

# ESTUDIO DE LABORATORIO SOBRE LA CAPTURA DE ACIDO ACÉTICO POR GOTAS DE NUBE

## LABORATORY STUDY ON SCAVENGING OF ACETIC ACID BY CLOUD DROPLETS

**M.L. Asar<sup>a</sup>, E.E. Ávila<sup>a</sup>, R.A. Taccone<sup>b</sup> and S.I. Lane<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, IFEG-CONICET, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>b</sup>INFIQC, Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Cs. Químicas, Centro Laser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina

*e-mail: asar@famaf.unc.edu.ar*

Recibido 30/03/2012; aprobado 19/09/2012

Experimentos de campo han mostrado que las nieblas, las nubes y la precipitación juegan un papel importante en la composición química de la atmósfera. Las nubes redistribuyen verticalmente los compuestos traza que son emitidos en la superficie de la Tierra desde la capa límite planetaria hasta la tropósfera libre, a través de múltiples procesos, tales como la captura, las reacciones químicas, la precipitación, etc.

Se llevaron a cabo experimentos de laboratorio para investigar la captura del ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) por gotas de agua en condiciones controladas de temperatura y contenido de agua líquida. Las mediciones fueron hechas con una cámara de flujo continuo. Se desarrolló un dispositivo especial que permite la recolección de gotas de nube en cantidad suficiente como para realizar su análisis químico mediante cromatografía gaseosa. Las razones de captura fueron determinadas midiendo la concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en las gotas de nube y en aire. Los experimentos fueron llevados a cabo en condiciones de nube cálida y los resultados muestran una dependencia lineal de la razón de captura con la temperatura entre 278 y 285 K. Los valores de la razón de captura obtenidos en este trabajo van de 620 a 2140  $\text{m}^3 \text{L}^{-1}$ . Los resultados experimentales son comparados con mediciones de campo porque, hasta donde sabemos, no hay otras mediciones de laboratorio de este parámetro reportadas en la literatura, para comparación directa con nuestros resultados. Los resultados también son comparados con las predicciones teóricas según la ley de Henry.

Palabras clave: captura, nubes, niebla, contaminación.

Field experiments have shown that fogs, clouds and precipitation play a significant role in the chemical composition of the atmosphere. The clouds redistribute trace compounds emitted at the Earth's surface vertically from the boundary layer to the free troposphere and, in some cases, to the stratosphere, through many processes, such as scavenging, chemical reactions, precipitation, etc.

Laboratory experiments have been carried out to investigate the uptake of acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) by water droplets under controlled temperature and liquid water content conditions. The measurements were performed with a continuous-flow cloud chamber. A special device has been developed to collect the cloud droplets in sufficient quantity for chemical analysis by means of gas chromatography. The scavenging ratios were determined by measuring the concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in the cloud droplet and in air. The experiments were performed under warm cloud conditions and the results show a linear dependence of the scavenging ratio with the temperature between 278 and 285 K. The values of scavenging ratio obtained in this work are between 620 and 2140  $\text{m}^3 \text{L}^{-1}$ . The experimental results are compared with field measurements because, to the best of our knowledge, there are no other laboratory measurements of this parameter, reported in the literature, for direct comparison with our results.

Keywords: scavenging, clouds, fog, pollution.

### I. INTRODUCCIÓN

Las nubes y las nieblas están compuestas por pequeñas gotas de agua, cuyos tamaños varían típicamente desde algunos micrómetros hasta varias decenas de micrómetros. Estas gotas se forman por la condensación de vapor de agua sobre aerosoles conocidos como núcleos de condensación de nube<sup>(1)</sup> (CCN, por sus siglas en inglés).

Con frecuencia, las nubes son caracterizadas por la distribución de los tamaños de gotas y el contenido de agua líquida (LWC), definido como la masa del agua líquida suspendida por unidad de volumen de aire.

Numerosos experimentos de campo han mostrado que las nieblas, las nubes y la precipitación juegan un papel importante en la composición química de la atmósfera. Las nubes redistribuyen verticalmente los compuestos traza emitidos en la superficie de la Tierra desde la capa límite planetaria hasta la tropósfera libre y, en algunos casos, hasta la estratósfera, a través de muchos procesos tales como la captura, las reacciones químicas, la precipitación, etc.<sup>(2-4)</sup>

Hay una fuerte afinidad entre los gases traza altamente solubles y el agua líquida en la atmósfera. Para nubes típicas, los gases solubles difunden hacia la fase condensada y establecen un equilibrio con un

tiempo característico de unos pocos segundos o menos.<sup>(5)</sup> La concentración de diferentes gases en gotas de agua depende de su concentración en el aire y de la eficiencia con la cual son capturados. Los ácidos orgánicos como el ácido fórmico (HCOOH) y el ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) han sido detectados en altas concentraciones en nieblas, nubes y precipitación.<sup>(6-16)</sup> Usualmente, en estudios atmosféricos, para describir la captura física de un gas traza en agua de nube, se utiliza la ley de Henry, que relaciona linealmente la presión del gas traza con su concentración en el volumen del agua líquida. Sin embargo, datos observacionales en nieblas y nubes muestran discrepancias de varios órdenes de magnitud entre la partición gas-líquido medida y lo esperado de acuerdo con la ley de Henry para HCOOH y CH<sub>3</sub>COOH.<sup>(4, 10, 17, 18)</sup> Entonces, la validez de la ley de Henry para muestras volumétricas de nubes o nieblas en la atmósfera es limitada.

En vista de la importancia del conocimiento de la eficiencia de captura de los gases traza orgánicos, solubles, por gotas de agua, se llevaron a cabo experimentos de laboratorio para investigar la captura de CH<sub>3</sub>COOH por gotas de nube como función de la temperatura (T) y el contenido de agua líquida (LWC).

## II. MÉTODO EXPERIMENTAL

La propuesta usada en este trabajo para determinar el coeficiente de captura fue generar una nube de gotas de agua en presencia de una concentración conocida de CH<sub>3</sub>COOH, en una cámara de nube de temperatura controlable de 390 L de capacidad.

La configuración experimental utilizada en el presente trabajo se esquematiza en la Figura 1. El CH<sub>3</sub>COOH en estado gaseoso fue producido por un proceso de evaporación de CH<sub>3</sub>COOH líquido de alta pureza (JT Baker, 99.8%) y fue inyectado directamente en la cámara de nube a razón constante. Los experimentos fueron llevados a cabo con niveles de concentración de CH<sub>3</sub>COOH en el aire entre 7 y 40 mg m<sup>-3</sup>.

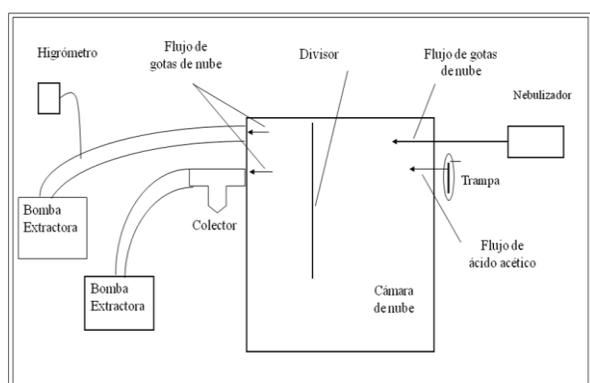


Figura 1. Diseño experimental utilizado

La técnica de condensación por trampa fría seguida por análisis mediante cromatografía gaseosa (GC) fue usada para la determinación de las cantidades traza de CH<sub>3</sub>COOH en el aire. La trampa criogénica conlleva el

bombear aire a través de un circuito de vidrio inmerso en un líquido frío [alcohol etílico a 213 K]. Uno de los extremos de la trampa es colocado dentro de la cámara de nube y el otro es conectado a un balón de vidrio de 6 L de volumen, previamente evacuado (ver Figura 2). Durante el experimento, la trampa y el balón son abiertos, controlando el flujo de aire, típicamente de  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Una vez que el balón se ha llenado, las válvulas de la trampa son cerradas. La trampa se retira del baño térmico y es calentada entonces, hasta que todo su contenido es evaporado y muestras de 5 mL de volumen total fueron inyectadas en el cromatógrafo mediante una jeringa Hamilton para gases.

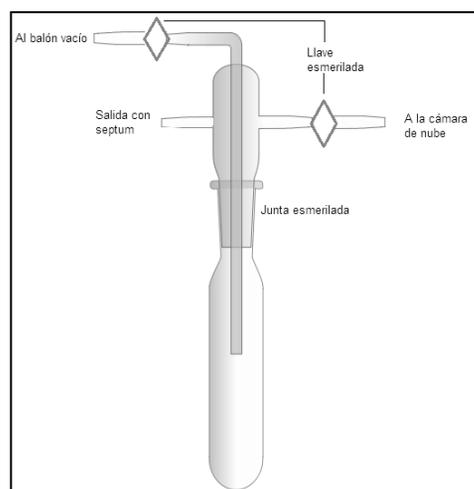


Figura 2. Esquema de la trampa para gases.

La concentración total en el aire,  $C_T$ , fue determinada por medio de un cromatógrafo de gases (Perkin-Elmer Clarus 500) acoplado con detector por ionización de llama (GC-FID), usando una columna capilar Tracsil TRB-5MS (Perkin-Elmer, 30 m, 0.32 mm d.i., 0.25  $\mu\text{m}$  d.f.). La columna fue inicialmente mantenida a 35°C por 3 min, luego se calentó a razón constante de 25 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 150 °C y manteniéndose por 2 min. Helio de ultra alta pureza (99.999 %) fue usado como gas portador a un flujo de 3 mL min<sup>-1</sup>. El inyector fue mantenido a 180 °C y el detector a 300 °C.

Para determinar la concentración de las muestras, se hizo una curva de calibración antes de cada serie de corridas con soluciones de 5, 20 y 100 mM de CH<sub>3</sub>COOH en agua MilliQ.

El flujo de gotas de agua fue generado e inyectado continuamente en la cámara mediante un nebulizador ultrasónico lleno con agua ultrapura obtenida de un sistema MilliQ (conductividad 0.056  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y pH=7.0). El LWC de la nube fue determinado usando el método psicrométrico.<sup>(19)</sup> Una muestra del aire de la cámara de nube fue extraída a un flujo estable a través de un tubo de metal calefaccionado de tal modo que el agua líquida fuera completamente evaporada. La humedad relativa y la temperatura de este aire fue medida usando un psicrómetro (Humidity/Temperature Transmitter E+E Elektronik series EE31) y el LWC fue obtenido al

sustraer el peso correspondiente al vapor de agua del peso total de agua removida.

La pared divisoria ubicada en la mitad de la cámara fue colocada para mejorar los procesos de mezcla entre las gotas de nube y el gas traza dentro de la cámara. Un termómetro fue fijado para monitorear continuamente la temperatura ambiente dentro de la cámara de nube.

La recolección de gotas de nube para su análisis químico fue hecha usando el método de impacto inercial.<sup>(20)</sup> Se hace pasar aire extraído de la cámara de nube a través de un dispositivo que sujeta una cinta de teflón fija, con ranuras longitudinales (rejilla) que permiten el paso del aire, mejorando de este modo la eficiencia de impacto de las gotas (Figura 3). El agua acumulada en la rejilla fluye hacia un vial de almacenamiento colocado debajo del colector.

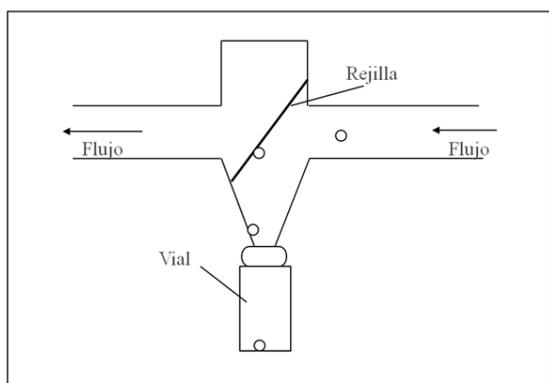


Figura 3. Detalle del colector de gotas.

El tiempo de muestreo fue usualmente entre 5 y 10 min. En principio, el tiempo característico para alcanzar el equilibrio termodinámico entre las fases líquida y gaseosa debería ser del orden de  $10^{-3} s^{(21)}$ , lo cual parece ser suficientemente corto como para asegurar equilibrio durante el curso de los experimentos.

La concentración de  $CH_3COOH$  en el líquido,  $C_{liq}$ , fue determinada por GC. Las muestras de  $4 \mu L$  de volumen total, fueron inyectadas en el cromatógrafo usando una jeringa Hamilton de  $5 \mu L$  de volumen y las curvas de calibración fueron las mismas que para las concentraciones del aire.

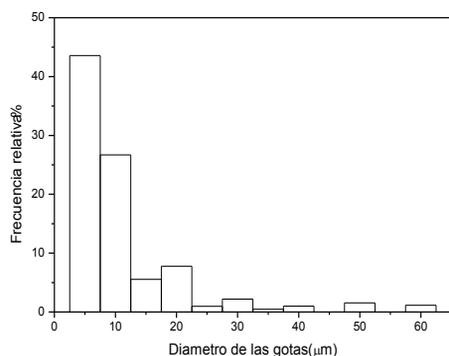


Figura 4. Histograma de los tamaños de gotas medidos.

La Figura 4 muestra el histograma de la distribución de tamaños de las gotas usadas en los experimentos; el espectro se extiende hasta  $60 \mu m$  con un diámetro medio

de  $12 \mu m$ . El espectro de gotas de nube fue obtenido tomando réplicas plásticas de la nube con un portaobjetos de microscopio de vidrio.<sup>(22)</sup> En esta técnica, las gotas pueden caer en una solución de una resina de polivinil formal (Formvar) disuelto en un solvente (cloroformo). El solvente luego se evapora, dejando las gotas marcadas en la película plástica. A su vez, las gotas de agua evaporan a través de la película dejando huellas plásticas huecas que reproducen exactamente el tamaño y la forma de las gotas originales. Estas réplicas pueden ser examinadas bajo el microscopio a temperatura ambiente.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La captura de  $CH_3COOH$  por gotas de nube va a ser caracterizada por la razón de captura,  $W$ , definida como:

$$W = C_{liq}/C_T \quad (1)$$

donde  $C_{liq}$  y  $C_T$  están en unidades de  $g L^{-1}$  y  $g m^{-3}$ , respectivamente.<sup>(1,2)</sup>

TABLA I. VALORES OBTENIDOS PARA LAS MUESTRAS.

| T (K) | LWC ( $gr m^{-3}$ ) | $C_T$ ( $gr m^{-3}$ ) | $C_{liq}$ ( $gr L^{-1}$ ) | W ( $m^3 L^{-1}$ ) | pH    |
|-------|---------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------|-------|
| 278   | 0,9                 | 0,017                 | 30,4                      | $1,76 \times 10^3$ | 2,534 |
| 278   | 0,5                 | 0,040                 | 33                        | $0,82 \times 10^3$ | 2,516 |
| 278   | 0,5                 | 0,013                 | 29                        | $2,14 \times 10^3$ | 2,547 |
| 278   | 1,0                 | 0,018                 | 23                        | $1,23 \times 10^3$ | 2,596 |
| 282   | 0,4                 | 0,031                 | 62                        | $2,01 \times 10^3$ | 2,377 |
| 282   | 0,3                 | 0,020                 | 16                        | $0,81 \times 10^3$ | 2,671 |
| 282   | 2,6                 | 0,014                 | 9                         | $0,62 \times 10^3$ | 2,796 |
| 285   | 1,2                 | 0,018                 | 11,7                      | $0,66 \times 10^3$ | 2,737 |
| 285   | 0,4                 | 0,007                 | 10                        | $1,50 \times 10^3$ | 2,771 |
| 285   | 2,4                 | 0,011                 | 9                         | $0,81 \times 10^3$ | 2,798 |

La Tabla 1 presenta una lista de los valores de  $T$ ,  $LWC$ ,  $C_{liq}$ ,  $C_T$  y  $W$  correspondientes a cada experimento. El intervalo de temperaturas elegido para el presente estudio abarca de 278 K a 285 K, que incluye las temperaturas típicas donde se activan los procesos de mezcla entre los gases traza y las gotas de agua en la tropósfera. El LWC también fue variado en un intervalo que es característico de las condiciones existentes en nubes y nieblas reales.

Para analizar la influencia de la temperatura en la captura de  $CH_3COOH$  por gotas de nube, en la Figura 5 se grafica la razón de captura como función de  $T$ . Las barras de error indican el rango de valores que han sido promediados al obtener los puntos graficados. Aunque las barras de error son significativas, la tendencia muestra que  $W$  depende linealmente con  $T$  y decrece a medida que la temperatura aumenta.

Es importante notar que la ecuación (1) se refiere a la concentración en aire de ácido acético antes de la introducción de las gotas de nube ( $C_T$ ). Cuando las gotas de nube y el gas traza coexisten en equilibrio en la cámara, habrá una concentración de gas en fase líquida,  $C_{liq}$ , y una nueva concentración de equilibrio en fase gaseosa  $C_{gas}^*$ , relacionada por la constante de la ley de Henry,  $H$ , que es una medición estándar de la solubilidad del gas traza. Tomando en cuenta la ley de

Henry, Potter y Colman<sup>(5)</sup> han demostrado que  $C_{liq}$ ,  $C_T$ , y  $H$  están relacionados por la ecuación:

$$C_{liq} = C_T \varepsilon \delta / LWC \quad (2)$$

$$\varepsilon = [1 + \delta \times (H \times LWC \times R \times T)^{-1}]^{-1} \quad (3)$$

donde  $\delta$  es la densidad del agua y  $R$  es la constante universal de los gases. Usualmente,  $H$  es reemplazada por el pseudo coeficiente de la ley de Henry<sup>(4)</sup>  $H^*$  (M/atm), el cual toma en cuenta la disociación y el pH:

$$H^* = H_0 (1 + K_a / [H^+]) \quad (4)$$

$$\text{Log } K_a = 3.1649 - 1170.48/T + 0.013399 T \quad (5)$$

$$H_0 = 8.685 \exp [6391(1/T - 1/298)] \quad (6)$$

Para comparar los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo con los resultados teóricos predichos por la ecuación (2), son necesarios los valores de pH de la fase líquida. Debido a la limitada cantidad de muestra obtenida en cada experimento, los valores de pH de la fase líquida no fueron medidos directamente sino calculados para las concentraciones medidas de ácido acético en la solución.

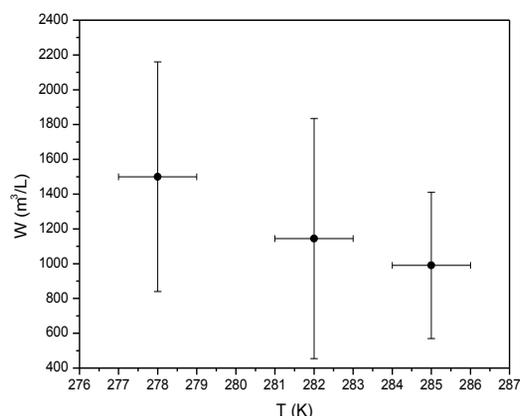


Figura 5. Gráfico de  $W$  en función de  $T$ .

La Figura 6 muestra los valores de  $W$  medidos ( $W_{meas}$ ) y calculados ( $W_{calc}$ ) como función de los pH calculados. Los valores de  $W$  graficados en esta figura son adimensionales. Los resultados indican que para  $CH_3COOH$  la constante de solubilidad de la ley de Henry estándar subestima las cantidades de gas traza medidas en las gotas de nube. Estos resultados están en acuerdo con otros datos observacionales para  $CH_3COOH$  obtenidos en mediciones de campo<sup>(4, 23, 24)</sup> y para otras especies orgánicas.<sup>(17,25-28)</sup> Djikaev y Tabazadeh<sup>(29)</sup> sugirieron una explicación posible para esta subestimación, partiendo del hecho de que la formulación habitual de la ley de Henry sólo relaciona la presión del gas traza con su concentración en el volumen y no en la superficie. Si se tiene en cuenta el proceso de adsorción, el número de moléculas de gas traza adsorbido en la superficie de la gota puede exceder el número de moléculas que están disueltas en el volumen.

Puesto que no hay disponibilidad de mediciones de laboratorio previas en la captura de  $CH_3COOH$  por gotas de nube, los resultados obtenidos deben ser comparados con los obtenidos en mediciones de campo.

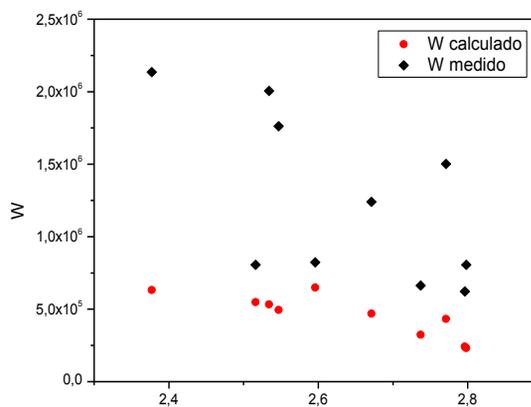


Figura 6. Valores de  $W$  calculados y medidos en función del pH de las muestras.

La Tabla 2 presenta una lista de las mediciones reportadas de la concentración de  $CH_3COOH$  en agua de lluvia o niebla y en fase vapor por varios autores. Los valores de concentraciones de  $CH_3COOH$  gaseoso están dados en  $\mu g m^{-3}$  y las concentraciones en agua de lluvia o niebla en  $\mu g L^{-1}$ . En este tipo de mediciones, la razón de captura se define como la razón de la concentración promedio de una especie en precipitación o agua de nube, a la concentración promedio en aire.

TABLA 2. CONCENTRACIONES DE  $CH_3COOH$  EN AIRE Y AGUA DE LLUVIA O NIEBLA MEDIDA POR DIFERENTES AUTORES.

| Referencia       | $C_T$ ( $\mu g m^{-3}$ ) | $C_{liq}$ ( $\mu g L^{-1}$ ) | $W$ ( $m^3 L^{-1}$ ) | Muestra     |
|------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|-------------|
| [7]              | 2.5 – 7.4                | 276 – 1338                   | 37 – 535             | Lluvia      |
| [30]             | 1.7                      | 126                          | 74                   | Lluvia      |
| [16]             | 3.9                      | 288                          | 74                   | Lluvia      |
| [31]             | 2.0 – 3.7                | 102 – 336                    | 28-168               | Lluvia      |
| [15], [32]       | 3.2 – 4.4                | 828 – 1026                   | 188 – 320            | Lluvia      |
| [9]              | 1.2 – 3.4                | 258 – 762                    | 76 – 635             | Niebla      |
| [4]              | 3.7 – 13.5               | 750 – 5500                   | 55 – 1500            | Niebla      |
| Presente trabajo | -----                    | -----                        | 620 – 2140           | Laboratorio |

Es posible observar que las razones de captura obtenidas de mediciones de campo van de 28 a 1500  $m^3 L^{-1}$ , mientras que los valores promedios obtenidos en el presente estudio van de 620 a 2140  $m^3 L^{-1}$ . Es importante remarcar que en el presente trabajo, el  $C_T$  fue medido directamente en la nube, mientras que en mediciones de campo la concentración de  $CH_3COOH$  gaseoso es la concentración promedio del gas en el aire y es medida por lo general al nivel del suelo, lo cual está bastante alejado de la región donde el gas traza ingresa a la tormenta. Seinfeld y Pandis<sup>(2)</sup> advierten que la técnica de mediciones de campo puede producir resultados poco exactos para razones de captura y que pueden variar en órdenes de magnitud.

Debido a las limitaciones de nuestro diseño experimental, los actuales experimentos fueron llevados a cabo con niveles de concentración de  $CH_3COOH$  en aire varios órdenes de magnitud mayores que los niveles típicos de  $CH_3COOH$  en fase gaseosa según se ha medido en experimentos de campo, los cuales tienen un rango entre  $0.5 \times 10^{-3}$  y  $4.4 \times 10^{-2} mg m^{-3}$ .<sup>(33)</sup> Sin embargo, resulta posible sugerir que los resultados de este estudio

pueden ser extendidos a los niveles típicos de CH<sub>3</sub>COOH encontrados en la atmósfera.

#### IV. CONCLUSIONES

Un dispositivo experimental fue diseñado y construido para estudiar la captura del CH<sub>3</sub>COOH por gotas de nube como función de la temperatura y el contenido de agua líquida. Las mediciones fueron llevadas a cabo con una cámara de flujo continuo. Las razones de captura fueron determinadas midiendo las concentraciones de CH<sub>3</sub>COOH en las gotas de nube y en el aire. Los experimentos fueron realizados en condiciones de nube cálida y los resultados muestran que la razón de captura presenta una dependencia lineal con T, para temperaturas entre 278 y 285 K. Los valores de W obtenidos en este trabajo van de 620 a 2140 m<sup>3</sup>L<sup>-1</sup>.

Esta discrepancia no puede deberse a reacciones fotoquímicas en la atmósfera, ya que el ácido acético no absorbe en la región actínica, por lo tanto no debería degradarse por fotólisis. En un trabajo reciente, Orlando y Tyndall<sup>(34)</sup> miden el espectro UV y las secciones de absorción, hallando el máximo en aproximadamente 205 nm y concluyen que la fotólisis no contribuye a la destrucción troposférica del ácido acético.

Los resultados del presente estudio pueden promover estudios a futuro que exploren la razón de captura de otros gases trazas solubles de interés en la química atmosférica.

#### Referencias

- 1 - Pruppacher, H. R.; Klett, J. D. *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer. (1997)
- 2 - Seinfeld, J. H.; Pandis S. *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc. (2006)
- 3 - Ervens, B.; Herckes, P.; Feingold, G.; Lee, T.; Collett, J. L.; Kreidenweis S. M. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 239-269 (2003).
- 4 - Winiwarter, W.; Puxbaum, H.; Fuzzi, S.; Facchini, M. C.; Orsi, G.; Beltz, N.; Enderle, K.-H.; Jaeschke, W. *Tellus*, 40B, 348-357 (1988).
- 5 - Potter, T. D.; Colman, B. R. *Handbook of weather, climate and water*, John Wiley & Sons, Inc. (2003)
- 6 - Keene, W. C.; Galloway, J. M. *Journal of Geophysical Research*, 91, 14466-14474 (1986).
- 7 - Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Andreae, T. W.; Harris, R. C. *Journal of Geophysical Research* 93, 1616-624 (1988).
- 8 - Helas G.; M. O. Andreae; Hartmann, W. R. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 101- 115 (1992).
- 9 - Sanhueza, E.; Santana, M.; Hermoso, M. *Atmospheric Environment*, 26 (A), 1421-426 (1992).
- 10 - Winiwarter, W.; Fierlinger, H.; Puxbaum, H.; Facchini, M. C.; Arends, B. G.; Fuzzi, S.; Schell, D.; Kaminski, U.; Pahl, S.; Schneider, T.; Berner, A.; Solly, I.; Krusiz, C. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19, 173-188 (1994).
- 11 - Collett Jr., J. L.; Hoag, K. J.; Sherman, D. E.; Bator, A.; Richards, L. W. *Atmospheric Environment*, 33, 129-140 (1999).
- 12 - Hegg, D. A.; Gao, S.; Jonsson, H. *Atmospheric Research*, 62, 1-10 (2002).
- 13 - Löflund, M.; Kasper-Giebl, A.; Schuster, B.; Giebl, H.; Hitznerberger, R.; Puxbaum, H. *Atmospheric Environment*, 36, 1553-1558 (2002).
- 14 - Kumar, N.; Kulshrestha, U. C.; Saxena, A.; Kumari, K. M.; Srivastava, S. S. *Journal of Geophysical Research*, 98, 5135-5137 (1993).
- 15 - Kumar, N.; Kulshrestha, U. C.; Saxena, A.; Khare, P.; Kumari, K. M.; Srivastava, S. S. *Atmospheric Environment*, 30 (20), 3545-3550 (1996).
- 16 - Khare, P.; Satsangi, G. S.; Kumar, N.; Kumari, K. M.; Srivastava, S. S. *Journal of Geophysical Research*, 102, 18997-9007 (1997).
- 17 - Capel, P. D.; Leuenberger, C.; Giger, W. *Atmospheric Environment*, 25, 1335-1346 (1991).
- 18 - Voisin, D.; Legrand, M.; Chaumerliac, N. *Journal of Geophysical Research*, 105, 6817-6835 (2000).
- 19 - Jayaratne, E. R.; Saunders, C. P. R.; Hallett, J. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 109, 609-630 (1983).
- 20 - Jacob, D. J.; Waldman, J. M.; Haghi, M.; Hoffmann, M. R.; Flagan, R. C. *Review of Scientific Instruments*, 56, 1291-1293 (1985).
- 21 - Seinfeld, J. H. *Atmospheric Physics and Chemistry of Air Pollution*, Wiley-Interscience, New York (1986).
- 22 - Schaefer, V.J. *Science*, 93, 239-240 (1941).
- 23 - Facchini, M.C.; Fuzzi, S.; Lind, J.A.; Fierlinger-Oberlininger, H.; Kalina, M.; Puxbaum, H.; Winiwarter, W.; Arends, B.G.; Wobrock, W.; Jaeschke, W.; Berner, A.; Krusiz, C. *Tellus*, 44(B), 533-544 (1992).
- 24 - Keene, W.C.; Mosher, B.W.; Jacob, D.J.; Munger, J.W.; Talbot, R.W.; Artz, R.S.; Maben, J.R.; Daube, B.C.; Galloway, J.N. *Journal of Geophysical Research*, 100, D5, 9345-9357 (1995).
- 25 - Glotfelty, D.E.; Seiber, J.N.; Liljedahl, A. *Nature*, 325, 602-605 (1987).
- 26 - Glotfelty, D.E.; Majewski, M.S.; Seiber, J.N. *Environmental Science & Technology*, 24 (3), 353-357 (1990).
- 27 - Schomburg, C. J.; Glotfelty, D.E.; Seiber, J.N. *Environmental Science & Technology*, 25 (1), 155-160 (1991).
- 28 - Sagebiel, J.C.; Seiber, J.N. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(5), 813-822 (1993).
- 29 - Djikaev, Y.S.; Tabazadeh, A. *Journal of Geophysical Research*, 108, 4689-4695 (2003).
- 30 - Talbot, R. W.; Beecher, K. M.; Harris, R. C.; Cofer, W. R. *Journal of Geophysical Research*, 93, 1638-1652 (1988).
- 31 - Sanhueza, E.; Figueroa, L.; Santana, M. *Atmospheric Environment*, 30, 1861-1873 (1996).
- 32 - Kumar, N.; Kulshrestha, U. C.; Saxena, A.; Khare, P.; Kumari, K. M.; Srivastava, S.S. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 23, 81-87 (1996).
- 33 - Khare, P.; Kumar, N.; Kumari, K. M.; Srivastava, S.S. *Reviews of Geophysics*, 37, 2, 227-248 (1999).
- 34 - Orlando, J.J.; Tyndall, G.S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 161-166 (2003).