phase and particulate

products from the atmospheric degradation of the organothiophosphorus insecticide chlorpyrifos-methyl. *Chemosphere*

- Vera, T., Borrás, E., Chen, J., Coscolla, C., Daële, V., Mellouki, A., Ródenas, M., Sidebottom, H., Sun, X., Yusà, V., Zhang, X., and Muñoz, A., **2015**. Atmospheric degradation of lindane and 1,3-dichloroacetone in the gas phase. Studies at the EUPHORE simulation chamber. *Chemosphere*, 138: 112-119

14.2 Altres publicacions

- Muñoz, A., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A., Borrás, E., Daële, V., and Vera, T., **2011**. Studies on atmospheric degradation of diazinon in the EUPHORE simulation chamber. *Chemosphere*, 85: 724-730.
- Coscolla, C., Muñoz, A., Borrás, E., Vera, T., Ródenas, M., and Yusà, V., **2014**. Particle size distributions of currently used pesticides in ambient air of an agricultural Mediterranean area. *Atmospheric Environment*, 95: 29-35
- Muñoz, A., Vera, T., Ródenas, M., Borrás, E., Mellouki, A., Treacy, J., and Sidebottom, H., **2014**. Gas-phase degradation of the herbicide ethalfluralin under atmospheric conditions.
- García-Hurtado, E.; Pey, J.; Borrás, E.; Sánchez, P.; Vera, T.; Carratala, A.; Alastuey, A.; Querol, X.; Vallejo, R. **2014**. Atmospheric PM and volatile organic compounds released from Mediterranean shrubland wildfires. *Atmospheric Environment*. 89, 85 - 92.
- Thalman, R., Baeza-Romero, M. T., Ball, S. M., Borrás, E., Daniels, M. J. S., Goodall, I. C. A., Henry, S. B., Karl, T., Keutsch, F. N., Kim, S., Mak, J., Monks, P. S., Muñoz, A., Orlando, J., Peppe, S., Rickard, A. R., Ródenas, M., Sánchez, P., Seco, R., Su, L., Tyndall, G., Vázquez, M., Vera, T., Waxman, E., and Volkamer, R., **2015**.

Instrument inter-comparison of glyoxal, methyl glyoxal and NO₂ under simulated atmospheric conditions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8: 1835-1862.

- Pereira, K. L.; Hamilton, J. F.; Rickard, A. R.; Bloss, W. J.; Alam, M. S.; Camredon, M.; Ward, M. W.; Wyche, K. P.; Muñoz, A.; Vera, T.; Vázquez, M.; Borrás, E.; Ródenas, M., **2015**. Insights into the Formation and Evolution of Individual Compounds in the Particulate Phase during Aromatic Photo-oxidation. *Environ. Sci. Technol.* (pendent d'imprimir) DOI: /10.1021/acs.est.5b03377.
- Borrás, E.; Tortajada-Genaro, L. A.; Ródenas, M.; Vera, T.; Coscolla, C.; Yusà, V.; and Muñoz, A., **2015**. Gas-phase and particulate products from the atmospheric degradation of the organothiophosphorus insecticide chlorpyrifos-methyl. *Chemosphere* (pendent d'imprimir). DOI: /10.1016/j.chemosphere.2014.11.067.

14.3 Presentacions en Congressos relacionades amb aquesta memòria.

Vera, T.; Muñoz, A.; Ródenas, M.; Vázquez, M.; Ismael, I.; Sidebottom, H.; Mellouki, A. **2006**. Photolysis of Chloropicrin. In: *Gas Kinetics 2006, Orleans, França, 23-28 Juliol 2006*. Poster.

Vera T. , Muñoz A. , Mellouki A., Rodenas M. , Vazquez M. **2007**. The Use Of Euphore Facility for studying the Atmospheric Fate of Pesticides. In: *XIII Symposium in Pesticide Chemistry, Piacenza, Itàlia, 3-6 Septembre 2007*. Presentació oral.

Vera T. , Muñoz A. , Rodenas M., Vazquez M., Borrás E., Marques M., Mellouki A., Sidebottom H. **2008**. I Atmospheric fate of Hymexazol: simulation chamber studies In: *5th European conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment and the 11th Symposium*

on chemistry and fate of modern pesticides, Marseille, França, 22-25 Octubre 2008. Presentació oral.

Muñoz, A.; Vera, T.; Mellouki, A.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Vázquez, M.; Marqués, M. **2008**. Studies of the atmospheric degradation of pesticides at EUPHORE. In: *EGU General Assembly 2008, Vienna, Austria, 2008*.

Borrás, E.; Muñoz, A.; Vera, T.; Ródenas, M.; Vázquez, M. **2008**. Aerosol formation from oxidation of pesticides: hymexazol and chlorpyrifos-methyl. an atmospheric chamber study. In: *XIII Symposium in Pesticide Chemistry, Piacenza, Itàlia, 3-6 Septiembre 2007*. Poster.

Muñoz, A.; Vera, T.; Ródenas, M.; Borrás, E.; Vázquez, M.; Marqués, M.; Mellouki, A.; Sidebottom, H.; Gómez-Alvarez, E. **2008**. The atmospheric fate of pesticides: simulation chamber studies. In: *Atmospheric Chemical Mechanisms. UC, USA, Davis, California, Estats Units, 10-12 Desembre 2008*.

Muñoz, A.; Vera, T.; Mellouki, A.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Vázquez, M.; Marqués, M. **2008**. Atmospheric fate of pesticides: studies of the atmospheric degradation of pesticides at euphore chambers. In: *1st Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment. Urban and Regional Air Quality: Emissions, Processes, Monitoring and Regulations, Beijing, China, 2008*. Poster.

Muñoz, A.; Le Person, A.; Mellouki, A.; Borrás, E.; Vera, T.; Daële, V.; Le Calvé, S. **2009**. Studies of atmospheric degradation of diazinon at Euphore chambers. In: *Pesticide behaviour in soil, water and air Conference Symposium, York, Gran Bretanya, 14-16 Septiembre 2009*. Poster. **Premi:** “Best Student Presentation” a Teresa Vera.

Muñoz, A.; Borrás, E.; Sánchez, P.; Vera, T.; Ródenas, M.; Vázquez, M.; Marqués, M.; Gómez-Alvarez, E.; Millán, M. **2009**. Estudio de la persistencia

en aire de pesticidas y sus productos de degradación. En: *1ª Jornadas de Investigación en seguridad alimentaria, València, Espanya, 2009*. Presentación oral.

Muñoz, A.; Mellouki, A.; Vera, T.; Sidebottom, H.; Borrás, E.; Ródenas, M.; LePerson, A.; LeCalvé, S.; Clemente, E.; Vázquez, M.; Porras, R. **2010**. Gas phase atmospheric degradation of selected organothiophosphorous insecticides. Kinetics and degradation products. In: *Atmospheric Chemical Mechanisms. UC, USA, Davis, California, Estados Unidos, 6-10 Diciembre 2010*. Poster.

Muñoz A.; Vera, T.; Sidebottom H.; Mellouki A.; Rodenas M.; Borrás E. **2011**. Atmospheric degradation of the propachlor herbicide and related compounds. kinetics and degradation products In: *XIV Symposium in pesticide chemistry, Piacenza, Italia, 30 Agosto – 1 Septiembre 2011*. Poster.

Vera, T.; Muñoz A.; Sanchez P., Palau J.L., Borrás E. **2011**. Field measurements of selected pesticides in ambient air –gas and particulate phase in the valencian region. products In: *XIV Symposium in pesticide chemistry, Piacenza, Italia, 30 Agosto – 1 Septiembre 2011*. Poster.

Vera, T.; Muñoz, A.; Palau, J. L.; Rovira, F.; Sánchez, P.; Vázquez, M. **2013**. Pesticides dispersión: a case study in the Valencian Region. In: *4th International Meeting on Meteorology and Climatology of the Mediterranean, Banyuls, França, 27 Febrer 2013*. Poster.

Muñoz, A.; Vera, T.; Ródenas, M.; Borrás, E.; Vázquez, M.; Mellouki, A.; Sidebottom, H. **2013**. Degradation of ethalfluraline under atmospheric conditions. In: *14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, Barcelona, Espanya, 25-28 Juny 2013*. Poster.

Muñoz, A.; Vera, T.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Sánchez, P.; Vázquez, M. **2013**. Atmospheric degradation of pesticides. Studies at EUPHORE Chambers. In:

14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, Barcelona, Espanya, 25-28 Juny 2013. Poster.

Muñoz, A.; Vera, T.; Ródenas, M.; Borrás, E.; Vázquez, M.; Mellouki, A.; Sidebottom, H. **2013**. Atmospheric degradation of ethalfuraline. In: *Pesticide behaviour in soil, water and air Conference Symposium, York, Gran Bretanya, 2-4 Septembre 2013. Poster.*

Muñoz, A.; Vera, T.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Sánchez, P.; Vázquez, M. **2013**. Overview of the use of the outdoor simulation chamber EUPHORE for studying the atmospheric fate of organophosphorous insecticides and chloroacetanilide and dinitroaniline herbicides. In: *Pesticide behaviour in soil, water and air Conference Symposium, York, Gran Bretanya, 2-4 Septembre 2013. Presentación oral.*

Muñoz, A.; Ródenas, M.; Borrás, E.; Vázquez, M.; Vera, T. **2013**. Atmospheric degradation of chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon. In: *246th ACS National Meeting and Exposition. Environmental Fate, Transport, and Modeling of Agriculturally-Related Chemicals, Indianapolis, Estats Units, 6-12 Septembre 2013. Presentació oral.*

Vera, T., **2014**. Measurements of Pesticides in the Turia River Basin. In: *European Workshop on Pesticides in Ambient Air. FISABIO-CEAM, Valencia, Espanya. 26-27th Maig 2014. Presentació Oral.*

Muñoz, A.; Vera, T.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Gómez, T., **2015**. Atmospheric degradation of pesticide. In: *13th workshop on air quality in urban and regional areas. Ford research and innovation center, Aachen, Alemanya, 20-21 Octubre 2015. Presentació oral.*

Borrás, E.; Ródenas, M.; Vera, T.; Gómez, T.; Muñoz, A., **2015**. Particulate matter formation from photochemical degradation of organophosphorus

pesticides. In: *RICTA, 3rd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, 2015, Elx, Espanya, 29 Juny-1 Juliol, 2015*. Poster.

Borrás, E.; Ródenas, M.; Vera, T.; Muñoz, A., **2015**. Use of high-volume outdoor smog chamber photo-reactors for studying physical and chemical atmospheric aerosol formation and composition. In: *RICTA, 3rd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, 2015, Elx, Espanya, 29 Juny-1 Juliol, 2015*. Presentación oral.

Borrás, E.; Ródenas, M.; Vera, T.; Muñoz, A.; Palau, J. L., **2015**. The effect of meteorological conditions on particulate matter generation along the turia river (spain): simulations at the euphore smog chamber. In: *RICTA, 3rd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, 2015, Elx, Espanya, 29 Juny-1 Juliol, 2015*. Poster.

Vera, T.; Muñoz, A.; Ródenas, M.; Borrás, E.; Gómez, T., **2015**. Lindane reactions in the atmosphere: a study in the EUPHORE simulation chambers. In: *XV Symposium in Pesticide Chemistry, Piacenza, Itàlia, 2-5 Septiembre 2015*. Poster.

Muñoz, A.; Vera, T.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Gómez, T., **2015**. Atmospheric degradation of pesticides: direct photolysis, photo-oxidation and reaction with ozone. In: *XV Symposium in Pesticide Chemistry, Piacenza, Itàlia, 2-5 Septiembre 2015*. Presentació oral.

Borrás, E.; Muñoz, A.; Vera, T.; Ródenas, M.; Gómez, T., **2015**. Atmospheric degradation of the pirimiphos-methyl. kinetics and degradation products. In: *XV Symposium in Pesticide Chemistry, Piacenza, Itàlia, 2-5 Septiembre 2015*. Poster.

Ródenas, M.; Fages, E.; Fatarella, E.; Herrero, D.; Castagnoli, L.; Vera, T.; Borrás, E.; Gómez, T.; López, R.; Carreño, J.; Muñoz, A., **2015**. LIFE PHOTOCITYTEX - Air pollution treatment in European urban environments

by means of photocatalytic textiles. . In: *13th workshop on air quality in urban and regional areas. Ford research and innovation center, Aachen, Alemania, 20-21 Octubre 2015*. Poster.

Muñoz, A; Vera, T.; Borrás, E.; Ródenas, M.; Gómez, T., **2015**. Atmospheric degradation of pesticides: direct photolysis, Photo-oxidation and reaction with ozone. In: *ICCE 2015, Leipzig, Alemania, 23 Septiembre de 2015*. Presentació oral.

Vera, T.; Muñoz, A.; Ródenas, M.; Borrás, E.; Gómez, T., **2015**. Euphore chambers as a tool for studying fate of pesticides in the atmosphere. In: *13th HCH & Pesticides Forum 2015, Zaragoza, Espanya, 3-6 Novembre 2015*.

Vera, T.; Muñoz, A.; Ródenas, M.; Borrás, E., **2015**. Atmospheric degradation of lindane and 1,3-dichloroacetone in the euphore chamber. In: *13th HCH & Pesticides Forum 2015, Zaragoza, Espanya, 3-6 Novembre 2015*.

Z. Phys. Chem. 224 (2010) 1039–1057 / DOI 10.1524/zpch.2010.6140
© by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München

Photolysis of Trichloronitromethane (Chloropicrin) under Atmospheric Conditions

By Teresa Vera¹, Amalia Muñoz¹, Milagros Ródenas¹, Mónica Vázquez¹,
Abdelwahid Mellouki^{2,*}, Jack Treacy³, Ismael Al Mulla³, and
Howard Sadebottom³

¹ Fundación CEAM, Valencia, Spain

² ICARE/CNRS, Orléans, France

³ School of Chemistry and Chemical Biology, University College Dublin, Ireland

Dedicated to Prof. Dr. Reinhard Zellner on the occasion of his 65th birthday

(received December 20, 2009; accepted March 23, 2010)

Photolysis / Trichloronitromethane / Chloropicrin

An experimental investigation on the photolysis of the pesticide chloropicrin, trichloronitromethane, CCl_3NO_2 , under atmospheric conditions was carried out at the outdoor European Photo reactor (EU-PHORE), in Valencia, Spain. The photodissociation rate coefficient, $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)$, was determined directly under sunlight conditions during spring and summer months. Values in the range $J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2) = (3.9\text{--}5.1) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ were obtained, corresponding to photolysis lifetimes of 7.1–5.8 hours. Absorption cross-sections for chloropicrin were determined over the wavelength range 260–370 nm, and together with the measured solar flux intensity, were used to calculate the maximum photolysis rate for chloropicrin, J_{max} . Comparison of the observed photolysis rate with the calculated maximum photolysis rate showed that the effective quantum yield of photodissociation, $\Phi = J_{\text{obs}}(\text{CCl}_3\text{NO}_2)/J_{\text{max}}$, was 0.94±0.08. Photolysis of chloropicrin in air or nitrogen gave phosgene as the major carbon-containing product with a yield close to unity based on the loss of chloropicrin. The product yield data were shown to be consistent with a mechanism in which the photolysis channel produces a CCl_2 radical and NO_2 . Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals and ozone with chloropicrin suggest that, as expected, loss of CCl_3NO_2 by reaction with these species will be negligible under atmospheric conditions compared to photolysis. Photolysis of chloropicrin in air in the presence of isopropanol gave significant yields of ozone and is consistent with the generation of Cl atoms and NO_3 following the photodissociation of CCl_3NO_2 . The atmospheric implications of the use of chloropicrin as a pesticide are discussed.

* Corresponding author. E-mail: mellouki@cnrs-orleans.fr

Author's personal copy

Atmospheric Environment 43 (2011) 3794–3798

Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv



Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol): Simulation chamber studies

Teresa Vera^{a,*}, Amalia Muñoz^a, Milagros Ródenas^a, Mónica Vázquez^a, Esther Borrás^a, María Marqués^a, Abdelwahid Mellouki^b, Jack Treacy^c, Howard Sidebottom^d

^a Instituto Tecnológico CSIC-IGAM, CSIC-URV, Dorsal 14, Plaça Tecnològica, 43005 Tarragona (Híspania), Spain

^b CNRS-CEA, 15 Avenue de la Recherche Scientifique, 63070 Clermont, Cédex 2, France

^c School of Dental and Pharmaceutical Sciences, Dublin Institute of Technology, Ardee Drive, Dublin 6, Ireland

^d School of Chemistry and Chemical Biology, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 December 2009
Received in revised form
7 April 2010
Accepted 10 April 2010

Keywords:
fungicide
5-Methylisoxazol-3-ol (hymexazol)
isoxazole
EUPHORB
hydroxyl radical
Ozone
Photooxidation
Tropospheric lifetime

ABSTRACT

The gas-phase degradation of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol), a widely used fungicide, was investigated under atmospheric conditions at the European Photooxidation (EUPHORB) in Valencia, Spain, a large outdoor simulation chamber. The rate coefficients for the reaction of hydroxyl radicals with hymexazol was measured using a conventional relative rate technique. A value of the rate coefficient for the reaction of OH radicals with hymexazol, $k_{OH}(\text{hymexazol}) = (4.9 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was determined at 300 ± 5 K and atmospheric pressure. Rate coefficient data for the reaction of OH radicals with hymexazol, the unlabelled analogue of hymexazol, was also obtained using the relative rate method, $k_{OH}(\text{isoxazole}) = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The rate coefficients for photolysis of hymexazol, $k_{\text{photolysis}}(\text{hymexazol}) < 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, and reaction of ozone with hymexazol, $k_3(\text{hymexazol}) = (3.2 \pm 0.8) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, under atmospheric conditions were also determined. The results showed that removal of hymexazol from the atmosphere by photolysis or by reaction with ozone is slow compared to loss by reaction with OH radicals. The available kinetic data suggest that the gas-phase tropospheric degradation of hymexazol will be mainly controlled by reaction with OH and possibly NO₂ radicals. The data provide the basis of an estimate for the tropospheric lifetime of approximately 1 day. The atmospheric implications of the use of hymexazol as a fungicide are discussed.

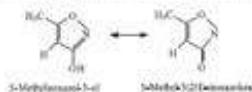
© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Chemical pesticides are widely employed in agriculture for crop protection. The intensive use of pesticides has led to contamination of soil, water and the atmosphere in exposed and remote areas, and has given rise to concerns about their effects on human health and on the environment (Korachuk et al., 2003). After the application of a pesticide, it will be partitioned between the soil, water and the atmosphere. Knowledge of the fate of pesticides and their degradation products following their use is required in order to assess the potential environmental impact of pesticides. Pesticides can be emitted into the atmosphere through dispersion during spraying, or post-application volatilization from ground or leaf surfaces, and the amount emitted is a function of its physical properties and the application method. The atmosphere provides an important

transport medium and reservoir for pesticides and their residues (Vatsta and Mackay, 1996). In the atmosphere, pesticides will be distributed between gas, aerosol and particle phases, depending on their physical properties and the atmospheric conditions (Tal and Cohen, 1991). It is expected that a pesticide may be removed from the atmosphere by wet and/or dry deposition and by chemical degradation, and the rates of all these processes determine the atmospheric persistence of a pesticide (Atkinson et al., 1995).

Hymexazol can exist as a tautomeric equilibrium between 5-methylisoxazol-3-ol and 5-methyl-3,2H-isoxazolone, and is a systemic fungicide which can also be used as a soil disinfectant.



* Corresponding author.
E-mail address: teresa@itac.csic.es (T. Vera).

Studies on the Atmospheric Degradation of Chlorpyrifos-Methyl

Amalia Muñoz,^{1,*} Teresa Vera,¹ Howard Sidebottom,² Abdelwahid Mellouki,³ Esther Borrás,¹ Milagros Ródenas,¹ Eva Clemente,¹ and Mónica Vázquez¹

¹Instituto Universitario CEAM-UMH, C/Charles R. Darwin, 14 Parque Tecnológico, 46100 Paterna, Valencia, Spain

²School of Chemistry and Chemical Biology, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

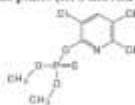
³CNRS-ICARE, 1C Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

ABSTRACT: The gas-phase atmospheric degradation of chlorpyrifos-methyl (a widely used organophosphate insecticide in Southern European regions) has been investigated at the large outdoor European Photoreactor (EUPHORE) in Valencia, Spain. Photolysis under sunlight conditions and reaction with ozone were shown to be unimportant. The rate constant for reaction of chlorpyrifos-methyl with OH radicals was measured using a conventional relative rate method with cyclohexane and *n*-octane employed as reference compounds with $k = (4.1 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $300 \pm 5 \text{ K}$ and atmospheric pressure. The available evidence indicates that tropospheric degradation of chlorpyrifos-methyl is mainly controlled by reaction with OH radicals and that the tropospheric lifetime is estimated to be around 3.5 h. Significant aerosol formation was observed following the reaction of chlorpyrifos-methyl with OH radicals, and the main carbon-containing products detected in the gas phase were chlorpyrifos-methyl oxime and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol.

INTRODUCTION

Pesticides are extensively used in agriculture, horticulture, and a variety of household applications. The wide use of pesticides is of some concern since they may have a significant environmental impact. Their worldwide intensive use has led to ubiquitous contamination of soil, water, and air in exposed as well as remote areas. Once a pesticide is applied in the field, it can be partitioned into the soil, water, and atmosphere. Pesticides can be emitted into the atmosphere through dispersion during spraying or post-application volatilization from ground or leaf surfaces, and the amount emitted is a function of their physical properties and their manner of application. In the atmosphere pesticides are distributed between the gas, particle, and aqueous phases depending on their physicochemical properties and environmental conditions.

Chlorpyrifos-methyl (O,O-dimethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothioate) and the analogous compound chlorpyrifos (O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothioate) are organophosphorus insecticides and among the most widely employed insecticides for agricultural crop protection with an annual usage of about 6 million kilograms in the United States. They are particularly important in the fruit-growing regions of Southern Europe. A number of studies have indicated that emissions of these insecticides into the atmosphere can be significant. Rice et al.¹ investigated the volatilization of a series of pesticides from soil and found that following application of chlorpyrifos to soil approximately 10% of the compound had evaporated within 20 days. Concentrations of chlorpyrifos of up to 97.8 ng m⁻³ ($\sim 2 \times 10^6$ molecules cm⁻³) have been reported in ambient air in both gas and particle phases (ref 3 and references therein).



The major pathways for the tropospheric degradation of volatile and semivolatile organic compounds involve photolysis and reactions with ozone and hydroxyl and nitrate radicals.² Hence, it is expected that the gas-phase atmospheric oxidation of chlorpyrifos (CHL) and chlorpyrifos-methyl (CHLM) will be initiated by one or more of these processes. The photolysis of CHL has been studied in the liquid phase in methanol, hexane, and water and on soil and leaf surfaces,^{3–7} and the results suggest that photooxidation leads mainly to desulfuration or desulfuration. Hebert et al. investigated the photolysis⁸ and OH radical-initiated oxidation¹¹ of CHL in the gas phase at elevated temperatures (60–80 °C) using a solar simulator as the radiation source. The atmospheric lifetime with respect to photolysis and to reaction with OH radicals was found to be between 1.8 and 2.2 h and 2 h respectively. In these studies, no information on the possible products of degradation was reported. It appears that no previous work on the photolysis or reactions of OH, NO₃, and O₃ with CHLM have been reported. From the available data on the degradation of organophosphorothioate- and phosphorothioate-based pesticides,^{8,10} it is likely that the atmospheric oxidation of CHL and CHLM will lead to formation of the corresponding oximes (C₂H₅NCl₃O)(C₂H₅O)₂PO and (C₂H₅NCl₃O)(CH₃)₂PO, respectively, and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol.

CHL and CHLM have similar molecular structures and hence would be expected to show the same reactivity trends. Since the vapor pressure of CHLM (molecular weight 322.55) is somewhat higher than that of CHL (molecular weight 350.59), it is more convenient to investigate CHLM. The present series of experiments was carried out in order to determine the major reaction pathways for the degradation of CHLM in the troposphere. The studies were carried out at the outdoor European

Received: October 22, 2010
 Accepted: January 7, 2011
 Revised: December 23, 2010
 Published: February 01, 2011



Gas-phase and particulate products from the atmospheric degradation of the organothiophosphorus insecticide chlorpyrifos-methyl

Eather Borrás^{a,c,d}, Luis Antonio Tortajada-Grao^b, Mílagros Ródenas^{a,c,d}, Teresa Vera^{a,c,d}, Clara Covollá^{a,c,d}, Vicent Yusà^{a,c,d}, Analia Muñoz^{a,b,c,d}

^aCentro de Estudios Científicos del Medioambiente (CECM), Spain

^bDepartament de Ciències Bàsiques i Químiques, Facultat de Ciències Exactes, Químiques, Biològiques i Matemàtiques de València, Spain

^cUnitat de Recerca d'Atmosfera (URAM), València, Espanya, 46100 Burjassot, Spain

^dUniversitat Politècnica de València, Valencia, Spain

HIGHLIGHTS

- Atmospheric degradation of organothiophosphorus at a large outdoor simulation chamber.
- Reaction profiles and yields of chlorpyrifos-methyl products were determined.
- Phosphorothioate derivatives were the main degradation products observed.
- The degradation routes were formulated based on the structurally defined products.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2014

Received in revised form 11 November 2014

Accepted 28 November 2014

Available online 26 December 2014

Handling Editor: Klaus Fischer

Keywords:

Chlorpyrifos-methyl

Reaction

OH

Photo-oxidation

Multi-organosulfur products

Reaction mechanisms

ABSTRACT

The phosphorothioate structure is highly present in organothiophosphorus pesticides. However, there is insufficient information about its degradation profile after the release to the atmosphere and the secondary products formed. Hence, the atmospheric reaction of chlorpyrifos-methyl (2-(4-chlorophenyl)-1-(3,5-dimethyl-6-(1,1,1-trichloro-2-hydroxyethyl)phosphorothioate)-2-yl phosphorothioate), is described for the first time at real location. The photo-oxidation under low NO₂ condition (3–10 ppb) was approached in a large outdoor simulation chamber, observing a rapid degradation (k_{OH} = 3.5 Å). The formation of gaseous products and particulate matter (aerosol yield 2–4%) was measured. The chemical composition of these products (gases and particulate) was studied, identifying 13 multi-organosulfur derivatives. The most abundant products containing oxidizing molecules such as *o*-nitroethyl *o*-(3,5-dimethyl-6-(1,1,1-trichloro-2-hydroxyethyl)phosphorothioate)-2-yl phosphonate, dimethyl 3,5-dimethyl-6-(1,1,1-trichloro-2-hydroxyethyl) phosphonate, *o*-methyl *o*-(3,5-dimethyl-6-(1,1,1-trichloro-2-hydroxyethyl)phosphorothioate)-2-yl dihydrogen phosphorothioate, 3,5-dimethyl-6-(1,1,1-trichloro-2-hydroxyethyl)phosphonate, 3,5-dimethyl-6-(1,1,1-trichloro-2-hydroxyethyl)phosphonate-2,4-dithiol. An atmospheric degradation mechanism has been proposed based on an initiation started with OH-radicals attack to P=S bond. The results have been extrapolated to other organothiophosphorus molecules, such as malathion, diazinon, diazinon and malathion, among many others, to determine their photo-oxidative degradation and the expected products. © 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author at: Centro de Estudios Científicos del Medioambiente (CECM), C/Carlos S. Torres, 14, 46100 Burjassot, Valencia, Spain, Tel.: +34 96 3318237; fax: +34 96 3318238.

E-mail address: eborras@ccm.upv.es (E. Borrás).



The gas-phase degradation of chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon towards OH radical under atmospheric conditions

Amalia Muñoz^a, Milagros Ródenas, Esther Borrás, Mónica Vázquez, Teresa Vera

^aINMARE, Instituto Tecnológico CMU-CSAR, C/Carretera 6, Jerez, 14, Pinar de San Pedro, 46100 Palma, Sábana, Spain

HIGHLIGHTS

- The gas phase atmospheric degradation of chlorpyrifos was investigated at ECHHOBE.
- The gas phase atmospheric degradation of chlorpyrifos-oxon was also investigated.
- First exponential values for the rate constant of chlorpyrifos-oxon with respect to OH.
- The atmospheric lifetime with respect to OH of chlorpyrifos is 2 h.
- The atmospheric lifetime with respect to OH of chlorpyrifos-oxon is 11 h.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2016

Received in revised form 26 April 2017

Accepted 27 April 2017

Handling Editor: J. de Beer

Keywords:

Chlorpyrifos

Chlorpyrifos-oxon

Hydroxyl radical

Atmospheric degradation

ABSTRACT

The OH radical oxidation of chlorpyrifos (a widely used insecticide) and its photooxidation product (chlorpyrifos-oxon) were investigated at the large outdoor facility ECHHOBE. The rate constants for reaction of chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon with OH radicals were measured using a conventional relative rate method. The values of the OH rate constants with chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon were determined to be $k = (6.1 \pm 2.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $(1.7 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $302 \pm 3 \text{ K}$ and atmospheric pressure. They gave an atmospheric lifetime to reaction to the reaction with OH of approximately 2 h and 11 h for chlorpyrifos and chlorpyrifos-oxon, respectively. The study was found to be independent of the temperature with respect to OH. The main products detected in the gas phase from the reaction of OH with chlorpyrifos were SO_2 , chlorpyrifos-oxon, 3,5-dichloro-2-pyridinol and diethyl phosphite with molar yields of 17 ± 5%, ~100, 8 ± 40 and 30 ± 9%, respectively.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pesticides are extensively used in agriculture, horticulture and a variety of household applications. The wide use of pesticides is of some concern since they may have a significant environmental impact (Hauer et al., 2013). Like other synthetic organic chemicals used in large volumes, their intensive worldwide use has led to contamination of soil, water and air in both exposed and remote

areas. Once a plant protection product is applied to the field, the active ingredient can be partitioned into the soil, water, biota and the atmosphere. The amount emitted depends on their physical properties and their form of application. In the atmosphere, pesticides are distributed among the gas, particle and aqueous phases, depending on their physicochemical properties and environmental conditions (Tarl and Cohen, 1999; Sigalardo et al., 2012).

Chlorpyrifos (CAS: 2921-88-2 (1(1,1-dichloro-2-(2-pyridyl) phosphorothioate)

* Corresponding author. Tel.: +34 963318275; fax: +34 963318336.
E-mail address: amunoz@inmare.es (A. Muñoz).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.087>
0950-4230/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Atmospheric degradation of lindane and 1,3-dichloroacetone in the gas phase. Studies at the EUPHORE simulation chamber



Teresa Vera^{a,b}, Esther Borrás^{a,b}, Jianmin Chen^c, Clara Concilló^{b,d}, Véronique Daiflé^e, Abdelwahid Meïbouki^{f,g}, Milagros Ródenas^{a,b}, Howard Sidebottom^h, Xiaomin Sunⁱ, Vicent Yusà^{b,j}, Xue Zhang^g, Amalia Muñoz^{a,b,k}

^a Instituto CSIC-UPV/EHU de Ingeniería y Tecnología, 46100 Burjassot, Valencia, Spain

^b Atmospheric Aerosols Research group of Valencia, Valencia, Spain

^c Environmental Research Institute, Shandong University, Jinan 250024, PR China

^d IMVA Health Laboratory of Valencia (ISMVA), P.O. Avenida Costanilla, 46020 Valencia, Spain

^e CNRS-UMR5076, U. Avenue de la Recherche Scientifique, 43071 Orleans Cedex 2, France

^f School of Chemistry and Chemical Biology, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

HIGHLIGHTS

- The gas-phase atmospheric behaviour of lindane was studied at EUPHORE chamber.
- Experimental values for the reaction with OH, was determined.
- Removal of lindane from the atmosphere is controlled by reaction with OH radicals.
- The major 6000 carbon-containing oxidation product is penta-chlorocyclohexanone.
- 1,3-Dichloroacetone was used as a model and its atmospheric degradation was rapid.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2014

Received in revised form 11 May 2014

Accepted 14 May 2014

Keywords:

Organochlorine pesticides

Chlorinated ketone

Lindane

Photo-oxidation

Organochlorine insecticides

EUPHORE

ABSTRACT

The gas-phase degradation of lindane (γ -isomer of hexachlorocyclohexane) towards OH radical was investigated under atmospheric conditions at the large outdoor European simulation chamber (EUPHORE) in Valencia, Spain. The rate coefficient for the reaction of hydroxyl radicals with lindane was measured using a conventional relative rate technique leading to a value of $k_{\text{Lindane}} = (3.6 \pm 1.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 300 \pm 10 and atmospheric pressure. The results suggest that the tropospheric lifetime of lindane with respect to OH radical is approximately 20 days. The product distribution studies on the OH-initiated oxidation of lindane provided evidence that the major radical carbon-containing oxidation product is penta-chlorocyclohexanone. 1,3-Dichloroacetone was employed as a model compound for penta-chlorocyclohexanone, and an investigation of its photooxidation and reaction with OH radicals under atmospheric conditions was carried out. The data indicate that the atmospheric degradation of penta-chlorocyclohexanone would be relatively rapid, and would not have persistent organic compound. Theoretical study was also employed to calculate possible degradation pathways. Mechanism for reaction of lindane with OH radicals is proposed and C-Cl bond cleavage is discussed. OH abstraction is considered to be a reasonable way for Cl to escape during degradation. The atmospheric implications of the use of lindane as an insecticide are discussed.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The intensive agricultural employment of pesticides has led to contamination of soil, water and the atmosphere in exposed and remote areas, and has given rise to concerns about their effects on human health and on the environment (Koryukova et al., 2003). Knowledge of the fate of pesticides and their degradation

* Corresponding author at: Instituto CSIC-UPV/EHU de Ingeniería y Tecnología, 46100 Burjassot, Valencia, Spain.
E-mail address: amunoz@iata.upv.es (A. Muñoz).



Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide) in the gas-phase

Amalia Muñoz^{a,*}, Teresa Vera^a, Howard Sidebottom^b, Milagros Ródenas^c, Esther Borrás^d, Mónica Vázquez^b, Montserrat Raro^c, Abdelwahid Mellouli^e

^a Instituto Universitario DIME-CIAM, 12 Durán 8, Daroca, 54 Pinyar. 50600, Zaragoza, (Spain), Spain

^b Unit of Chemistry and Chemical Biology, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

^c UNED-IKER and CSIC, IV. Avda de la República Suroeste, 40011 Oñate, Guipúzcoa, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2011

Received in revised form

12 December 2011

Accepted 14 December 2011

Keywords:

Herbicide

2-chloro-N-isopropylacetanilide

Propachlor

N-isopropylacetanilide

N-acetylacetanilide

ISAPQ01

Atmospheric lifetime

ABSTRACT

The gas-phase degradation of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide), a widely used herbicide, was investigated under atmospheric conditions at the large outdoor European Simóni Ion Chamber (SIMON) in Valencia, Spain. The rate coefficients for the reaction of hydroxyl radicals with propachlor was measured using a conventional relative rate technique. A value of the rate coefficient for the reaction of OH radicals with propachlor, $k_{OH}(\text{propachlor}) = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was determined at $300 \pm 5 \text{ K}$ and atmospheric pressure. Rate coefficient data for the reaction of OH radicals with N,N-diisopropylacetanilide and N-acetylacetanilide, which have structural similarities to propachlor, were also obtained using the relative rate method, $k_{OH}(\text{N,N-diisopropylacetanilide}) = (4.6 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{OH}(\text{N-acetylacetanilide}) = (2.7 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The rate coefficients for photolysis of propachlor, $J(\text{propachlor}) < 2.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, and reaction of ozone with propachlor, $k_{O_3}(\text{propachlor}) < 1.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, under atmospheric conditions were also determined. The available kinetic data suggest that the gas-phase atmospheric degradation of propachlor will be mainly controlled by reaction with OH and possibly NO₃ radicals, and provide the basis of an estimate for the propachlor atmospheric lifetime of approximately 20 h. The atmospheric implications of the use of this species as a herbicide are discussed.

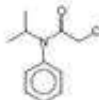
© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The increasing application of chemical pesticides for crop protection has led to contamination of soil, water and atmosphere in exposed and remote areas. Pesticides will be partitioned between soil, water and the atmosphere following application, and their fate and degradation products following use is required in order to assess their potential environmental impact. Pesticides can be emitted into the atmosphere through dispersion during spraying, or post-application volatilization from ground or leaf surface. The amount retained is a function of their physicochemical properties and the application method. In the atmosphere, pesticides will be distributed between gaseous, aerosols and particulate phases, depending on their physicochemical properties and the meteorological conditions (Tair and Cohen, 1991). It is expected that a pesticide may be removed from the atmosphere by wet and/or dry deposition as well as chemical degradation. The rates of all

these processes determine the atmospheric persistence of a pesticide (Atkinson et al., 1999).

Chloroacetanilide herbicides exhibit broad spectrum pre- and early post-emergence control of most grasses and broad-leaved weeds in a wide variety of agro-economically important crops. Propachlor has been extensively employed for protection of corn, sorghum, soybeans and a variety of vegetables.



Propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide)

Propachlor is generally applied to the soil surface after planting, and prior to crop or weed emergence. Its mode of action is not well defined, but it has been proposed that it affects cell elongation, and

* Corresponding author.
E-mail address: amunoz@ciam.unizar.es (A. Muñoz).

7011 / CAP / 108
v. 1 / n.º 1 / 2013

7

Pesticide Residues in the Atmosphere

Teresa Vera Espallardo, Amalia Muñoz, and José Luis Palau

CONTENTS

7.1	Introduction	203
7.2	The Atmosphere	204
7.2.1	Structure of the Atmosphere	206
7.2.2	Meteorological Scales	206
7.3	Entry of Pesticides into the Atmosphere	207
7.3.1	Entry During Application	208
7.3.2	Volatilization from Soils	209
7.3.3	Volatilization from Plants	212
7.3.4	Volatilization from Water	213
7.4	Assessment of the Concentrations of Pesticides in the Atmosphere	213
7.4.1	Pesticides in the Air	217
7.4.2	Pesticides in Rainwater	218
7.4.3	Measurements of Persistent Organic Pollutants	218
7.5	Fate in the Atmosphere	221
7.5.1	Degradation in Air	222
7.5.2	Dry and Wet Deposition	224
7.5.3	Transport	224
	References	227

7.1 Introduction

Pesticides are one of the most important chemical groups in use worldwide. The term pesticide includes herbicides—to prevent the growth of unwanted plants, fungicides—to eliminate or inhibit fungi, and insecticides—to control pests that infest crops and plants.

Although pesticides have been used for centuries, their use has increased drastically in the last 50 years as a consequence of intensive agricultural techniques. Because the control of plagues and diseases in crops and farms is currently viewed as very important for the economic development of a country, the use of pesticides in crops and cultivated plants could be regarded as one of the main factors contributing to the increased agricultural productivity in the last century. Nevertheless, this intensive use can imply significant contamination not only of the application areas but also of other remote areas. The contamination can affect soil and water resources and even the atmosphere.

The intensive use of pesticides has led to a great number of studies about their risks with respect to human health and toxicity to other plants, animals, and the environment (Wilson et al. 2007; Lopez-Espinosa et al. 2008; Burns et al. 2008).

203