

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA CIENCIAS ATMOSFÉRICAS, ESPACIALES Y PLANETARIAS

"DETERMINACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE MATERIAL PARTICULADO EN LA ZONA METROPOLITANA DE QUERÉTARO, USANDO EL MODELO PMF"

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A: SARA ERIKA OLIVARES SALAZAR

DIRECTOR

DRA. DARA SALCEDO GONZÁLEZ

Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación Campus Juriquilla, Facultad de Ciencias

MIEMBROS DEL COMITÉ

DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO (Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM) DR. JAVIER MIRANDA MARTÍN DEL CAMPO (Instituto de Física, UNAM) DRA. ELIZABETH VEGA RANGEL (Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM) DR. HARRY ÁLVAREZ OSPINA (Facultad de Ciencias, UNAM)

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2019





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DECLARATORIA DE ÉTICA

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría.

Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

> Sara Exika Olivayes Salazar

Lic. en Ciencias de la Tierra Sara Erika Olivares Salazar

Agradecímientos Académicos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPII) de la UNAM, a través del proyecto **IN115719.** Agradezco a la DGAPA.UNAM la beca recibida.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

Agradezco enormemente a la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, Facultad de Ciencias Juriquilla, por ser mi hogar desde el inicio de mi formación científica.

Al Laboratorio de Estudios Isotópicos del Centro de Geociencias de la UNAM, específicamente a la M.en C. Ofelia Pérez Arvizu, por el apoyo en el análisis químico de las muestras de este trabajo.

A Anabel Trinidad Feliciano, Lic. C.T. Eder Luis Salazar Díaz, Dr. Harry Álvarez Ospina y Lic. Carina Aguillón Vázquez, por su apoyo durante la colecta de las muestras de PM utilizadas para el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Dara Salcedo González, por ayudarme a crecer personal y académicamente. Gracias por el conocimiento, el consejo, la confianza y las oportunidades que me ha brindado durante estos años. Sobre todo, gracias por impulsarme a descubrir y aceptar mis capacidades académicas.

Al Dr. Harry Álvarez Ospina, por el sustento brindado antes y durante el desarrollo de este proyecto. Gracias por el conocimiento, la amistad y el consejo.

A los miembros del Comité de Evaluación Semestral, el Dr. Adolfo V. Magaldi y el Dr. Javier Miranda Martín del Campo, por la guía que me brindaron durante el desarrollo de este proyecto.

A los miembros del Jurado revisor: Dra. Telma Gloria Castro Romero y la Dra. Elizabeth Vega Rangel, por el apoyo brindado durante la revisión y corrección de este escrito.

Agradecímiento Personales

Dedico este trabajo a mis hermanas, que siempre han sido y serán mi mayor motivación para seguir creciendo. Espero ser la hermana mayor que se merecen e impulsarlas a ser mejores personas cada día. Agradezco a mis padres, por impulsarme a seguir mis sueños y apoyarme incondicionalmente en cada aventura que he decidido emprender.

A mi familia (Omar, Mari, Lupita, Noemi, Delia, Marco, Nacho, Karla, Juan Carlos, Erika, Irma, Lucia, y Paty), por estar siempre al pendiente de mi y los planes que tengo, por enseñarme con el ejemplo como ser una buena persona; gracias por el cariño y el apoyo que todos me han brindado a lo largo de toda mi vida. Gracias a mis tíos Guille y Edgar por ser como mis segundos padres. Gracias a mis tíos Felipe y Aurea por que mucho de lo soy actualmente es gracias a todo lo que me han enseñado y aconsejado desde que era una niña.

A Alejandro (Mens), por ser mi hermano y estar conmigo en todo momento. ¡Te quiero y no olvides lo orgullosa que estoy de ti!

A Bernardo, que me ha apoyado incondicionalmente desde el día uno de nuestra relación. Gracias por todo el amor y por permanecer a mi lado a pesar de la distancia, los viajes, las noches de desvelo y el mal genio que algunas veces se apoderaba de mí. Gracias por compartir tu vida conmigo.

A la M. en C. Carolina Muñoz, por todo el apoyo y cariño que me ha brindado durante mi formación académica. Gracias por los consejos que me ayudaron a cumplir este objetivo.

A mis amigos, Laura, Dani, Lazaro, Nancy y Blanca, por acompañarme desde hace más de 9 años, por ser incondicionales y por todo el cariño que han dado a pesar de la distancia.

A Arturo, que más que un amigo lo considero un hermano. Gracias por todas las tardes en las que me escuchaste y trataste de entenderme. Gracias por tus consejos y regaños. Te quiero

A Jhovani, porque muchas veces me dijo las palabras precisas que necesitaba escuchar para no tirar la toalla. Gracias por tu amistad y cariño.

A mi segunda familia, todos mis amigos de la UMDI: Jaquelin, Aldo, Charly, Xohitl, Dani, Liz y Miriam. Gracias por su cariño y por compartir conmigo todos los momentos felices y tristes que he atravesado estos últimos años.

Tabla de contenido

Re	esumen		1
1.	Introd	ucción	2
2.	Objetiv	vos	3
3.	Marco	teórico	4
	3.1. Ca	racterísticas del material particulado	4
	3.1.1.	Clasificación por origen de las partículas	4
	3.1.2.	Clasificación por tamaño de las partículas	5
	3.1.3.	Composición química de las partículas	6
,	3.2. Fu	entes de emisión de material particulado	7
	3.2.1.	Tipos de partículas y sus fuentes de emisión	7
	3.2.2.	Elementos traza y material particulado	10
	3.2.3.	Identificación de fuentes de emisión de PM	11
	3.3. Im	pacto de las partículas	12
	3.3.1.	Efectos a la salud	12
	3.3.2.	Efectos al clima	14
	3.4. Ba	ses teóricas del modelo EPA-PMF	16
	3.4.1.	Ejecución del modelo base	19
	3.4.2.	Análisis corrida base	20
	3.4.3.	Pruebas estadísticas	21
4.	Antece	edentes	24
5.	Metode	ología	30
	5.1. Sit	ios de muestreo	30
	5.2. Co	electa de muestras	31
	5.3. An	álisis elemental de las muestras	32
	5.4. Cá	ilculo de concentraciones e Incertidumbres	34
	5.4.1.	Visualización y depuración de los datos	36
	5.5. An	álisis software EPA-PMF	37
6.	Resulta	ados	41
	6.1. Re.	sultados ICP-MS	41
	6.1.1.	Concentraciones PM	41
	6.1.2.	Relación PM y ET	42
	6.1.3.	Cociente PM _{2.5} / PM ₁₀	45
	6.2. Re	sultados EPA-PMF	47

	6.2.1.	Dep	ouración de los datos	47
	6.2.1. softw		Series de tiempo y datos considerados no adecuados para el análisis con el PA-PMF	47
	6.2.1. EPA-	.2. - <i>PMF</i>	Series de tiempo consideradas adecuadas para el análisis con el software 50	
	6.2.2.	Fac	tores obtenidos en PM ₁₀	51
	6.2.2.	.1.	Resultados análisis preliminar datos de entrada	51
	6.2.2.	.2.	Resultados soluciones base	52
	6.2.2.	.3.	Resultados pruebas estadísticas	55
	6.2.2.	.4.	Series de tiempo y variación espacial de los factores	60
	6.2.3.	Fac	tores obtenidos en PM _{2.5}	63
	6.2.3	.1.	Resultados análisis preliminar datos de entrada	63
	6.2.3	.2.	Resultados solución base	63
	6.2.3	.3.	Resultados pruebas estadísticas	68
	6.2.3	.4.	Series de tiempo y variación espacial de los factores	72
	6.2.4.	Fac	ctores obtenidos en PM ₁₀ +PM _{2.5}	75
	6.2.4	.1.	Resultados análisis preliminar datos de entrada	75
	6.2.4	.2.	Resultados modelo base	76
	6.2.4	.3.	Resultados pruebas estadísticas	<i>7</i> 8
	6.2.4	.4.	Series de tiempo y variación espacial de los factores	80
7.	Discus	ión		84
7	.1. Cu	mplin	niento de la normatividad oficial mexicana	84
7	.2. Re	lación	PM _{2.5} /PM ₁₀	85
7	.3. Re	lación	factores- fuentes de emisión de PM	85
7	.4. Se	ries de	e tiempo fuentes de emisión PM	91
7	.5. Va	riabil	idad espacial fuentes de emisión de PM	94
8.	Conclu	ısion	es	101
9.	Recom	enda	ciones	102
10.	Bibliog	grafía	l	104
	1. Anexos			

Resumen.

Querétaro se encuentra en el centro de México, a 270 km al norte del Área Metropolitana de la Ciudad de México y es una de las ciudades con mayor desarrollo económico en los últimos años, junto con un rápido crecimiento poblacional (60% en los últimos 20 años) y una expansión de áreas industriales dentro y cerca de la ciudad. Como resultado, ha habido un aumento en la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera, incluyendo material particulado (PM). Dado que PM es uno de los contaminantes con mayor impacto en la salud humana, es importante identificar las fuentes que lo emiten para implementar regulaciones que controlen su concentración ambiental.

Se colectaron muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} en tres sitios dentro de la zona metropolitana de Querétaro (norte, centro y sur), durante 2014 y 2017; se determinó la concentración de elementos trazas en las muestras, usando Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado (ICP-MS). Los resultados se analizaron utilizando el modelo Positive Matrix Factorization (PMF) de la EPA para identificar las principales fuentes de PM en la ciudad de Querétaro.

Los resultados muestran que el PM₁₀ tiene un origen cortical, mientras que el PM_{2.5} es principalmente de origen antrópico, ligado a emisiones industriales y asociadas a procesos de combustión. Además, en el presente trabajo, se presentan las características, contribuciones relativas y series de tiempo de las fuentes de emisión de PM identificadas. Por otro lado, se presenta una comparación de los datos en diferentes periodos de tiempo y sitios de muestreo para describir la variabilidad temporal y espacial de las concentraciones de PM y sus elementos trazas.

1. Introducción.

El estado de Querétaro se localiza en el centro-este del territorio nacional. Su capital, Santiago de Querétaro, es considerada una de las ciudades más importantes de la República Mexicana; debido al desarrollo industrial que presenta, sobre todo durante los últimos 10 años. En el año 2017, el estado de Querétaro aportó al Producto Interno Bruto (PIB) nacional un 3.9%, el cual provino principalmente de actividades primarias y secundarias, incluido el sector industrial (INEGI, 2017). Las principales zonas industriales del estado se localizan en 4 municipios: San Juan del Río, Santiago de Querétaro, Corregidora y El Marqués; formando los últimos tres (6 localidades de Corregidora y 5 localidades de El Marqués) la Zona Metropolitana de Querétaro (ZMQ).

Durante los 20 años recientes, la ZMQ ha registrado un aumento poblacional acelerado, de aproximadamente el 60%, pasando de 679,757 habitantes en 1995 a 1,216,890 en 2015(INEGI, 2016). Ligado a esto se registra un proceso de urbanización, el cual se vincula a problemas de contaminación atmosférica, debido al incremento en la emisión de contaminantes primarios y secundarios (Ahrens, 2010). El material particulado (PM, por sus siglas en inglés), que se define como partículas sólidas y líquidas suspendidas en el aire, se considera uno de los contaminantes con más efectos negativos a la salud (Liang, Duan, He, & Ma, 2016). Dependiendo del tiempo, frecuencia y cantidad de exposición, la población puede manifestar desde afecciones respiratorias, con una exposición a corto plazo, hasta un incremento en la tasa de mortalidad o disminución en la esperanza de vida, consecuencias de una exposición a largo plazo (Pope III & Dockery, 2006). Por otro lado, existe una relación compleja entre la concentración de material particulado y su interacción con el clima (Liang et al., 2016). En consecuencia, es necesario conocer las fuentes de emisión de PM y establecer medidas de control de emisión para disminuir el riesgo de impacto a la sociedad y el ambiente.

En el 2014, Aguillón & Salcedo, realizaron un estudio en el que se determinaron las concentraciones de elementos traza en muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} (partículas menores que 10 y 2.5 μm respectivamente) colectadas en la ZMQ; aplicando un análisis estadístico básico (correlación lineal de variables) a las concentraciones obtenidas, se concluyó que probablemente el PM₁₀ emitido en la ciudad es principalmente de origen mineral, mientras que el PM_{2.5} de origen antrópico (Aguillón, 2016).

Con el objetivo de determinar con mayor confiabilidad las fuentes de emisión de PM que afectan a ZMQ, los elementos que las caracterizan y su aporte a la masa total de PM, en este proyecto, se cuantificaron las concentraciones de elementos traza en muestras de PM obtenidas durante los primeros 5 meses del 2017, y se retomaron los datos obtenidos durante el 2014. Con todos los datos, se realizó un análisis estadístico multivariado utilizando el modelo *Positive Matrix Factorization* (EPA- PMF) (Hopke, 2000).

2. Objetivos.

Objetivo general

Identificar las principales fuentes de emisión de partículas en la Zona Metropolitana de Querétaro en 2014 y 2017, así como el aporte que cada una tiene a la masa total de dicho contaminante, con el modelo PMF. Esto a partir de la cuantificación de la concentración de elementos traza en las muestras de material particulado, colectadas en 3 sitios durante diferentes periodos de tiempo. Además de la aplicación de un análisis de correlación multivariada a las concentraciones de elementos traza, lo cual que permite identificar los elementos que caracterizan a cada fuente de emisión de PM.

Objetivos particulares

- Identificar las fuentes de emisión de material particulado aplicando un análisis de correlación multivariada, mediante el uso del software EPA-PMF, a las concentraciones de elementos traza cuantificadas en las muestras de PM.
- Determinar el perfil de cada fuente de emisión; describiendo la contribución que cada elemento traza tiene a las diferentes fuentes.
- Determinar la contribución que cada fuente de emisión tiene a la masa total de PM colectada en los diferentes puntos de muestreo.
- Describir la variabilidad temporal y espacial de las fuentes de emisión de PM identificadas en la ZMQ.

3. Marco teórico.

3.1. Características del material particulado.

El material particulado (PM) se define como una mezcla de material sólido y líquido lo suficientemente pequeño para permanecer suspendido en el aire (Ahrens, 2010). La composición química, propiedades físicas, y tamaño de las partículas atmosféricas, varían temporal y espacialmente (Koplik et al., 2007). Esta variabilidad está relacionada con el origen e historia de las partículas y permite clasificarlas de acuerdo con la propiedad que se describa.

3.1.1. Clasificación por origen de las partículas.

- a) Natural: Partículas que son emitidas por fuentes de origen natural como erupciones volcánicas, quema de biomasa y re-suspensión de material geológico (Ahrens, 2010). El polvo mineral, ceniza volcánica y sales marinas son algunos ejemplos de este tipo de partículas. También se incluyen partículas de origen biológico, como polen, esporas y fragmentos de plantas (Seinfeld & Pandis, 2006). La mayoría de las partículas de origen natural pueden considerarse primarias, ya que son emitidas directamente a la atmósfera (Koplik et al., 2007). Sin embargo, también existen las partículas naturales secundarías, que se forman en la atmósfera a partir de la reacción química de gases emitidos naturalmente; por ejemplo, el sulfato (SO₄²⁻) que se produce a partir de la oxidación atmosférica del gas SO₂.
- b) Antrópico: Partículas emitidas por actividades humanas o formadas en la atmósfera, a partir de precursores de origen antrópico (Ahrens, 2010). La quema de combustibles fósiles y carbón, así como procesos industriales, son las principales actividades emisoras de partículas. No obstante, procesos no industriales como re-suspensión de polvo de carretera y de tierras de cultivo, así como la suspensión de material de construcción representan fuentes de emisión importantes (Seinfeld & Pandis, 2006).

3.1.2. Clasificación por tamaño de las partículas.

El tamaño de una partícula va de micrómetros (µm) a nanómetros (nm). Las partículas pueden cambiar su tamaño y composición por proceso químicos como: evaporación y condensación de especies en estado gaseoso, coagulación con otras partículas presentes en la atmósfera e interacción con agua (Seinfeld & Pandis, 2006). De manera general las partículas se clasifican en tres grupos, dependiendo de su diámetro (Pope et al., 2006):

- a) Gruesas (PM₁₀): Partículas cuyo diámetro es mayor que 2.5 μm pero menor que 10 μm (Seinfeld & Pandis, 2006). Provienen principalmente de procesos mecánicos como la suspensión o re-suspensión de polvo, suelo y otros materiales minerales, por acción del viento. Además, actividades antrópicas como la agricultura y la minería también son responsables de la emisión de este tamaño de partícula. Algunos ejemplos de partículas gruesas son: el polen, sales marinas, esporas, moho y ceniza volcánica (Pope et al., 2006). El tiempo de vida en la atmósfera de este tamaño de partículas va de minutos a horas, ya que debido a su tamaño se depositan rápidamente sobre la superficie por acción de la fuerza de gravedad.
- b) Finas (PM_{2.5}): Partículas cuyo diámetro es menor o igual que 2.5 μm (Seinfeld & Pandis, 2006). Estas partículas son emitidas principalmente por procesos de combustión como: quema de biomasa y carbón, quema de gasolina o diésel asociado a los medios de transporte, generación de energía a partir de combustibles fósiles y procesos industriales. También tienen un origen secundario, ya que son producto de las transformaciones químicas, dentro de la atmósfera, de compuestos como óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno (Pope et al., 2006). El tiempo de vida en la atmósfera de estas partículas va desde algunos días hasta semanas; debido a que su principal sumidero es el depósito húmedo, es decir, las partículas sirven como núcleos de condensación de vapor de agua.

c) Ultrafinas (PM₁): Partículas cuyo diámetro es menor que 1 μm (Seinfeld & Pandis, 2006). El origen de estas partículas está asociado a procesos de combustión. Pueden ser emitidas de manera directa, durante la combustión, o pueden formarse en la atmósfera mediante la reacción fotoquímica y condensación de gases semi volátiles emitidos en el mismo proceso (Pope et al., 2006). El tiempo de vida de este tamaño de partícula, en la atmósfera, es muy corto, ya que, en cuestión de horas se coagulan o condensan para formar partículas más grandes.

3.1.3. Composición química de las partículas.

En general, los componentes químicos predominantes en las partículas son: sulfato, nitrato, amonio, sodio, cloruros, elementos traza, polvo mineral, compuestos orgánicos (OC), carbón elemental (EC) y agua; cada uno de los cuales contribuye típicamente entre 10% a 30% de la masa total de las partículas (Seinfeld & Pandis, 2006). Sin embargo, la presencia y contribución relativa de cada componente químico a la composición de las partículas varía según el tamaño de partícula (PM₁₀, PM_{2.5} o PM₁), la fuente de emisión, la ubicación (sitio urbano, rural o cercano a costas), las condiciones meteorológicas y el tiempo (Koplik et al., 2007). Por ejemplo, de acuerdo con el tamaño de partícula: sulfato (SO₄-²), amonio (NH₄⁺), carbón elemental (EC) y algunos metales de transición se encuentran predominantemente en las partículas finas. Mientras que, polvo mineral (cuarzo, arcillas, calcita, yeso y óxidos de hierro) y partículas biológicas se encuentran usualmente en partículas gruesas (Murillo et al., 2013)

Por otro lado, más de 40 elementos traza pueden formar parte de la composición de las partículas. Estos elementos tienen diferentes fuentes, incluidas la combustión de carbón y petróleo, quema de madera, hornos de acero, calderas, fundidoras, polvo mineral, incineración de residuos y desgaste de frenos de los automóviles. Dependiendo de sus fuentes, estos elementos pueden encontrarse tanto en partículas gruesas como en partículas finas. La contribución que los elementos traza tienen a la composición de las partículas varía dependiendo de las fuentes de emisión locales; en sitios con niveles similares de contaminación, la contribución de los elementos traza puede variar hasta 3 órdenes de magnitud (Seinfeld & Pandis, 2006), esto los convierte en buenos trazadores para identificar fuentes de emisión de partículas.

3.2. Fuentes de emisión de material particulado

3.2.1. Tipos de partículas y sus fuentes de emisión.

El Grupo Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático (2001) (IPCC), en su reporte de bases científicas del cambio climático enumera las principales fuentes de emisión de partículas primarias y secundarías, así como una estimación de las emisiones.

- a) <u>Polvo mineral (soil dust):</u> Es una de las fuentes de emisión de partículas primarias más importante, sobre todo en regiones subtropicales y tropicales. Las regiones con mayor emisión de polvo mineral son, principalmente, desiertos, lagos secos y áreas donde el espacio cubierto por vegetación se ha reducido gracias a la influencia de actividades antrópicas, como la agricultura (cambio de uso de suelo). El tamaño de estas partículas va de los 2.5 μm a los 10 μm (partículas gruesas), por lo que su tiempo de vida atmosférica va de algunos minutos hasta horas.
- b) <u>Aerosoles marinos (marine aerosols):</u> Las partículas de origen marino son generadas por varios procesos físicos, principalmente el "estallido" de burbujas de aire arrastradas por el viento, de la superficie oceánica. Este tipo de partículas es un núcleo de condensación de nubes, en zonas donde la atmósfera marina cuenta con velocidades altas de viento. El tamaño de estas partículas va de los 0.05 μm a los 10 μm; y su tiempo de vida atmosférica varía en función de esto.
- c) <u>Polvo Industrial (Industrial dust)</u>: Actividades antrópicas como transporte, procesos de combustión, manufactura de cemento, metalurgia e incineración de basura, generan partículas primarias. Estas partículas causan el mayor impacto en el ambiente en zonas urbanas. Las partículas de origen industrial tienen un diámetro mayor que 1 μm, pero menor que 2.5 μm (partículas finas), por lo que su tiempo de vida atmosférica va de días a semanas.
- d) <u>Aerosoles Carbonosos (OC + EC)</u>: Algunas fuentes de emisión de este tipo de partículas son: quema de biomasa y quema de combustibles fósiles; los procesos de combustión son la fuente dominante de EC. El tamaño de estas partículas esta predominantemente en la escala de los micrómetros (<2.5 μm), por lo que su tiempo de vida en la atmósfera va de días a semanas. Se considera que este tipo de partículas son buenos núcleos de condensación de nubes. Por otro lado, la oxidación de

- compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés), dentro de la atmósfera, también da origen a este tipo de partículas, las cuales son conocidas como Aerosoles Orgánicos Secundarios (SOA, por sus siglas en inglés). Dicha oxidación es causa de la reacción de los VOC's con radicales OH.
- e) <u>Partículas biológicas primarias (Primary biogenic particles):</u> Este tipo de partículas consiste en restos de plantas (fragmentos de hojas), materia húmica y partículas macrobióticas (bacterias, hongos, virus, algas, polen y esporas). Desafortunadamente no se sabe con exactitud el porcentaje de contribución que este tipo de partículas tiene a la composición total de las partículas; ya que depende de la densidad de vegetación. Sin embargo, se sabe que en la región tropical es más significativa. El tamaño de las partículas biológicas primarias es mayor que 2.5 μm; por lo que su tiempo de vida atmosférico es corto (minutos-horas).
- *Sulfato* (*SO*₄⁻²): Este tipo de partícula secundaría es producido por reacciones químicas, de gases precursores, dentro de la atmósfera; por lo tanto, su concentración atmosférica está regulada por la cantidad de gases precursores emitidos, la fracción de estos gases que es eliminada antes de su conversión a sulfatos; y finalmente, el transporte y depósito3 (húmeda y seca) de los sulfatos. Dos gases precursores de SO₄⁻² son: el SO₂, el cual tiene origen en las emisiones volcánicas y quema de combustibles fósiles, y el dimetil sulfuro (DMS) emitido por el plancton marino. El SO₄⁻² en partículas está presente como ácido sulfúrico, sulfato de amonio y otros compuestos intermedios como ácido sulfhídrico y óxido de azufre. Estas partículas permanecen en la atmósfera alrededor de una semana.

La Tabla 1 muestra las emisiones mundiales de partículas primarias para los años 2000, en unidades de Tg/año, determinadas por el IPCC. Observamos que las mayores emisiones de partículas carbonosas, debido en gran parte a la quema de biomasa y combustibles fósiles, ocurre en el hemisferio norte; al igual que las emisiones de polvo mineral. Esto se debe a que en el hemisferio norte se concentra la mayor proporción de masa continental y población (IPCC, 2001).

	Hemisferio Norte	Hemisferio Sur	Global
Ae	Aerosoles Carbonosos		
Materia Orgánica (θ μm -2 μm)			
Quema de Biomasa	28	26	54
Combustibles	28	0.4	28
Biogénicos			56
Carbón negro (0 μm -2 μm)			
Quema de Biomasa	2.9	2.7	5.7
Combustibles Fósiles	6.5	0.1	6.6
Aeronaves	0.005	0.0004	0.006
Polvo Inde	ustrial (>1 μm)		100
Sal de mar (1 μm -16 μm)	1440	1900	3340
Polvo Mineral (1 μm -20 μm)	1800	349	2150

Tabla 1 Estimación de las emisiones mundiales de partículas primarias para el año 2000 en Tg/año. (IPCC, 2001).

La Tabla 2 muestra las emisiones mundiales de partículas secundarias para los años 2000, en unidades de Tg/año, determinadas por el IPCC. Las concentraciones de sulfato fueron calculadas a partir de las emisiones de sus precursores SO₂ y DMS. Mientras que las concentraciones de nitrato se estimaron a partir de las emisiones de NO_x. Nuevamente las emisiones en el hemisferio norte son considerablemente más altas en comparación con los datos obtenidos para el hemisferio sur, según lo observado en la Tabla 2, sobre todo en las emisiones relacionadas con actividades antrópicas.

	Hemisferio Norte	Hemisferio Sur	Global
Sulfato			
Antrópico	106	15	122
Biogénico	25	32	57
Volcánico	14	7	21
Nitrato			
Antrópico	12.4	1.8	14.2
Natural	2.2	1.7	3.9
Compuestos Orgánicos			
Antrópicos	0.15	0.45	0.6
VOC			16
Biogénico	8.2	7.4	

Tabla 2 Estimación de las emisiones mundiales de partículas secundarias para el año 2000 en Tg/año. (IPCC, 2001).

3.2.2. Elementos traza y material particulado.

Como se mencionó anteriormente, más de 40 elementos traza pueden formar parte de la composición de las partículas. Dependiendo de su fuente de emisión, estos elementos se pueden encontrar en partículas gruesas y finas (Seinfeld & Pandis, 2006). La Tabla 3 muestra la concentración de una serie de elementos, en partículas gruesas (G) y finas (F), dependiendo su ubicación (sitio rural, urbano o remoto). Observamos que la mayoría de los elementos tiene concentraciones más altas en partículas colectadas dentro de sitios urbanos, sobre todo en los elementos que se encuentran en partículas finas. Por otro lado, los elementos con concentraciones altas en partículas rurales son el Fe, Cd, Cu y Mn, los cuales se consideran elementos corticales, ya que son emitidos principalmente por re-suspensión de polvo mineral. Mientras que, elementos como el Pb, V, Ni, Zn son altos en partículas urbanas, ya que se relacionan con procesos de combustión e industriales.

		Concentración en ng/m³		
Elemento	Tamaño de Partícula	Remoto	Rural	Urbano
Fe	F y G	0.6-4,200	55-14,500	130-13,800
Pb	F	0.01-65	2-1,700	30-90,000
Zn	F	0.03-450	10-400	15-8,000
Cd	F	0.01-1	0.4-1,000	0.2-7,000
As	F	0.01-2	1-28	2-2,500
V	F y G	0.01-15	3-100	1-1,500
Cu	F y G	0.03-15	3-300	3-5,000
Mn	F y G	0.01-15	4-100	4-500
Hg		0.01-1	0.05-160	1-500
Ni	F y G	0.01-60	1-80	1-300
Sb	F	0-1	0.5-7	0.5-150
Cr	F y G	0.01-10	1-50	2-150
Co	F y G	0-1	0.1-10	0.2-100
Se	F y G	0.01-0.2	0.01-30	0.2-30

Tabla 3 Concentración (ng/m³) de varios elementos traza encontrados en partículas de diferentes tamaños y diferentes sitios de colecta (Schroeder, Dobson, Kane, & Johnson, 1987).

3.2.3. Identificación de fuentes de emisión de PM.

La contribución que cada elemento tiene a la composición total de las partículas varía según su origen y tamaño (Manousakas et al., 2017). Por lo tanto, esta variabilidad es útil al identificar las fuentes de emisión de las partículas. Por ejemplo: partículas gruesas emitidas por procesos mecánicos como la re-suspensión de suelo, están caracterizadas por una mayor contribución de elementos como Mg, Fe, Al, Mn, Ti y Zr, los cuales tienen un origen, principalmente, mineral (Viana et al., 2008).

En la Tabla 4 se enlistan los elementos y compuestos químicos que caracterizan a diversas fuentes de emisión de material particulado, tanto de origen natural como antrópico.

Fuente de emisión de PM	Elementos y compuestos químicos	Autor
Polvo mineral	Al, Si, Ca, Ti, Fe, K, Mn, Mg, Sr, Li, Ba, P, Co, Ga, Rb, S, Y, Zr, Nb, Cs.	(Manousakas et al., 2017), (Gaita, Boman, Gatari, Pettersson, & Janhäll, 2014), (Barrera et al., 2012), (Querol, Alastuey, Rodriguez, & Plana, 2003), (Querol et al., 2008), (Moon, Han, Ghim, & Kim, 2008), (Chueinta, Hopke, & Paatero, 2000), (Murillo et al., 2013).
Combustión de petróleo	Ni, V, OC, EC, S, As, Zn, Pb, Br, K, Cd, Al, Sb.	(Manousakas et al., 2017), (Gaita et al., 2014), (Barrera et al., 2012), (Querol et al., 2008), (Moon et al., 2008), (Chueinta et al., 2000), (Murillo et al., 2013).
Quema de biomasa	Cl, K, Zn, As, Si.	(Manousakas et al., 2017), (Gaita et al., 2014), (Barrera et al., 2012).
Sal marina	Na, Mg, Cl	(Manousakas et al., 2017), (Querol et al., 2003), (Chueinta et al., 2000), (Murillo et al., 2013)
Polvo de carretera	Ni, As, Se, Cd, Ca, Ti, Sn, Sb, Ba, Pb, Cl, Sn, Nd.	(Gaita et al., 2014), (Querol et al., 2003), (Querol et al., 2008), (Moon et al., 2008), (Murillo et al., 2013).
Emisiones del tráfico	Cu, Zn, K, Cr, BC, EC S, Fe, Ca, Ni, Cd, As, Ti, V, Pb, Al, NO ₃ y NH ₄	(Manousakas et al., 2017), (Gaita et al., 2014), (Moon et al., 2008).
Emisiones industriales	Cl, K, Fe, Zn, S, Ca, V, Fe, Ni, Cu Zn, Pb, Cr, Cd, As	(Querol et al., 2008), (Barrera et al., 2012), (Gaita et al., 2014).
Especies secundarias	SO ₄ , NO ₃ , NH ₄	(Querol et al., 2003).
Orgánicos secundarios	OC, SO ₄	(Murillo et al., 2013).
Emisiones de Metalurgia	Zn, Cd, Ba, Pb	(Moon et al., 2008).
Incineración	Sb, V, Zn, K, Fe, Al, Zn, Cl	(Chueinta et al., 2000).

Tabla 4 Compuestos químicos que caracterizan a diversas fuentes de emisión de material particulado.

En la Tabla 4 observamos que muchos de los elementos traza citados, son característicos de más de una fuente de emisión (Al, Zn, As, etc.). Sin embargo, la contribución que tienen a la composición de las partículas emitidas por las diferentes fuentes varía. Por ejemplo, el Al contribuye más a la composición de partículas de origen cortical (polvo mineral), en comparación con las partículas formadas durante el proceso de combustión (Seinfeld & Pandis, 2006).

Un mejor entendimiento de los componentes químicos del material particulado y las fuentes de contaminación relacionadas a estos componentes permite establecer regulaciones más específicas y eficientes para controlar y disminuir la concentración ambiental de partículas; lo cual amortiguaría el efecto ambiental y a la salud humana que tiene el material particulado (Wu et al., 2014).

3.3. Impacto de las partículas.

3.3.1. Efectos a la salud

Las partículas son consideradas uno de los contaminantes más peligrosos para los humanos y el medio ambiente, debido a sus efectos adversos a la salud humana, los cuales van más allá de la toxicidad a los pulmones (Terzano, Di Stefano, Conti, Graziani, & Petroianni, 2010). Los efectos a la salud causados por la exposición a altas concentraciones de material particulado varían según el tamaño de partícula, entre más pequeñas alcanzan una mayor profundidad en el sistema respiratorio (Pope III & Dockery, 2006). Una vez que las partículas son inhaladas, pueden exhalarse inmediatamente o depositarse en alguna zona del tracto respiratorio. En la Ilustración 1 se muestra la relación entre el tamaño de partícula y la zona en la que se depositará dentro del sistema respiratorio.

Las partículas con diámetros mayores que 5 µm se depositan en la región extratorácica, que incluye la boca, fosas nasales, laringe y faringe (Ilustración 1); pueden ser expulsadas del cuerpo mediante un estornudo o por deglución (función del organismo que consiste en tragar saliva o alimentos por vía oral). Sin embargo, si permanecen dentro de la región extratorácica, sobre todo laringe y faringe, incrementan la vulnerabilidad a padecer enfermedades respiratorias; además de agravar síntomas de enfermedades preexistentes como asma o bronquitis.

Por otro lado, partículas cuyo diámetro se encuentra entre los 5 µm y 1 µm, tienden a depositarse en la región traqueo bronquial, la cual abarca de la tráquea a los bronquios. La mayoría de las partículas que se depositan en la región traqueo bronquial son desplazadas hasta la laringe para, posteriormente, ser deglutidas. Sin embargo, las partículas que no son deglutidas pueden causar inflamación pulmonar y alterar la cantidad y velocidad de aire que el individuo respira (Pope III & Dockery, 2006).

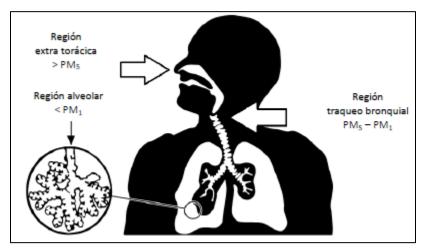


Ilustración 1 Capacidad de penetración de las partículas dentro del sistema respiratorio, dependiendo de su tamaño (Caudillo, 2017).

Finalmente, las partículas cuyos diámetros son menores que 1 µm (ultrafinas) son consideradas las más peligrosas, ya que son capaces de alcanzar la región alveolar de los pulmones (zona de intercambio de oxígeno entre el aire y la sangre) (Penttinen et al., 2001) y son muy abundantes en zonas urbanas, con alta densidad poblacional, e industriales debido a que sus principales fuentes de emisión están relacionadas con actividades antrópicas (Terzano et al., 2010). Una vez que las partículas ultrafinas llegan a la zona alveolar, según su solubilidad existen dos posibilidades: si son solubles en agua, éstas se transfieren al sistema circulatorio y son capaces de viajar por todo el cuerpo, incluido el cerebro; si su solubilidad en agua es baja, entonces las partículas ultrafinas serán transportadas por los macrófagos al sistema linfático, donde serán almacenadas por meses o años. Los daños a la salud causados por partículas ultrafinas se pueden dividir en dos categorías:

a) Toxicidad Pulmonar: Las partículas ultrafinas causan inflamación pulmonar, la cual está asociada con el número de partículas que llegan a los alveolos. Además,

causan una reducción del volumen de aire respirado y expulsado, en un segundo. Por otro lado, una exposición prolongada a partículas ultrafinas puede causar deterioro de la función pulmonar, lo cual conduce a una enfermedad pulmonar obstructiva crónica (Terzano et al., 2010).

b) Problemas cardiovasculares: Los daños a la salud causados por este tamaño de partícula son: incremento de la capacidad de formar coágulos en la sangre (trombosis). y reducción de la saturación de oxígeno en la sangre. Además, la exposición a partículas ultrafinas disminuye la circulación de la sangre que llega al corazón, lo que causa una afectación a la función cardiaca (Terzano et al., 2010). Por otro lado, el volumen de los vasos sanguíneos se puede ver modificado y provocar una alteración en la presión arterial (hipertensión) (Pope III & Dockery, 2006).

Durante la última década, se encontró una relación entre la contaminación del aire por material particulado y un incremento en el número de personas que padecen cáncer de pulmón. Según la OMS (Organización Mundial de la Salud), evaluar esta relación es complicado ya que deben considerarse un gran número de factores, tales como el consumo o exposición al humo del tabaco y la composición del material particulado (Pope III & Dockery, 2006). Sin embargo, en los últimos años la OMS concluyó que la contaminación del aire, particularmente el material particulado es un agente cancerígeno pulmonar; aunque no se han identificado los componentes asociados a esto (Raaschou-Nielsen et al., 2016); ya que las partículas pueden estar compuestas por elementos tóxicos como metales pesados e hidrocarburos (Penttinen et al., 2001).

3.3.2. Efectos al clima

Evaluar los efectos que tienen las partículas en el clima es complicado, debido a que su distribución en la atmósfera terrestre no es homogénea. Además, la composición química de las partículas y su tamaño, también varían espacial y temporalmente (Pilinis, Pandis, & Seinfeld, 1995). Sin embargo, de manera general las partículas influyen en el balance radiativo de la Tierra de forma directa e indirecta (Ahrens, 2010).

Los efectos directos se refieren a la capacidad de las partículas de dispersar o absorber radiación de onda corta y larga, afectando el balance radiativo de la Tierra. Por otro lado, los efectos indirectos relacionan la función de las partículas como núcleos de condensación de nubes, modificando su albedo y tiempo de vida (Pilinis et al., 1995).

Efectos directos

El forzamiento radiativo (FR) se define como la influencia de una especie para alterar el flujo de energía que sale o entra en la atmósfera; esta variación (radiación entrante menos la saliente) se expresa en W/m² y se mide en la parte alta de la tropósfera (tropopausa) (IPCC, 2001). El forzamiento radiativo de las partículas es positivo si tiene un afecto de calentamiento, o negativo si el efecto es de enfriamiento.

- a) Forzamiento radiativo negativo: Está asociado a partículas cuya composición química es dominada por sulfato, nitrato y carbón orgánico; ya que estos compuestos dispersan la radiación solar entrante a la tierra, por lo tanto, favorecen el enfriamiento del sistema climático.
- b) Forzamiento radiativo positivo: El carbono negro o carbón elemental, presente en el material particulado, es considerado un compuesto que absorbe radiación de onda larga (radiación emitida por la tierra), lo cual favorece el calentamiento del sistema climático.

Por otro lado, la distribución espacial que las partículas tienen en la tropósfera influye en su forzamiento radiativo. Por ejemplo, carbonó negro presente en la parte alta de la tropósfera se opone al efecto de enfriamiento causado por las partículas de sulfato. Mientras que, a nivel de superficie, todas las partículas reducen la cantidad de radiación solar entrante (IPCC, 2013).

Es importante destacar que la magnitud del forzamiento radiativo de las partículas tiene incertidumbres altas, debido a la variabilidad en sus características químicas y físicas (Pilinis et al., 1995).

Efectos indirectos

Las partículas pueden modificar las propiedades microfísicas y radiativas de las nubes, así como la cantidad y el tiempo de vida de éstas. La relación más obvia es la capacidad de las

partículas para servir como núcleos de condensación de nube, es decir, núcleos sobre los cuales el vapor de agua se condensa para formar gotas de nube; un incremento en la concentración de núcleos de condensación de nube aumenta la cantidad de gotas de nube, lo cual potencializa el efecto albedo que tienen las nubes (reflexión de radiación de onda corta), aumenta la cantidad de radiación solar reflejada al espacio. El aumento en la concentración de núcleos de condensación afecta la eficiencia de la precipitación, el tiempo de vida y grosor de las mismas (IPCC, 2001).

3.4. Bases teóricas del modelo EPA-PMF.

Positive Matrix Factorization (PMF) es un modelo de "análisis de factores", cuyo objetivo es encontrar las identidades y contribuciones de los componentes de una mezcla desconocida (Reff, Eberly, & Bhave, 2007). En el caso de PM, el objetivo del análisis factorial es encontrar las diferentes fuentes que contribuyen a la muestra a partir de la caracterización química de la misma, determinando las concentraciones de elementos traza, algunos iones como sulfato y nitrato y carbón elemental.

PMF expresa los resultados como la suma de las contribuciones de una serie de perfiles de fuentes invariables en el tiempo, llamados factores; el perfil de los factores muestra la contribución específica, en porcentaje y unidades de concentración, que cada compuesto químico tiene a la caracterización de este. Específicamente, el modelo matemático en forma de matrices se muestra en la Ecuación 1 y en forma de notación con índices se muestra en la Ecuación 2 (Brown, Eberly, Paatero, & Norris, 2015):

$$X = G * F + E$$
 Ecuación 1

Donde:

X= Matriz de datos originales de dimensiones i x j; i= número de muestras y j= especies químicas medidas en las muestras

G= Matriz de contribuciones de cada factor k a la composición de las muestras i.

F= Matriz de contribución de la especie química j al perfil del factor k.

E= Matriz de errores del modelo PMF para la especie i medida en la muestra i.

$$X_{ij} = \sum_{1}^{P} gik fkj + eij$$
 Ecuación 2

Donde:

 X_{ij} = Concentración de la especie j en la muestra i.

gik= Contribución relativa del factor k a la muestra i.

 f_{kj} = Concentración de la especie j en el perfil del factor k.

eij= Error del modelo PMF para las especies j medidas en la muestra i

p= Número de factores

El objetivo del análisis factorial es encontrar los valores de g_{ik} , f_{kj} y p que mejor reconstruyan los valores de la matriz X_{ij} ; siguiendo 4 principios básicos (Hopke, 2000):

- a) Los datos originales deben ser reproducidos por el modelo.
- b) El perfil de las fuentes modeladas no debe tener valores negativos.
- c) La contribución de cada fuente a la mezcla no debe ser negativa.
- d) La suma de los datos modelados debe ser menor o igual que la suma de los datos originales.

Al utilizar la técnica análisis factorial para determinar las fuentes de emisión de PM, las variables i y j, de la matriz Xij, corresponden al número de filtros con muestra de material particulado (i) y a las concentraciones, determinadas en dichos filtros, de elementos traza (j) y algunos iones como SO₄-2, respectivamente. El número de factores p corresponde al número de fuentes de emisión de PM.

Si conociéramos el número de fuentes de emisión (p), así como sus perfiles (f_{kj}), la Ecuación 1 se resolvería a través de un balance de masas (Hopke, 2000). Sin embargo, ya que encontrar estas variables es uno de los objetivos del proyecto, es necesario utilizar un "método multivariado"; el cual, tiene como objetivo estimar las relaciones entre las especies químicas (j) que definen a las fuentes (p), para posteriormente, determinar el aporte que cada fuente tiene a la masa total de la mezcla, matriz g_{ik} (Hopke, 2016).

Positve Matrix Factorization ajusta el modelo a las concentraciones originales, matriz X_{ij} (ecuación 1), utilizando el método de mínimos cuadrados alternantes, el cual tiene como objetivos minimizar:

a) El valor de los elementos de la "matriz residual E", que se define como la diferencia entre las concentraciones originales y las estimadas por el modelo.

$$e_{ij} = X_{ij} - \sum_{k=1}^{p} f_{ik} * g_{kj}$$
 Ecuación 3

b) El valor de Q, que se define como la suma de las fracciones formadas al dividir el valor de los errores estimados por el modelo (e_{ij}) entre las incertidumbres estimadas para las concentraciones originales modeladas (S_{ij}) (Ecuación 4). Es un marcador de la bondad de ajuste del modelo y es función de las matrices G y F.

$$Q(E) = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n} \left[\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right]^{2} Ecuación 4$$

El modelo muestra dos valores de Q para cada corrida:

- 1) Q real: Este valor se calcula utilizando todos los datos dentro de la matriz
- 2) Q robusto: Este valor se calcula excluyendo concentraciones que el modelo no reconstruye adecuadamente, es decir el error asociado a la concentración estimada por el modelo es mayor que el valor de la incertidumbre de la concentración original (e_{ij}>s_{ij}).

Debido a que el modelo no reconstruye adecuadamente valores altos y aislados, se recomienda utilizar el valor Q robusto como medida de ajuste del modelo (Pentti Paatero, 1998).

El método de mínimos cuadrados alternantes toma como verdadera una de las matrices, G o F y el mínimo cuadrado se calcula respecto a la otra matriz (matriz no verdadera). Posteriormente, se invierten los roles de las matrices G y F de modo que la matriz que se acaba de calcular se toma como verdadera y la otra se calcula minimizando el valor de Q (Hopke, 2000).

El software EPA-PMF utiliza el modelo *Positive Matrix Factorization* para determinar los factores, que posteriormente el usuario relacionará con diferentes fuentes de emisión de PM, y la contribución que cada uno tiene a la masa total de partículas (matriz g_{ik}). El software requiere dos archivos de entrada: matriz de concentración de especies químicas en las diferentes muestras (X_{ij}) y los valores de incertidumbre de dichas concentraciones (S_{ij}).

La matriz de incertidumbres asociadas a las concentraciones de especies químicas medidas en las muestras de PM (S_{ij}) es de gran importancia para estimar el ajuste del modelo con las

concentraciones originales, según lo descrito en la Ecuación 4; ya que, los valores de la matriz e_{ij} (Ecuación 3) deben estar dentro del intervalo marcado por las incertidumbres de las concentraciones originales. Por otro lado, las incertidumbres asociadas a las concentraciones de las especies químicas permiten clasificar a cada una como fuerte, débil o mala, dependiendo de su valor señal-ruido; el cual, indica si la variación dentro de las mediciones es real o ruido dentro de los datos (Chueinta et al., 2000); un valor menor que 1 implica que las concentraciones del elemento son menores al valor de sus incertidumbres, por lo tanto, se considera un elemento con señal débil; mientras que, un valor señal ruido mayor que 1 implica que las concentraciones del elemento tienen un valor de al menos el doble del valor de sus incertidumbres, por lo tanto, se considera un elemento con señal fuerte. Al clasificar a las especies químicas como fuertes, débiles o malas se determina el peso que tendrán en el modelo PMF; especies químicas clasificadas como malas tendrán un menor impacto al ejecutar el modelo, ya que el valor de sus incertidumbres se incrementa 3 veces. (Norris et al., 2009).

EPA-PMF cuenta con herramientas que permiten examinar los datos de entrada (X_{ij}) antes de ejecutar el modelo, dichas herramientas se enlistan a continuación: 1) relación señal ruido, 2) gráficos de dispersión de concentración y 3) series de tiempo de las concentraciones. De esta manera, el usuario puede determinar si una o más especies químicas deben ser excluidas del análisis.

3.4.1. Ejecución del modelo base

El software EPA-PMF ejecuta el modelo, es decir, ajusta la ecuación 1 a las concentraciones originales (datos de entrada), usando los siguientes parámetros:

- a) Número de corridas: Número de corridas a realizar, puede ser un número entre 1 y 999; sin embargo, se recomienda que el modelo se ejecute al menos 80 veces (Hopke, 2000). El objetivo de realizar varias corridas es evaluar la variabilidad del valor Q robusto.
- b) **Número de factores**: Número de factores que el modelo debe encontrar. El número elegido depende de la comprensión de las fuentes que afectan las muestras, el número de muestras y las especies químicas características. Se deben realizar varias pruebas

- con el modelo PMF, modificando el número de factores a obtener, hasta encontrar los resultados que mejor reconstruyan las concentraciones originales.
- c) Punto de inicio: Se refiere al punto dentro de la matriz X_{ij} en el que, el modelo PMF comenzará a ejecutarse. Este parámetro permite evaluar la variabilidad del valor Qrobusto. El punto de inicio predeterminado en el software EPA-PMF es aleatorio. Se recomienda realizar al menos 10 pruebas con un inicio aleatorio para encontrar el punto que arroje el valor Qrobusto mínimo.

Como resultado de la ejecución del modelo, se obtiene la corrida base, la cual tiene el valor Qrobusto más bajo. De acuerdo con lo expuesto en la Ecuación 4, la corrida base se considera la solución más adecuada, ya que tiene el mejor ajuste con las concentraciones originales; es decir, la diferencia entre las concentraciones modeladas y las originales es mínima; idealmente no debe superar las 3 unidades de concentración.

3.4.2. Análisis corrida base

El software brinda herramientas que permiten evaluar el ajuste de los resultados obtenidos en la corrida base, con las concentraciones originales (X_{ij}) (Norris et al., 2009). Estas herramientas se describen a continuación:

- a) Análisis residual: Esta herramienta muestra la diferencia entre el valor de concentración original y el valor estimado por el modelo, dividido entre la incertidumbre de la medición original. Es un parámetro útil para determinar que tan bien el modelo reconstruye los datos de la matriz original. Se considera que el modelo tiene un buen ajuste, cuando el valor residual de las muestras analizadas, por especie química, está entre -3 y 3 (Hopke, 2000).
- b) Gráficos de dispersión de concentración observada y modelada: Esta herramienta es útil para determinar si el modelo se adapta bien a las especies químicas individualmente. Las especies que no tengan una buena correlación entre las concentraciones calculadas y las originales, deben ser evaluadas y considerar si se excluyen del modelo. Dentro de esta herramienta se calcula el coeficiente de determinación (cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson, R²). Los valores de R² cercanos a cero significan que el modelo no replica adecuadamente las concentraciones originales.

- c) Series de tiempo (observado y modelado): Esta herramienta es útil para determinar visualmente, cuando el modelo está ajustando satisfactoriamente con las concentraciones originales. De manera general, el modelo no reproduce adecuadamente concentraciones altas y esporádicas o aisladas, por lo que, si alguna especie química cuenta con una gran cantidad de valores máximos que no son reproducidos satisfactoriamente, es aconsejable excluirla.
- d) **Perfiles y contribuciones**: Esta herramienta genera gráficos que muestran la contribución que cada especie química tiene a cada factor (perfil del factor) y la contribución que cada factor tiene a la masa total de la muestra.

3.4.3. Pruebas estadísticas

Como se describió anteriormente, al ejecutar el modelo se selecciona la solución que tiene el mejor ajuste con los datos originales, aquella con el valor Qrobusto mínimo (corrida base). Sin embargo, pueden existir otras corridas, además de la elegida, cuya solución (solución alterna) reconstruya de manera adecuada los valores de la matriz X_{ij} ; esto debido a los errores propios del modelo. Recordemos que uno de los parámetros de ejecución del modelo base es el número de corridas que este debe hacer, por lo que existe la probabilidad de que, al correr el modelo en más ocasiones de las especificadas por el usuario, se obtenga una solución alterna con mejor ajuste. Es por esto que el software EPA- PMF cuenta con 3 pruebas estadísticas que ayudan a probar la estabilidad de la solución base elegida (Brown et al., 2015). Estas pruebas, que se describen a continuación, miden el impacto que tiene en la solución base, el cambio de algunos valores de la matriz de datos original. Además, permiten evaluar el ajuste y estabilidad de la solución base al cambiar el número de factores que el modelo debe obtener.

Prueba Displacement (DISP): Esta prueba estadística identifica la ambigüedad rotacional de la solución base, la cual, está asociada a cada factor del modelo y se debe a que hay múltiples soluciones matemáticas que pueden resolver el problema establecido en la Ecuación 2 (P. Paatero, Eberly, Brown, & Norris, 2014). La prueba cambia los valores de un perfil de la matriz F, obtenida en la solución base, por un valor "d^{min}". Una vez que los valores fueron cambiados, se calcula un nuevo valor Q

mínimo (Q^{DISP}) a partir de la modificación de los perfiles restantes de la matriz F; dicha modificación se ve restringida por el supuesto de que la diferencia entre el valor de Q^{DISP} y el valor de Q robusto debe ser igual a 4 unidades (dQ=4). Posteriormente, los valores del perfil de la matriz F, seleccionados anteriormente, son cambiados por un valor "d^{max}" y el procedimiento se repete. Los valores "d^{min}" y "d^{max}" se obtienen a partir de la aplicación de un algoritmo de optimización no lineal. La prueba estadística DISP se repite para dQ=8, 16 y 32 unidades (P. Paatero et al., 2014). Si la identidad de los factores cambia al modificar sus perfiles para obtener un dQ=4 entonces existe una alta ambigüedad rotacional en la solución base; por lo tanto se considera inadecuada (Brown et al., 2015). Por otro lado, la prueba se considera errónea cuando no se alcanza un valor dQ=4 al modificar los perfiles de la matriz F; si este es el caso, la prueba arrojará como resultado Error≠0. Para la ejecución de esta prueba únicamente es necesario especificar el número de corrida en el que se obtuvo el valor Q robusto mínimo.

1) Prueba Bootstroping (BS): Esta prueba ayuda a identificar errores aleatorios de la solución, es decir, aquellos que surgen del proceso de medición de las muestras de PM; además de medir la reproducibilidad de la solución base (P. Paatero et al., 2014). La prueba genera soluciones PMF a partir de un subconjunto de datos de la base original (ensamble) y correlaciona cada factor obtenido a partir del ensamble (factores BS), con los factores obtenidos en la solución base (factor base). El factor BS se asigna al factor base con el que, la contribución del factor BS tiene la correlación más alta (por encima del valor especificado por el usuario, generalmente 0.6). Si no existe correlación entre los factores BS y los obtenidos en la solución base, entonces se considera que el factor no es mapeable (Brown et al., 2015). Con el fin de evaluar adecuadamente la reproducibilidad de la solución base se recomienda realizar al menos 100 ensambles. Para considerar que la solución es adecuada es necesario que los factores BS se correlacionen al menos un 75% de los ensambles con el mismo factor base. Si alguno de los factores BS no se correlaciona con el mismo factor base, en al menos el 75% de los ensambles, la solución base se continúa considerando adecuada si ese factor BS únicamente tiene correlación con 2 factores base.

2) Prueba BS-DISP: Es una combinación de las pruebas estadísticas descritas anteriormente. Esta prueba describe errores aleatorios y ambigüedades rotacionales de la solución base, por lo tanto, reúne todos los criterios de evaluación de la solución: intercambio de factores y falta de mapeo de los factores en la prueba BS (Brown et al., 2015). La prueba crea diferentes subconjuntos de datos de la matriz original; cada subconjunto se descompone en las matrices G y F. Posteriormente, se cambian los valores de un perfil de la matriz F por un valor específico "d" y el resto de los perfiles se modifican hasta obtener valores dQ= 0.5, 1, 2 y 4. Si la identidad de los factores cambia en el dQ más bajo (dQ=0.5), entonces existe una alta ambigüedad rotacional en la solución base; por lo tanto se considera inadecuada (Brown et al., 2015). Para realizar esta prueba se recomienda realizar 100 ensambles de la matriz original y especificar las especies químicas del perfil de la matriz F cuyo valor se cambiará por un valor especifico "d"; dichas especies deben haber sido clasificadas como "fuertes" y ser características de alguno de los factores obtenidos en la solución base, es decir, la contribución de la especie química, en el perfil del factor debe ser mayor al 50%.

Una vez aplicadas las pruebas estadísticas a la solución base, se considera adecuada si:

- a) No existen intercambios de identidad en los factores, obtenidos en la solución base, durante la prueba estadística DISP, con un dQ igual a 4.
- b) Todos los factores BS son correlacionados, durante los reensambles de la prueba BS, con el mismo factor base por lo menos en el 75% de los reensambles.
- c) En los resultados de la prueba BS-DISP, no deben existir intercambios en la identidad de los factores base, al tener un dQ de 0.5.

4. Antecedentes

En el 2014, Aguillón (2017), realizó un estudio para caracterizar la composición de partículas (PM), mediante la determinación de la concentración de elementos traza en muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}. Las muestras fueron colectadas en tres sitios dentro de la ciudad de Querétaro (Bomberos, Corregidora y Juriquilla) en el periodo de marzo-abril del 2014; la cuantificación de los elementos traza se realizó utilizando un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Salcedo et al.,2014). Uno de los objetivos del estudio fue realizar un análisis cualitativo de las posibles fuentes de emisión de material particulado, tomando en cuenta las concentraciones de elementos traza y las características físicas de cada uno de los sitios de muestreo. A continuación, se describen parte de los resultados obtenidos durante este estudio.

En total fueron colectadas y analizadas: 8 muestras de cada tamaño de partícula (PM₁₀ y PM_{2.5}) en Juriquilla (al norte de la ciudad de Querétaro), 7 muestras en Bomberos (centro de la ciudad) y 5 en Corregidora (sur oeste de la ciudad). La Tabla 5 presenta el rango de concentraciones obtenido para cada tamaño de partícula en cada sitio de muestreo. En Bomberos se presentaron las concentraciones más altas de PM, lo cual se asoció con la influencia de emisiones vehiculares, ya que el tránsito de vehículos a base de diésel (transporte publico) en este sitio fue el más alto a lo largo de todo el muestreo. Contrario a lo sucedido en Juriquilla y Corregidora, donde el tráfico generalmente es menor; además el tipo de vehículos que transitaron estas zonas generalmente fueron vehículos particulares con base de gasolina.

Sitio de muestreo	PM ₁₀	PM _{2.5}
Juriquilla	$23 \ \mu g/m^3$ - $41 \ \mu g/m^3$	$8 \mu g/m^3 - 15 \mu g/m^3$
Bomberos	$34 \mu g/m^3-46 \mu g/m^3$	$12 \mu g/m^3$ -20 μg/m ³
Corregidora	$32 \mu g/m^3$ -44 $\mu g/m^3$	$9 \mu g/m^3 - 18 \mu g/m^3$

Tabla 5 Intervalo de concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas en los 3 sitios de muestreo.

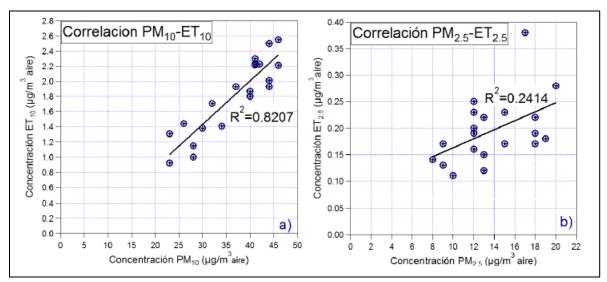
Por otro lado, se midió la concentración de 30 elementos traza en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}: Mg, Al, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Pb, Th y U.

En la Tabla 6 se muestra el intervalo de concentraciones totales de los elementos traza, obtenidos en las muestras de PM de cada sitio de muestreo. ET se refiere a la suma de la concentración de todos los elementos traza de las muestras de cierto tamaño de partícula. En el sitio Bomberos, se obtuvieron los valores más altos de ET en ambos tamaños de partícula; seguido de Corregidora y Juriquilla.

Sitio de muestreo	ET ₁₀	ET2.5
Juriquilla	$0.9 \ \mu g/m^3$ - $2.2 \ \mu g/m^3$	$0.11 \mu g/m^3$ - $0.23 \mu g/m^3$
Bomberos	$1.4 \mu g/m^3$ - $2.5 \mu g/m^3$	$0.17 \ \mu g/m^3$ - $0.4 \ \mu g/m^3$
Corregidora	$1.7 \mu g/m^3$ - $2.5 \mu g/m^3$	$0.17 \ \mu g/m^3 - 0.25 \ \mu g/m^3$

Tabla 6 Rango de concentración de ET₁₀ Y ET _{2.5} obtenidos en los 3 sitios de muestreo.

Respecto a la relación entre la concentración de material particulado y la suma de las concentraciones de elementos traza, en la Ilustración 2 se muestran los resultados del análisis de correlación entre ambas variables. La figura **a** muestra la correlación entre PM₁₀ y ET₁₀; observamos que se registró cierta linealidad en los datos de ambas variables, lo cual se corroboró con el valor del coeficiente de correlación lineal R²= 0.821. Por otro lado, según lo observado en la figura **b**, no existió una correlación alta entre PM_{2.5} y ET_{2.5}, ya que se obtuvo una mayor dispersión en los datos de ambas variables; además el coeficiente de correlación lineal (R²) fue de 0.241.



Illustración 2 Análisis de correlación entre las concentraciones de a) PM_{10} y ET_{10} y b) $PM_{2.5}$ y $ET_{2.5.}$ (Aguillón, 2017).

Se calcularon las relaciones ET₁₀/PM₁₀ y ET_{2.5}/PM_{2.5}. El valor promedio de la relación ET₁₀/PM₁₀ fue de 0.05, es decir, los elementos traza representaron aproximadamente el 5% de la composición total de las PM₁₀. Mientras que el valor promedio de la relación ET_{2.5}/PM_{2.5} fue de 0.015; por lo tanto, los elementos traza representaron 1.5% de la composición total de PM_{2.5} (Aguillón, 2017). De manera general, se sabe que sulfatos, nitratos, carbón elemental y compuestos orgánicos, contribuyen en un mayor porcentaje a la composición total de PM_{2.5} (Seinfeld & Pandis, 2006). Por lo tanto, el bajo porcentaje de contribución de los elementos traza a la composición de PM_{2.5} explicó la baja correlación existente entre ET_{2.5} y PM_{2.5}.

Por otra parte, se calculó la relación entre la concentración total de cada elemento en PM_{2.5} y PM₁₀; dicho cociente puede tener valores entre 0 y 1. Un valor cercano a 1 indica que el elemento traza se encontró preferentemente en la fracción fina; mientras que, un valor cercano a 0 indica que el elemento se encontró preferentemente en la fracción gruesa. Según los resultados obtenidos, los cuales se muestran en la Ilustración 3, los elementos fueron clasificados en dos grupos:

- a) Elementos cuyo valor fue menor a 0.4: U, Al, Ti, Zr, Nd. Ni, Sm, Fe, Ce, Mg, Ga, Ba, Co, Cs, Mn, La y Cu. Estos elementos se encontraron principalmente en la fracción gruesa y se asociaron a procesos mecánicos característicos de fuentes de emisión como re-suspensión de polvo, tanto urbano como geológico, y desgaste de piezas metálicas.
- b) Elementos cuyo valor fue mayor a 0.4: Zn, Mo, Cd, Nb, Pb, V, As, Sb y Sn. Estos elementos se encontraron predominantemente en la fracción fina y se asociaron a fuentes de emisión antrópicas, principalmente procesos de combustión.

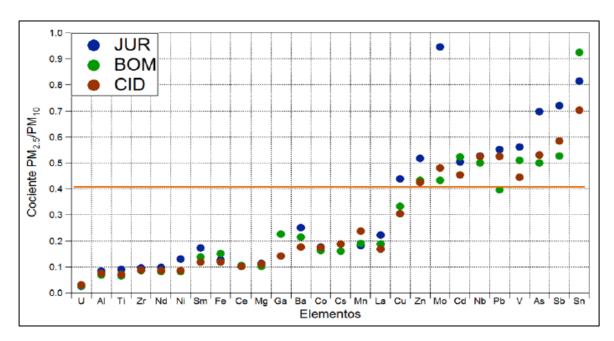


Ilustración 3 Relación de PM_{2.5}/PM₁₀ de concentración de elementos traza en los tres sitios de muestreo (Aguillón, 2017).

Finalmente, se determinaron los coeficientes de correlación entre las concentraciones de elementos traza, obtenidas en ambos tamaños de partícula. La Ilustración 4 muestra los resultados que obtuvieron en PM_{10} . La escala de colores indica el valor del coeficiente de correlación lineal, con valores entre 0.5 y 1; el color negro representa un valor de $R^2=1$ (correlación entre el mismo elemento). Con base en los resultados presentados, se dividieron los elementos traza medidos en PM_{10} en dos grupos, de acuerdo con el valor de correlación entre ellos y las fuentes de emisión a las que están asociados.

- 1) Elementos cuyo coeficiente de correlación lineal entre sí tuvo un valor entre 0.7 y 1.0: Mg, Al, Nd, Sm, Sr, Zr, Rb, U, Ti, Mn, Ce, Cs y Fe. Estos elementos se asociaron a la emisión de partículas a casusa de la re-suspensión de polvo mineral.
- 2) Elementos cuyo coeficiente de correlación lineal entre sí tuvo un valor entre 0.7 y 0.85: Ni, Mo, Ba, Ga, Cu, La, Sb, Co, Zn y Pb. Estos elementos fueron asociados a fuentes de emisión relacionadas con procesos mecánicos (desgaste de piezas metálicas).

Por otro lado, en la Ilustración 5 se muestran los resultados del análisis de correlación entre los elementos traza medidos en las muestras de PM_{2.5}. A diferencia de los resultados descritos en PM₁₀, en PM_{2.5} no se obtuvieron grupos claramente diferenciados de elementos.

Únicamente se estableció relación entre Mg, Al, Nd, Zr, Ce y Sm (grupo 1) y entre Ga, Ba y Cu (grupo 2); y ambos grupos fueron relacionados con emisiones asociadas a procesos mecánicos.

Basado en un análisis estadístico básico, correlación lineal de variables, Aguillón (2017) concluye que el PM₁₀ emitido en ZMQ es probablemente de origen mineral y antrópico, mientras que el PM_{2.5} tiene un origen antrópico. Sin embargo, este análisis no fue suficiente para identificar a las fuentes de emisión antrópicas, ni la contribución que cada fuente tiene a la concentración y composición de las partículas. Obtener esta información es relevante, ya que al conocer las principales fuentes de PM que afectan la ZMQ se podrán establecer medidas de control de emisión de partículas y disminuir el riesgo de impacto a la sociedad.

En el presente trabajo se retomaron los datos de composición de partículas obtenidos por Aguillón en el 2014 y se realizó un análisis estadístico más robusto (correlación multivariada) para determinar con mayor detalle las fuentes de PM que afectan a la ZMQ, los elementos que las caracterizan, y su aporte a la concentración total del PM.

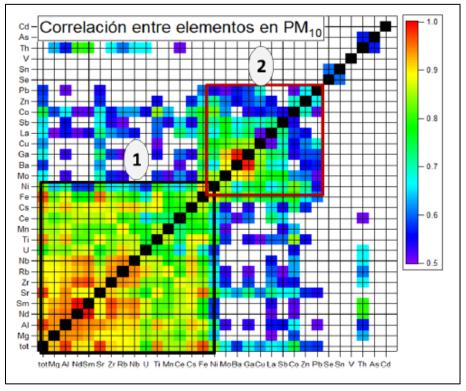


Ilustración 4. Coeficientes de correlación lineal entre los elementos traza medidos en PM₁₀ (Aguillón, 2017)

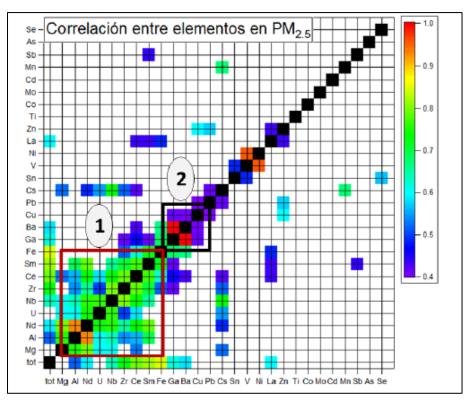


Ilustración 5. Coeficientes de correlación lineal entre los elementos traza medidos en $PM_{2.5}(Aguillón, 2017)$.

5. Metodología

5.1. Sitios de muestreo

Las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5} se colectaron en 3 sitios diferentes dentro de la zona metropolitana de Querétaro (Ilustración 6).

1) Sitio UNAM-Juriquilla, JUR (20°42'10.87"N y 100°26'50.54"O): este sitio se encuentra al norte de la ciudad de Querétaro. Está rodeado principalmente por zonas residenciales, por lo que las vialidades cercanas son transitadas por vehículos particulares. Por otro lado, cerca del sitio de estudio hay áreas cubiertas por vegetación nativa de la zona, matorral Xerófilo.

Los equipos de colección de muestras se colocaron en la azotea de la estación de monitoreo atmosférico Campus UNAM en Juriquilla (~ 8 m altura), la cual pertenece a la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos de la UNAM.

2) Sitio Bomberos, BOM (20°35'1.07"N y 100°23'46.41"O): se encuentra en el centro de la ciudad de Querétaro, a pie de una de las principales avenidas de la ciudad, Av.

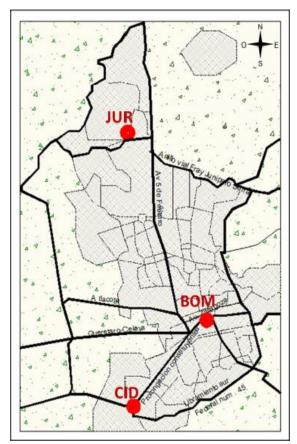


Ilustración 6 Mapa de la zona metropolitana de Querétaro, en la que se observan los tres sitios de muestreo (Aguilón, 2017).

Zaragoza, y a aproximadamente 400 m de Av. Constituyentes. Ambas avenidas son transitadas por vehículos particulares y transporte público. Los equipos de monitoreo se colocaron en la azotea de la estación de Bomberos, aproximadamente 3 metros de altura.

3) Sitio Corregidora, CID (20°32'14.26"N y 100°25'35.44"O): se encuentra al suroeste de la ciudad de Querétaro. Los equipos de muestreo se colocaron en la azotea del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) (~7 m de altura) que se localiza en el municipio Corregidora.; el cual se considera parte de la zona

metropolitana de Querétaro (SEDESU, 2014). El sitio de muestro está rodeado por zonas habitacionales y escuelas; por lo que las vialidades cercanas son transitadas principalmente por vehículos particulares. Por otro lado, a aproximadamente 1 kilómetro de distancia del sitio de muestreo, se encuentran terrenos dedicados al cultivo temporal. Además, en los alrededores no tan cercanos, podemos encontrar bancos de material.

5.2. Colecta de muestras.

Las muestras de PM se colectaron usando 4 muestreadores de Material Particulado suspendido, de marca *MiniVol* (Airmetrics, Eugene Oregón, EE. UU); los cuales funcionan con un flujo de aire de 5 litros por minuto e intervalos de 24 horas, es decir, se obtuvo una muestra por día, por tamaño de partícula (PM₁₀ y PM_{2.5}).

Las muestras fueron colectadas en filtros de teflón (PTFE por sus siglas en ingles de Polytetrafluoroethylene), los cuales antes de ser utilizados fueron lavados con agua desionizada. Posteriormente, estos se colocaron en una campana de flujo laminar durante 48 horas para retirar el exceso de agua y se acondicionaron durante 24 horas a temperatura y humedad constante. Finalmente, fueron pesados en una balanza analítica Metller XS1202S y colocados dentro de cajas de petri rotuladas e identificadas para su almacenamiento hasta el momento de la colecta de las muestras.

Las muestras de PM se colectaron en dos periodos de tiempo. La primera campaña de muestreo se realizó en marzo y abril del 2014. En la Tabla 7 se muestra el cronograma de colecta de muestras durante esta campaña en los diferentes sitios de muestreo (Aguillón, 2017). Los resultados obtenidos a partir del análisis de estos datos se describen en la sección *Antecedentes*.

Sitio	Periodo de muestreo	Numero de muestras PM ₁₀	Número de muestras PM _{2.5}
Juriquilla	17 -24 marzo	8	8
Bomberos	27 marzo – 02 abril	7	7
Corregidora	04-10 abril	5	5

Tabla 7. Cronograma de colecta de muestras de la campaña realizada durante los meses de marzo y abril del 2014

La segunda colecta de muestras se realizó durante los primeros 5 meses del 2017 (aproximadamente una semana por mes); a diferencia de la campaña realizada en el 2014, en esta campaña únicamente se colectaron muestras en los sitios Juriquilla y Corregidora. En la Tabla 8 se presenta el cronograma de colectas 2017.

Sitio	Periodo de muestreo	Número de muestras PM ₁₀	Número de muestras PM _{2.5}
Juriquilla	12-18 enero	7	7
_	18-25 febrero	8	8
	25-31 marzo	7	7
	19-26 abril	6	6
	9-30 mayo	19	19
Corregidora	9-30 mayo	22	22

Tabla 8. Cronograma de colecta de muestras de las campañas realizadas durante el 2017.

Después de la colecta de muestras, los filtros fueron colocados nuevamente en sus cajas de petri y permanecieron durante 24 horas en condiciones de temperatura y humedad constantes; esto con el objetivo de eliminar el exceso de agua de los filtros y no afectar el análisis gravimétrico. Este análisis consiste en pesar los filtros con muestra y restarle el peso inicial de los mismos (sin muestra). De esta manera calculamos el valor de la masa total de PM obtenida en cada periodo de muestreo. Finalmente, las muestras fueron guardadas en un refrigerador con una temperatura de 4 °C, hasta el momento del análisis elemental.

En total se obtuvieron 89 muestras de PM₁₀ y 89 de PM_{2.5} Todos los muestreos y análisis gravimétricos estuvieron a cargo del laboratorio de Fisicoquímica Atmosférica de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, de la Facultad de Ciencias UNAM Juriquilla.

5.3. Análisis elemental de las muestras

El proceso para obtener las concentraciones de elementos traza en las muestras de PM se divide en dos partes: a) digestión de las muestras y b) cuantificación de elementos traza en las mismas. El Diagrama 1 muestra el proceso de digestión de los filtros, el cual, se realizó en el Laboratorio de Estudios Isotópicos del Centro de Geociencias, UNAM Juriquilla.

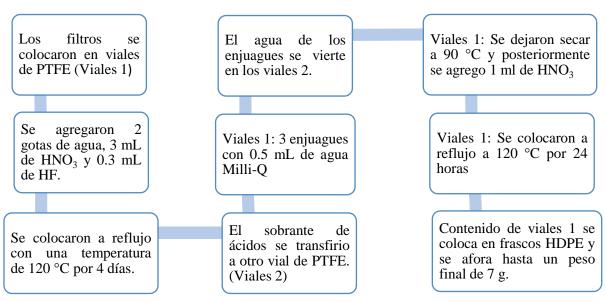


Diagrama 1. Proceso de digestión de los filtros.

Por otro lado, el proceso de cuantificación de elementos traza se realizó empleando un Espectrómetro de Masas por Inducción de Plasma Acoplado (ICP-MS Thermo X-Series II); se determinó la concentración de 30 elementos traza en las muestras de PM: Mg, Al, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Pb, Th y U. Para esta parte del proceso se prepararon soluciones de concentración conocida a partir de materiales de referencia 71A y 71B (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA) en el intervalo de 0 a 100 ng/g en HNO₃ 2%; a partir de las cuales se obtuvieron las curvas de calibración para medir la concentración de cada elemento (Salcedo et al., 2014). Cada material de referencia contiene diferentes elementos, los cuales se enlistan en la Tabla 9 para el material 71A y Tabla 10 para el material 71B. Los materiales 71A y 71B son de alta pureza destinados específicamente para la calibración durante el análisis en ICP-MS. Los límites de detección y porcentajes de recuperación obtenidos para cada elemento traza, se muestran en los Anexos, Sección A.

Las muestras fueron analizadas en 7 diferentes sesiones, conforme las campañas de muestreo fueron concluyendo; dos sesiones se realizaron en el 2014 y 5 en el 2017. Todas las sesiones de análisis se realizaron con las mismas características de calibración del ICP-MS. Al igual que la digestión de las muestras, la cuantificación de elementos traza fue realizada en el Laboratorio de Estudios Isotópicos a cargo del laboratorio de Fisicoquímica Atmosférica de

la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, de la Facultad de Ciencias UNAM Juriquilla.

	Elementos, material de referencia 71A								
Ag	Al	As	В	Ba	Be	Ca	Cd	Ga	
Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Sr	
Gd	Но	K	La	Lu	Mg	Mn	Na	Nd	
Ni	P	Pb	Pr	Rb	S	Se	Sm		
Th	Ti	Tm	U	V	Yb	Zn	Ce		

Tabla 9 Elementos presentes en el estándar 71A

Elen	Elementos, material de referencia 71B					
Ge	W	Nb	Sn			
Ti	Mo	Sb	Та			
Hf	Zr	Si	Te			

Tabla 10 Elementos presentes en el estándar 71B

5.4. Cálculo de concentraciones e Incertidumbres.

Los valores obtenidos del ICP-MS tenían unidades de cuentas sobre segundo (cps), los cuales fueron corregidos por el Estándar Interno (EI). El EI es un elemento ausente en las muestras, que se utiliza para compensar la deriva que presenta el ICP-MS, así como sus inestabilidades. En el presente trabajo se utiliza el ¹¹⁵In y ²⁰⁹ Bi como estándar interno. Los elementos cuya masa es menor que 111 fueron corregidos por *In*; mientras que los elementos con masa mayor que 111 fueron corregidos por *Bi*.

En cada una de las sesiones se determinó la señal en el ICP-MS (corregidas por EI) de las soluciones de los estándares 71A y 71B y se trazaron curvas de calibración, por elemento, que permitieron calcular la concentración de los elementos traza en las muestras de PM en unidades ng/g.

Por último, usando la Ecuación 5 y las concentraciones elementales en unidades de ng/g ($C_{ng/g}$), el peso de la solución de cada muestra, ($P_M \approx 7$ g), el tiempo de muestreo, ($t \approx 24$ horas), y el flujo de aire del *MiniVol* (f = 5 L/min), se calculó la concentración de cada elemento en la atmósfera [ng/m^3 de aire].

$$C = \frac{C_{ng/g} * P_M}{(t * 60) * (\frac{f}{1000})}$$

Ecuación 5. Conversión de concentraciones elementales de ng/g a ng/m³

El cálculo de las incertidumbres de las concentraciones de elementos traza en cada muestra (δc_{PM}) se realizó mediante la técnica de propagación de incertidumbres (Miranda, 2000). Esta técnica considera las incertidumbres acumuladas durante todo el procesamiento de las muestras, desde su colecta hasta el análisis químico. Por lo tanto, al realizar el cálculo, se consideraron las incertidumbres del flujo (δf) y tiempo de muestreo (δt) , además de la masa de la solución de cada muestra analizada en el ICP-MS (δm) y la incertidumbre de la concentración de los elementos traza (δc) .

La Ecuación 6 presenta la fórmula utilizada para el cálculo de las incertidumbres, la descripción de las variables y el valor de estas (Aguillón, 2017). Los valores δt, δf y δm dependen de las cifras significativas del valor dado por cada equipo de medición: reloj y flujómetro del MiniVol y balanza analítica, respectivamente; por tanto, los valores son constantes.

Por otra parte, los valores c y δc se obtuvieron mediante el análisis por cuadruplicado de 2 o 3 muestras. El promedio de las concentraciones de elementos traza obtenidas en las muestras corresponde al valor de c; mientras que la desviación estándar es igual a δc . El cálculo de c y δc se realizó en cada sesión de análisis, por tanto, los valores no son constantes. Sin embargo, no existieron diferencias significativas en los mismos, sobre todo en δc .

$$\frac{\delta c_{PM}}{c_{PM}} = \sqrt[2]{\left(\frac{\delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\delta f}{f}\right)^2 + \left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta c}{c}\right)^2}$$

Ecuación 6. Cálculo de las incertidumbres de la concentración de los elementos traza en cada muestra.

Donde:

Símbolo	Significado	Valor
С	Concentración promedio del elemento traza	Varía en cada elemento y en cada sesión de análisis
t	Tiempo del flujo de muestreo (horas)	24 horas
f	Flujo de aire del MiniVol (L/min)	5.0
m	Masa de la solución de cada muestra medida en el ICP-MS (g)	~7.0
δς	Incertidumbre de la concentración del elemento traza	Varía para cada elemento
δt	Incertidumbre del tiempo de muestreo	0.05 horas
δf	Incertidumbre del flujo de aire del MiniVol	0.065 L/min
δm	Incertidumbre de la masa de la solución de cada muestra medida en el ICP-MS	0.00005 g
δc_{PM}	Incertidumbre de la concentración del elemento traza en cada muestra	Varía en cada elemento
c_{PM}	Concentración del elemento traza en cada muestra de PM (ng/m³)	Varía en cada elemento y en cada muestra.

5.4.1. Visualización y depuración de los datos.

Con la finalidad de observar el comportamiento temporal de los elementos traza e identificar patrones o datos atípicos, como cambios repentinos en los intervalos de concentración de los elementos, se analizaron las series de tiempo obtenidas al ingresar la matriz de concentración de elementos traza al software EPA-PMF. Además, se realizaron para PM₁₀ y PM_{2.5}, diagramas de caja y bigote para estudiar y describir la distribución de los datos de concentración de los elementos traza.

Esta primera visualización permitió depurar los datos antes de realizar el análisis en el software EPA-PMF, descartando elementos o muestras que pudieran incrementar la incertidumbre de los resultados obtenidos por el modelo PMF.

Otro criterio de depuración de datos consistió en identificar elementos cuyas concentraciones fueron menores que las de los límites de detección (LD) del ICP-MS. Estos valores fueron

reemplazados, según lo establecido en el artículo de Reff et al. (2007). Las concentraciones fueron sustituidas por el valor de LD/2; mientras que los valores de sus incertidumbres fueron reemplazados por $5/6 \ x \ LD$. Las sustituciones se realizaron con el objetivo de no disminuir el número de muestras utilizadas para el análisis con el modelo PMF, ya que, de acuerdo con las especificaciones del software, no deben existir espacios vacíos en la matriz de datos a analizar (Xi_j).

Por otro lado, se calculó la relación entre las concentraciones de PM_{2.5} y PM₁₀ (Masa PM_{2.5}/ Masa PM₁₀), la concentración total de elementos traza para ambos tamaños de partícula (ET₁₀ y ET_{2.5}) y la relación entre la concentración total de elementos traza (ET) y las concentraciones de PM.

Todos los cálculos se realizaron con el software Excel [2013] (Microsoft) y las gráficas se desarrollaron en el software IGOR Pro [6.3.7] (WaveMetrics, Lake Oswego, OR).

5.5. Análisis software EPA-PMF.

Una vez depurados los datos de concentración de elementos traza medidos en las muestras y sus respectivas incertidumbres, se concentraron en cuatro matrices de iguales dimensiones, dos para cada tamaño de partícula (una matriz con las concentraciones y otra con las incertidumbres). El número de columnas de cada matriz es igual al número de elementos medidos, mientras que el número de filas es equivalente a la cantidad de muestras analizadas, según lo estipulado en el manual del software EPA-PMF (EPA, 2014); las matrices sirvieron como datos de entrada para el software.

Antes de realizar el análisis de los datos con el software EPA-PMF se clasificaron los elementos como fuertes, débiles o malos, en función de su valor señal-ruido (S/N). Elementos cuyo valor S/N fuera mayor a 1 se clasificaron como buenos; mientras que elementos con valores S/N <1 fueron considerados débiles o malos.

El análisis de los datos con el software EPA-PMF se realizó en 3 etapas.

1) Primera etapa: Los datos de entrada de esta etapa fueron las concentraciones de elementos traza medidas en las muestras de PM_{10} , con sus respectivas incertidumbres. Las dimensiones de las matrices X_{ij} y S_{ij} fueron 23 elementos en 84 muestras.

De acuerdo con lo descrito en la *sección 3.4.1*, se realizaron 30 pruebas con diferentes parámetros de ejecución; en 10 pruebas se modelaron 2 factores, en otras 10 se modelaron 3 factores y en las últimas 10 se modelaron 4 factores. En todas las ejecuciones el punto de inicio fue aleatorio. Únicamente los resultados de las pruebas con el valor Q robusto más bajo, una por número de factores, se consideraron soluciones base.

En la Tabla 11 se muestran los parámetros de ejecución utilizados en las 3 pruebas cuyos resultados se consideraron soluciones base; se enlistan: el nombre que se le dio a la prueba, el cual está relacionado con la cantidad de factores modelados, el número de factores que el modelo debía modelar y el punto dentro de la matriz X_{ij} en el que comenzó a correr el modelo. Para cada prueba se realizaron 100 corridas y se seleccionaron los resultados de la corrida que obtuvo el valor Q robusto mínimo.

Prueba	Factores	Pto. de inicio
PMF2 _{PM10}	2	1
PMF3 _{PM10}	3	3
PMF4 _{PM10}	4	30

Tabla 11. Parámetros de ejecución de las pruebas realizadas con los datos de concentración de elementos traza medidos en las muestras de PM₁₀.

Posteriormente, las tres pruebas estadísticas (BS, DISP y BS-DISP) se aplicaron a las soluciones base de las pruebas PMF2_{PM10}, PMF3_{PM10} y PMF4_{PM10}. Las pruebas estadísticas BS y DISP se ejecutaron según los parámetros descritos en la *sección 3.4.3*. Por otro lado, para la prueba estadística BS-DISP los elementos seleccionados para la prueba PMF2_{PM10} fueron: Mg y V; para la prueba PMF3_{PM10} se seleccionó el Mg, V y La; finalmente, para la prueba PMF4_{PM10} se seleccionó al Mg, V, La, Sb.

2) Segunda etapa: Los datos de entrada para esta etapa fueron las concentraciones de elementos traza medidas en las muestras de PM_{2.5}, con sus respectivas incertidumbres. Las dimensiones de las matrices X_{ij} y S_{ij} fueron 26 elementos medidos en 84 muestras. Al igual que en la etapa 1, se realizaron 30 pruebas cuyas variaciones fueron el número de factores (10 pruebas con 3 factores, 10 pruebas con 4 factores y 10 pruebas con 5 factores) y el punto dentro de la matriz en el que el modelo comenzó a ejecutarse.

Nuevamente, se consideraron como soluciones base únicamente los resultados de las pruebas cuyo valor Q robusto fue el más bajo, una prueba por número de factores.

En la Tabla 12 se enlistan las características de ejecución de cada solución base; se especifica el nombre que se le dio a cada prueba, el número de factores que se modelaron y el punto dentro de la matriz X_{ij} en el que comenzó a correr el modelo. Al igual que en la etapa 1 se realizaron 100 corridas para cada prueba y se seleccionaron los resultados de la corrida que obtuvo el valor Q robusto mínimo. Es importante mencionar que para esta etapa se descartaron 2 de las 86 muestras de $PM_{2.5}$; esto debido a que las concentraciones elementales obtenidas en dichas muestras fueron consideradas *outliers* (consultar sección 6.2.1 Resultados).

Prueba	Factores	Pto. de inicio
PMF3 _{PM2.5}	3	77
PMF4 _{PM.2.5}	4	88
PMF5 _{PM2.5}	5	98

Tabla 12. Parámetros de ejecución para las pruebas realizadas a partir de las concentraciones de elementos traza obtenidas en las muestras de PM_{2.5}.

Al igual que en PM₁₀, las tres pruebas estadísticas se aplicaron en todas las pruebas enlistadas en la Tabla 12. Nuevamente, las pruebas estadísticas BS y DISP se ejecutaron según lo descrito en la *sección 3.4.3*. Para la prueba estadística BS-DISP aplicada a la solución base de la prueba PMF3_{PM2.5} se seleccionaron los elementos Mg, Zn, Sn; para la solución de la prueba PMF4_{PM2.5} se seleccionaron el Mg, Zn, Ba y Sb: y para la solución de la prueba PMF5_{PM2.5} se seleccionaron los elementos Mg, Zn, Ga, Sn y Sb.

3) Tercera etapa: Los datos de entrada fueron las concentraciones de elementos traza medidas en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}, con sus respectivas incertidumbres. Las dimensiones de las matrices X_{ij} y S_{ij} fueron 24 elementos medidos en 168 muestras. Se realizaron 30 pruebas cuyas variaciones fueron: el número de factores (10 pruebas con 3 factores, 10 pruebas con 4 factores y 10 pruebas con 5 factores) y el punto dentro de la matriz en el que el modelo comenzó a ejecutarse. Únicamente se consideraron como soluciones base los resultados de las pruebas cuyo valor Q robusto fuera el más bajo, una prueba por número de factores.

En la Tabla 13 se muestran los parámetros de ejecución de cada solución base, se enlista el nombre que se le dio a la prueba, el número de factores modelados y el punto dentro de la matriz X_{ij} en el que comenzó a correr el modelo. Se realizaron 100 corridas para cada prueba y se seleccionaron los resultados de la corrida que obtuvo el valor Q robusto mínimo.

Prueba	Factores	Pto. de inicio
PMF3 _{Ambos}	3	64
PMF4 _{Ambos}	4	72
PMF5 _{Ambos}	5	75

Tabla 13. Parámetros de ejecución de las pruebas realizadas con los datos de concentración de elementos traza medidos en las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$.

Las tres pruebas estadísticas fueron aplicadas para todas las pruebas enlistadas en la Tabla 13 Las pruebas estadísticas BS y DISP se ejecutaron según lo descrito en la *sección 3.4.3*. Para la prueba estadística BS-DISP se utilizaron los elementos Mg, As y Pb en la prueba PMF3_{Ambos}, los elementos Mg, As, Sb y Ba para prueba PMF4_{Ambos} y finalmente, los elementos Mg, Se, Ni, Cu y Cd para la prueba PMF5_{Ambos}.

6. Resultados

6.1. Resultados ICP-MS

Esta sección se divide en 3 apartados. En el primero se describen y analizan las series de tiempo de las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$. En el segundo apartado se describe la relación entre la concentración de PM y la concentración total de elementos traza (ET). Finalmente, en el último apartado se muestra el análisis del coeficiente $PM_{10}/PM_{2.5}$.

6.1.1. Concentraciones PM

La Ilustración 7 muestra la serie de tiempo de la concentración de PM₁₀ y PM_{2.5}. El eje de las abscisas enlista las fechas de colecta de las muestras; mientras que, el eje de las ordenadas corresponde a la concentración en μg/m³ de PM. La diferencia de colores en los puntos que representan la concentración hace referencia al sitio donde se colectó la muestra.

La parte inferior de la Ilustración 7 muestra los resultados de PM_{10} . De manera general observamos que el intervalo de concentraciones está entre los 20 $\mu g/m^3$ y 60 $\mu g/m^3$. Únicamente en la estación Juriquilla durante los días 23 y 24 de febrero del 2017 tenemos dos puntos máximos de concentración ($100 \mu g/m^3$ y $120 \mu g/m^3$). Por otro lado, en la estación Corregidora se obtuvieron concentraciones más altas en comparación con las de la estación Juriquilla, esto se aprecia mejor en el muestreo realizado en mayo del 2017.

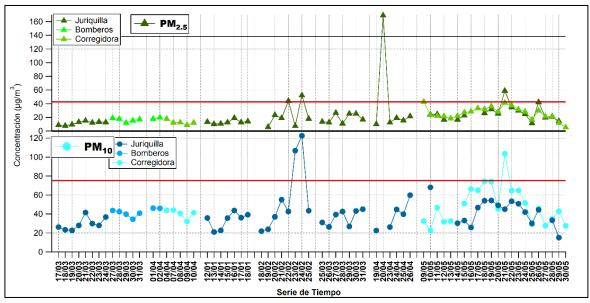


Ilustración 7. Serie de tiempo de las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5.} La línea roja marca la concentración límite permitida en la normatividad mexicana.

Por otra parte, la parte superior de la Ilustración 7 muestra las concentraciones de $PM_{2.5}$. Las concentraciones obtenidas se encuentran en un intervalo promedio que va de los 5 μ g/m³ a los 40 μ g/m³. Con excepción de algunas muestras colectadas durante el 2017 que rebasan este intervalo.

Las concentraciones de PM_{2.5} obtenidas durante el año 2014, son más bajas en comparación con las obtenidas en 2017; ya que durante el 2014 las concentraciones no rebasaban los 20 µg/m³. A diferencia de lo observado en PM₁₀, los muestreos realizados en mayo 2017 arrojaron concentraciones similares de PM_{2.5} en las estaciones de Juriquilla y Corregidora; con excepción de dos puntos máximos.

Al comparar las series de tiempo de las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ encontramos tres puntos importantes:

- Las concentraciones obtenidas de PM₁₀ son mayores a las de PM_{2.5}. Esto es de esperar porque PM_{2.5} está contenido en PM₁₀.
- Durante los primeros 4 meses del año 2017, en la estación Juriquilla, los mínimos y máximos de concentración de PM₁₀ no coinciden con los de PM_{2.5}.
- 3) Por el contrario, en las muestras obtenidas durante el mes de mayo del 2017 existe un patrón temporal similar entre ambos tamaños de partícula. En los días 20 y 25 de mayo se presentan dos mínimos de concentración; mientras que el día 21 se observa un máximo.

6.1.2. Relación PM y ET

La Ilustración 8 muestra la dependencia entre ET₁₀ (eje de las abscisas) y PM₁₀ (eje de las ordenadas). El valor de correlación lineal (R²), entre ambas variables, es de 0.222; sin embargo, algunos puntos máximos y mínimos coinciden en las series de tiempo de ambas variables que se muestran en la Ilustración 9 (ET₁₀ parte inferior y de PM₁₀ parte superior). Por otro lado, la Ilustración 10 muestra la dependencia entre ET_{2.5} (eje de las abscisas) y PM_{2.5} (eje de las ordenadas). Observamos que los datos tienen una mayor dispersión, en comparación con lo observado en PM₁₀ vs ET₁₀; esto se refleja en el valor de correlación lineal, 0.067. Además, al comparar las series de tiempo de ET_{2.5} y PM_{2.5} (Ilustración 11), observamos que no hay coincidencias en puntos mínimo y máximos.

La existencia de una mejor correlación entre ET₁₀ vs PM₁₀, se debe a que los elementos traza tienen un mayor aporte a la composición de PM₁₀. Al calcular la relación ET₁₀/PM₁₀ para cada muestra, obtuvimos un valor promedio de 4 % en un intervalo del 1 %-6 %, es decir, los elementos traza representan aproximadamente el 4 % de la composición total de las partículas. Por el contrario, al calcular el promedio de la relación ET_{2.5}/PM_{2.5}, el valor fue de 1 % en un intervalo del 1 %- 4 %; por lo tanto, los elementos traza representan el 1 % de la composición total de las partículas menores que 2.5 micrómetros; lo cual explica la baja correlación entre ambas variables.

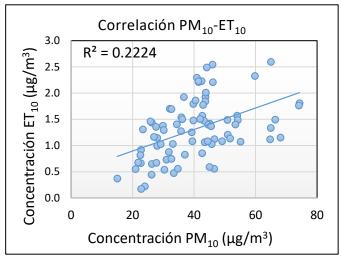


Ilustración 8. ET₁₀ como función de PM₁₀

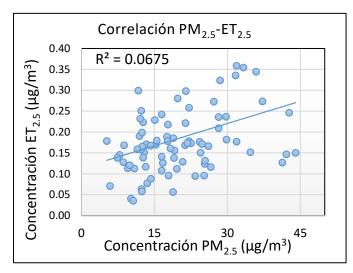


Ilustración 10. ET_{2.5} como función de PM_{2.5}

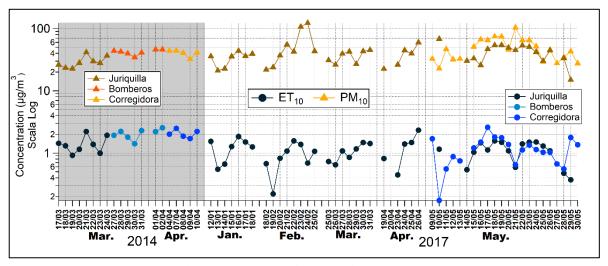


Ilustración 9. Series de tiempo de ET₁₀ y PM₁₀.

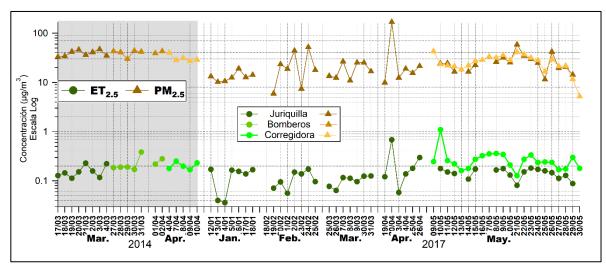


Ilustración 11. Series de tiempo de ET_{2.5} y PM_{2.5}

6.1.3. Cociente $PM_{2.5}/PM_{10}$

Este cociente nos permitió visu alizar la relación existente entre PM₁₀ y PM_{2.5}. Por otro lado, debido a que existen diferencias entre las fuentes de emisión de PM₁₀ y PM_{2.5}, al describir la relación entre ambos tamaños de partículas, también podemos establecer relación entre las fuentes de emisión de PM (Rojas & Boris, 2005). De esta manera, periodos con altos valores de PM_{2.5}/PM₁₀ podrían estar relacionados con una mayor influencia de fuentes de emisión de PM_{2.5}, en la concentración total de PM.

La Ilustración 12 muestra el valor de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ obtenido para cada día de muestreo. Observamos dos puntos importantes: El primero es que el valor de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ es mayor en el 2017 que en el 2014, sobre todo en el mes de mayo. El segundo, son los valores PM_{2.5}/PM₁₀ muy altos y esporádicos, los cuales se observan principalmente durante febrero y marzo del 2017. Por otro lado, los valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ obtenidos en el 2014 se encuentran dentro del rango 0.4 - 0.5. Por consiguiente, podemos deducir que las fuentes de emisión de PM₁₀ y PM_{2.5} tienen una influencia similar en la concentración total de PM.

También calculamos la relación entre la concentración total de cada elemento en $PM_{2.5}$ y PM_{10} . Los elementos con un valor $PM_{2.5}/PM_{10}$ alto, están relacionados con fuentes de emisión de $PM_{2.5}$. Mientras que los elementos con un valor bajo de $PM_{2.5}/PM_{10}$ están relacionados con fuentes de emisión de PM_{10} .

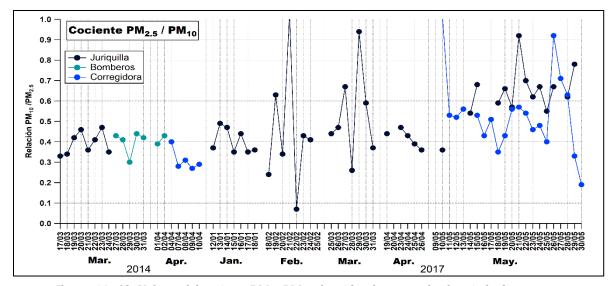


Ilustración 12. Valores del cociente $PM_{2.5}/PM_{10}$ obtenidos durante todo el periodo de muestreo.

La Ilustración 13 muestra los valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ obtenidos para cada elemento por sitio de muestreo, cada color es un sitio diferente. La línea azul es el promedio de los valores obtenidos en los tres sitios. De manera general, podemos clasificar los elementos traza en 3 grupos diferentes.

- a) El primer grupo contiene a los elementos cuyo valor PM_{2.5}/PM₁₀ es menor o igual que 0.3, lo cual implica una mayor concentración de éstos en la fracción gruesa de las partículas: Ti, Al, Zr, Ce, Fe, Ni, Mg, Nb, Nd, Co, Cs, Sm, Ga y Mn.
- b) El segundo grupo lo forman los elementos con un valor PM_{2.5}/PM₁₀ entre 0.3 y 0.6, es decir, la concentración de estos elementos es similar en ambos tamaños de partícula: Ba, La, Cu, Pb, Mo, V y Zn.
- c) El último grupo está formado por elementos con un valor de PM_{2.5}/PM₁₀ mayor que 0.6: Cd, As, Sb, Se y Sn. Las partículas finas tienen una mayor concentración de estos elementos

Este primer análisis permitió establecer un posible número de fuentes de emisión de PM en la atmósfera de la ZMQ; ya que logramos identificar 3 grupos de elementos traza. Esta primera aproximación será comparada con los resultados obtenidos por el software EPA-PMF.

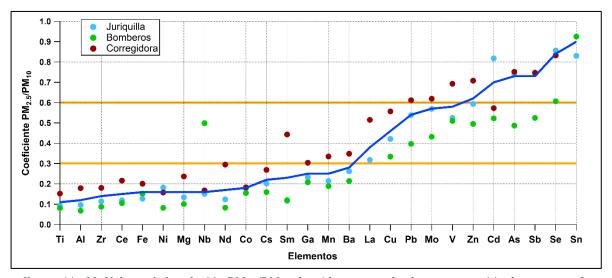


Ilustración 13. Valores de la relación PM_{2.5}/PM₁₀ obtenidos para cada elemento, por sitio de muestreo. La línea azul representa el valor promedio obtenido en los 3 sitios.

6.2. Resultados EPA-PMF

Esta sección se divide en 4 partes. La primera parte describe la depuración de los datos de concentración de elementos traza, a partir de la visualización de sus series de tiempo. En la segunda parte se muestran los resultados obtenidos al ejecutar el modelo y analizar las soluciones base, con diferente número de factores, para los datos de concentración de elementos traza medidos en las muestras de PM₁₀. La tercera parte describe los resultados obtenidos a partir de las concentraciones de elementos traza en PM_{2.5}. Finalmente, la cuarta parte presenta los resultados para las concentraciones de los elementos traza de ambos tamaños de partícula (PM_{2.5} y PM₁₀).

6.2.1. Depuración de los datos

La depuración de los datos se realizó a partir de la visualización de las series de tiempo de cada elemento en ambos tamaños de partícula (PM₁₀ y PM_{2.5}). Esta visualización permitió descartar elementos cuyas series de tiempo presentarán un comportamiento atípico, ya que estos incrementan el error del análisis realizado con el software EPA-PMF.

6.2.1.1. Series de tiempo y datos considerados no adecuados para el análisis con el software EPA-PMF.

Ejemplificando las series de tiempo de elementos considerados no adecuados para el análisis con el software EPA-PMF, se describe el comportamiento del Uranio (U). En la Ilustración 14 se muestran los gráficos de las series de tiempo obtenidas para este elemento; el eje de las abscisas enlista las fechas de colecta de las muestras y el eje de las ordenadas corresponde a la concentración en ng/m³ del elemento medido en la muestra, en este caso U. En cuanto a la diferencia de colores en los puntos que representan la concentración, estos hacen referencia al sitio donde se colectó la muestra; el color azul representa a las muestras que fueron colectadas en Corregidora, el color rosa en Bomberos y el negro en Juriquilla; de esta manera podemos visualizar también un patrón espacial. La parte superior de la Ilustración 14 presenta las concentraciones de U obtenidas en las muestras de PM₁₀; observamos que éstas se encuentran dentro de 3 intervalos diferentes, según la fecha en la que fueron analizadas en el ICP-MS:

- De 0.15 ng/m³-2 ng/m³: Dentro de este intervalo se localizan las concentraciones de las muestras colectadas en el 2014. La cuantificación de elementos traza de estas muestras se realizó en 2014.
- 2) De 0 ng/m³-0.1 ng/m³: Las concentraciones de las muestras colectadas en enero, febrero y mayo 2017 se encuentran en este intervalo. La cuantificación de elementos traza de estas muestras se realizó en abril-mayo 2017 y mayo 2018, respectivamente.
- 3) De 0.25 ng/m³-0.35 ng/m³: Las concentraciones obtenidas en marzo y abril 2017 se encuentran dentro de este intervalo. La cuantificación de elementos traza de estas muestras se realizó en junio-septiembre 2017.

Por otro lado, en las concentraciones de U obtenidas en las muestras de PM_{2.5} (parte inferior de la Ilustración 14) se observa un patrón similar al descrito anteriormente. Las concentraciones obtenidas en marzo y abril 2017 son considerablemente más altas a las del resto de las muestras.

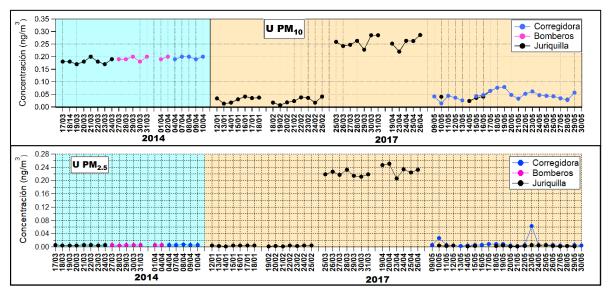


Ilustración 14. Series de tiempo de las concentraciones de U obtenidas en las muestras de PM_{10} (gráfico superior) y $PM_{2.5}$ (gráfico inferior).

Debido a estas diferencias en los intervalos de concentración en diferentes periodos de tiempo, el uranio fue descartado para realizar las pruebas en el software EPA-PMF; ya que series de tiempo como la del U, incrementan el error de los resultados obtenidos por el software EPA-PMF; debido a que éste no reconstruye adecuadamente eventos aislados o poco frecuentes (Paatero, 1998).

En consecuencia, se eliminaron del análisis los elementos que tuvieran una serie de tiempo similar a la del U. Tal es el caso de: rubidio (Rb), estroncio (Sr) y torio (Th). Además, se descartaron los elementos cuyas concentraciones fueran menores a los límites de detección del ICP-MS, en la mayoría de las muestras (>30%): torio (Th) y rutenio (Ru).

Por otra parte, en la Ilustración 15 se muestran dos ejemplos de gráficos de caja y bigotes obtenidos a partir de las concentraciones de elementos traza de las muestras de PM_{2.5}. El gráfico A presenta los datos de concentración de Co; observamos que hay dos datos considerados *outliers* (asteriscos color rojo), ya que su valor es mayor a Q₇₅¹ + 1.5*IQR². El gráfico B presenta los datos de concentración de Ti; en este elemento se registraron 5 datos consideradas *outliers*. Al visualizar los gráficos de caja y bigotes de todos los elementos traza, se encontraron dos muestras cuyas concentraciones fueron clasificadas como *outliers* en más de la mitad de los elementos; estas muestras fueron colectadas el 20/04/17 y 10/05/2017, respectivamente: por lo tanto, se decidió eliminarlas al realizar el análisis de los datos con el software EPA-PMF.

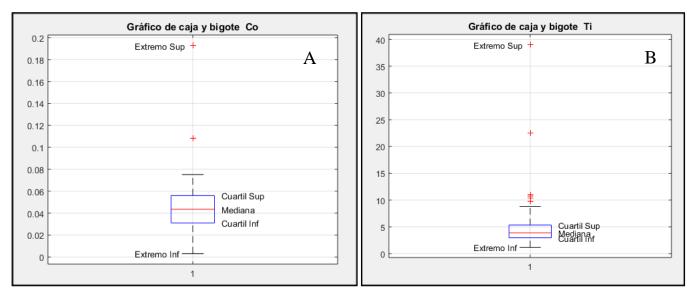


Ilustración 15. Gráficos de caja y bigote de A) Datos de concentración de Co y B) Datos de concentración de Ti, ambas obtenidas en las muestras de PM_{2,5}

Las ilustraciones que muestran los gráficos de caja y bigotes de todos los elementos traza se encuentran en el Anexos sección D.

6.2.1.2. Series de tiempo consideradas adecuadas para el análisis con el software EPA-PMF

Ejemplificando las series de tiempo de elementos considerados adecuados para el análisis con el software EPA-PMF, se describe el comportamiento del magnesio (Mg). La Ilustración 16 muestra los gráficos obtenidos para la concentración de este elemento, en ambos tamaños de partícula. La parte superior de la Ilustración 16 presenta la concentración de Mg en las muestras de PM₁₀ y la parte inferior la concentración en PM_{2.5}. Observamos que, contrario a lo descrito en uranio, no existe una diferencia significativa en los intervalos de concentración de Mg, asociada a la fecha de análisis de las muestras. Por el contrario, las concentraciones de Mg en PM₁₀ tienen un intervalo de 80 ng/m³-160 ng/m³, el cual se mantiene a lo largo del muestreo. Mientras que, las concentraciones de Mg en PM_{2.5} se encuentran en un intervalo de 10 ng/m³-20 ng/m³; con excepción de dos puntos de alta concentración, los cuales corresponden con las muestras eliminadas para el análisis con el software EPA-PMF, según lo obtenido en los gráficos de caja y bigotes.

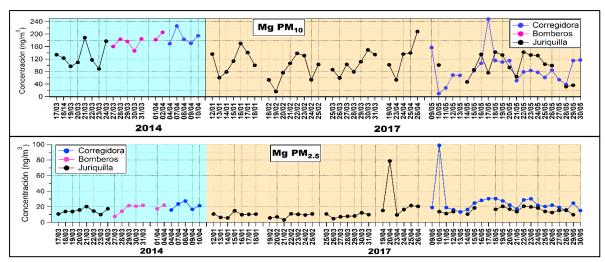


Ilustración 16. Serie de tiempo de las concentraciones de Mg obtenidas en las muestras de PM_{10} (gráfico superior) y $PM_{2.5}$ (gráfico inferior).

De acuerdo con los parámetros descritos anteriormente, los elementos cuyas series de tiempo se consideraron adecuadas para el análisis con el software EPA-PMF, fueron:

A) Para PM₁₀: Mg, Al, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Cd, Cs, Ba, Ce, Pb, Ti, Zr, Sb, Nd, Sm y Mo.

B) Para PM_{2.5}: Mg, Al, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pb, Ti, Zr, Sn, Sb, Nb, Nd, Sm y Mo.

Las ilustraciones que muestran las series de tiempo de todos los elementos se encuentran en los Anexos sección B y Sección C.

6.2.2. Factores obtenidos en PM_{10}

6.2.2.1. Resultados análisis preliminar datos de entrada

Resultados análisis señal-ruido (S/N): Análisis a los datos de entrada, que indica si la variación dentro de las concentraciones de elementos traza es real o únicamente ruido dentro de los datos asociado a sus incertidumbres (Hopke, 2000). Los resultados del análisis señal-ruido de los datos de entrada de las pruebas PMF2_{PM10}, PMF3_{PM10} y PMF4_{PM10} se muestran en la Tabla 14, donde se enlistan los elementos, el valor señal-ruido de cada uno y la categoría que les fue asignada. Observamos que la mayoría de los elementos obtuvo un valor S/N de 10 o cercano a él, es decir el valor de concentración de los elementos fue mucho mayor al ruido de fondo del equipo en el que se analizaron los filtros; por lo tanto, estos elementos se clasificaron como fuertes, de acuerdo con lo descrito en la *sección 5.5*. Por otro lado, As y Se fueron clasificados como débiles, ya que su valor S/N fue menor que 8; en consecuencia, su impacto en el modelo PMF fue menor, ya que el valor de la incertidumbre de cada dato se incrementó 3 veces.

Elemento	S/N	Clasific.	Elemento	S/N	Clasific.	Elemento	S/N	Clasific.
Mg	10	Fuerte	Zn	10	Fuerte	Pb	10	Fuerte
Al	10	Fuerte	Ga	10	Fuerte	Ti	10	Fuerte
\mathbf{V}	10	Fuerte	As	7.7	Débil	Zr	10	Fuerte
Mn	10	Fuerte	Se	7.9	Débil	Sb	10	Fuerte
Fe	10	Fuerte	Cd	10	Fuerte	Nd	9.4	Fuerte
Ni	9.6	Fuerte	Cs	9.9	Fuerte	Sm	9.9	Fuerte
Co	10	Fuerte	Ba	10	Fuerte	Mo	9.8	Fuerte
Cu	10	Fuerte	Ce	10	Fuerte			

Tabla 14. Resultados del análisis señal-ruido. En color rojo se resaltan los elementos clasificados como débiles.

6.2.2.2. Resultados soluciones base

Se describen los resultados de las pruebas **PMF2**_{PM10}, **PMF3**_{PM10} y **PMF4**_{PM10}, el número hace referencia a la cantidad de factores obtenidos en cada solución. Los parámetros de inicio de cada prueba se muestran en la *sección 5.5* (tabla 12).

Valor de análisis residual: Se considera que el modelo tiene un buen ajuste, cuando el valor residual de la mayoría de las muestras analizadas, está entre -3 y 3 (Hopke, 2000). La Ilustración 17 muestra el porcentaje de muestras, de cada elemento, cuyo valor residual está dentro del intervalo antes mencionado. Comparando las 3 pruebas realizadas (PMF2_{PM10}, PMF3_{PM10} y PMF4_{PM10}), observamos que en el 70% de los elementos, al aumentar el número de factores que el modelo obtiene, aumenta el número de muestras cuyo valor residual se encuentra entre −3 y 3, es decir, el modelo con 4 factores (PMF4_{PM10}) tiene un mejor ajuste.

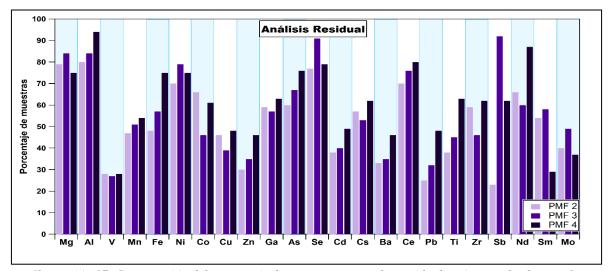


Ilustración 17. Comparación del porcentaje de muestras cuyo valor residual está entre -3 y 3, entre las diferentes pruebas realizadas con los datos de PM₁₀.

Coeficiente de determinación: En la Tabla 15 se muestran los valores R² obtenidos, para cada uno de los elementos, en las tres pruebas realizadas. Observamos que, para la mayoría de los elementos, el coeficiente de determinación permanece constante sin importar el número de factores. Sin embargo, en elementos como V, As, Se, Sb y Mo, el valor de correlación aumenta al pasar de 2 a 3 factores, pero disminuye para el modelado con 4 factores. Por lo tanto, de acuerdo con este parámetro y descartando la lista de elementos antes

mencionada, no existe una diferencia significativa en el ajuste del modelo al aumentar el número de factores a obtener.

Prueba	PMF	PMF	PMF	Prueba	PMF	PMF	PMF	Prueba	PMF	PMF	PMF
	2	3	4		2	3	4		2	3	4
Elemento	R^2	R^2	R^2	Elemento	R^2	R^2	R^2	Elemento	R^2	R^2	R^2
Mg	0.9	0.9	0.9	Zn	0.6	0.7	0.7	Pb	0.5	0.5	0.5
Al	0.9	0.9	0.9	Ga	0.8	0.8	0.8	Ti	0.8	0.8	0.8
V	0.2	0.1	0.14	As	0.1	0.4	0.3	Zr	0.8	0.8	0.9
Mn	0.8	0.8	0.8	Se	0.02	0.2	0.0	Sb	0.2	0.9	0.7
Fe	0.9	0.9	0.9	Cd	0.6	0.7	0.7	Nd	0.9	0.9	0.9
Ni	0.8	0.8	0.8	Cs	0.8	0.8	0.9	Sm	0.9	0.9	0.9
Co	0.8	0.9	0.9	Ba	0.6	0.6	0.7	Mo	0.6	0.5	0.5
Cu	0.7	0.7	0.8	Ce	0.9	0.9	0.9				

Tabla 15. Comparación de los valores del coeficiente de determinación, obtenidos en las diferentes pruebas realizadas con los datos de PM_{10} . Elementos cuyo valor de correlación disminuye al aumentar el número de factores modelados.

La Ilustración 18 muestra la serie de tiempo de Sb obtenida en la prueba PMF3_{PM10}, la línea azul representa las concentraciones de Sb medidas en las muestras de PM₁₀ y la línea roja concentraciones representa las obtenidas por el modelo. Observamos que el modelo reconstruye de manera adecuada a la mayoría de las concentraciones, excepto algunos puntos altos. Sin embargo, el ajuste no mejora al aumentar un factor a la prueba.

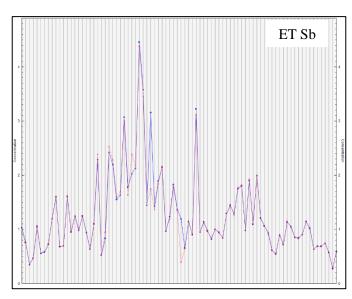


Ilustración 18. Serie de tiempo de Sb obtenida en la prueba PMF3_{PM10}

Contribuciones de los elementos a los factores: A continuación, se enlistan los elementos que caracterizan a cada uno de los factores obtenidos en las tres pruebas realizadas. Como podemos observar en las Ilustraciones 19, 20 y 21 todos los elementos tienen una aportación a los diferentes factores modelados. Debido a esto, los elementos fueron clasificados como característicos del factor en donde tuvieron una contribución mayor que 50 %. Identificar los elementos característicos de cada factor nos permitió establecer una relación entre estos y las fuentes de emisión de PM.

La Ilustración 19 muestra las contribuciones, en porcentaje, que los elementos tuvieron a los factores (perfil de los factores) obtenidos en la prueba PMF2_{PM10}; la suma de las contribuciones que el elemento tiene a cada factor debe ser 100 %. En la Tabla 16 se enlistan los elementos característicos de cada factor, según lo observado en la Ilustración 19.

Factor	Elementos Característicos			
Factor 1	Mg, Al, Mn, Fe, Ba, Ce, Nd, Sm.			
Factor 2	V, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Cd, Cs, Pb, Ti, Sb, Mo.			

Tabla 16. Lista de elementos que caracterizan a los factores obtenidos en la prueba PMF2_{PM10}.

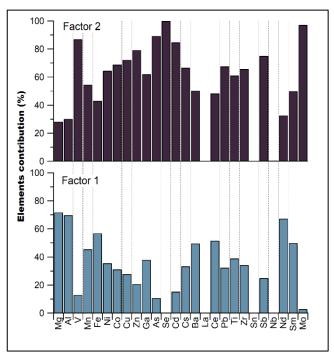


Ilustración 19. Perfil de los factores obtenidos en la prueba PMF2_{PMI0}

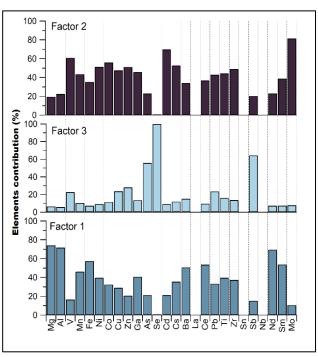


Ilustración 20. Perfil de los factores obtenidos en la prueba PMF3_{PM10}

Por otra parte, en la Ilustración 20 se muestra el perfil de los factores obtenidos en la prueba PMF3_{PM10} y en la Tabla 17 se enlistan los elementos característicos de cada factor. Es importante mencionar que algunos elementos tienen una aportación similar a los factores 1 y 2, como el Ni, Co, Cu, Ga, Pb, Ti y Fe. Esto se retomará al establecer la relación entre factores y fuentes de emisión de PM, *sección 7.3*.

Factor	Elementos Característicos
Factor 1	Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Ce, Nd y Sm
Factor 2	V, Cd, Zn y Mo
Factor 3	As, Se y Sb.

Tabla 17. Lista de elementos que caracterizan a los factores obtenidos en la prueba $PMF2_{PM10}$.

Factor	Elementos Característicos
Factor 1	Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Ce, Nd y Sm
Factor 2	Cu, Zn y Sb
Factor 3	V, Se, Cd y Mo
Factor 4	As, Nd y Sm

Tabla 18. Lista de elementos que caracterizan a los factores obtenidos en la prueba PMF3_{PMI0}.

Finalmente, la Ilustración 21 muestra el perfil de los factores obtenidos en la prueba PMF4_{PM10} y la Tabla 18 enlista los elementos característicos de cada factor

6.2.2.3. Resultados pruebas estadísticas

Resultados prueba estadística DISP.:

Las Tablas 20, 21 y 22 muestran los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas DISP de las pruebas PMF2_{PM10}, PMF3_{PM10} y PMF4_{PM10}, respectivamente. La primera celda de cada tabla muestra el valor del error en la prueba estadística, el cual debe ser igual a 0 para considerar que la prueba se ejecutó correctamente, la primera columna de cada tabla muestra la

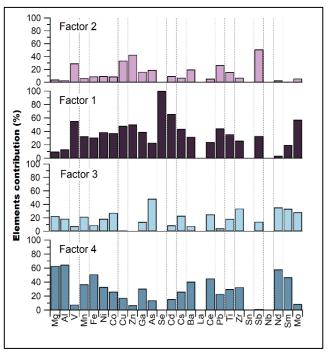


Ilustración 21. Perfil de los factores obtenidos en la prueba $PMF4_{PM10}$.

diferencia entre Q^{DISP} y Q robusto (dQ), las columnas nombradas con el número de factor enlistan el número de intercambios de identidad que dicho factor tuvo en cada nivel dQ.

De acuerdo con los resultados obtenidos, las pruebas se ejecutaron de manera adecuada (error=0). Por otro lado, como observamos en las Tablas 20, 21 y 22, no hay intercambios en la identidad de los factores, en ninguna de las pruebas. Por lo tanto, al no existir un

intercambio de identidad de factores en dQ =4, las soluciones base obtenidas en las pruebas $PMF2_{PM10}$, $PMF3_{PM10}$ y $PMF4_{PM10}$, se consideran estables.

Error=0		
Cambio en Q	Factor 1	Factor 2
dQ= 4	0	0
dQ=8	0	0
dQ=15	0	0
dQ=25	0	0

Tabla 19. Resultados obtenidos en la prueba DISP, prueba PMF2_{PM10}.

Error=0			
Cambio en Q	Factor 1	Factor 2	Factor 3
dQ= 4	0	0	0
dQ=8	0	0	0
dQ=15	0	0	0
dQ=25	0	0	0

Tabla 20. Resultados obtenidos en la prueba estadística DISP, prueba PMF3_{PM10}.

Error= 0				
Cambio en Q	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
dQ= 4	0	0	0	0
dQ=8	0	0	0	0
dQ=15	0	0	0	0
dQ=25	0	0	0	0

Tabla 21. Resultados obtenidos en la prueba DISP, ejecución PMF4_{PM10}.

Resultados prueba estadística BS: En la Tabla 22 se muestran los resultados de la prueba estadística BS obtenidos para la prueba PMF2_{PM10}. La primera columna enlista los Factores BS, la segunda y tercera columna muestran el número de reensambles en los que los Factores BS fueron correlacionados con los factores base; finalmente, la última columna muestra el número de reensambles en los que los Factores BS no se correlacionaron con ningún factor base (no mapeados). En la Tabla 22 observamos que, en el caso del Factor BS 1, 4 de los 100 reensambles no se asociaron con ninguno de los factores base, 90 se relacionaron con el factor base 1 y 6 con el factor base 2. Mientras que, el Factor BS 2 fue relacionado, los 100 reensambles, con el factor base 2. Ya que, los factores BS fueron asociados en más del 75% de los reensambles, con el mismo factor de la solución base, podemos concluir que la solución base obtenida en la prueba PMF2_{PM10} es reproducible.

	Factor base 1	Factor base 2	No mapeados
Factor BS 1	90	6	4
Factor BS 2	0	100	0

Tabla 22. Resultados obtenidos en la prueba BS, ejecución PMF2_{PM10}.

La Tabla 23 presenta los resultados obtenidos en la prueba estadística BS aplicada a la solución base de la prueba PMF3_{PM10}. Para esta prueba estadística observamos que los Factores BS 1 y 2 se asociaron, en los 100 reensambles, con los factores base 1 y 2, respectivamente. Mientras que el Factor BS 3 se relacionó en 70 reensambles con el Factor base 3 y en 22 con el Factor base 2. A diferencia de los resultados obtenidos en la prueba PMF2_{PM10}, en esta ocasión no existieron Factores BS no mapeados. En consecuencia, según los resultados descritos, la solución base obtenida en la prueba PMF3_{PM10} se consideró reproducible; a pesar de que el Factor BS 3 no se asoció más del 75% de los reensambles con el mismo factor de la solución base, ya que únicamente presenta correlación con otro factor.

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	No mapeados
Factor BS 1	100	0	0	0
Factor BS 2	0	100	0	0
Factor BS 3	8	22	70	0

Tabla 23. Resultados obtenidos en la prueba BS, para la ejecución PMF3_{PM10}.

Finalmente, los resultados obtenidos en la prueba estadística BS para la solución base de la prueba PMF4_{PM10}, se muestran en la Tabla 24. A diferencia de los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas BS anteriores, en este caso, ningún Factor BS se correlacionó en los 100 reensambles con el mismo factor base. Según lo observado en la Tabla 24, los factores base 1,3 y 4, son los más reproducibles, ya que se asociaron con el mismos Factor BS en más del 90% de los reensambles. Mientras que, el Factor BS 2 se correlacionó con todos los factores de la solución base. Considerando los resultados obtenidos, que la solución base de la prueba PMF4_{PM10} no es reproducible; esto debido a que uno de los factores no se reproduce adecuadamente al cambiar parte de los datos originales (Hopke, 2000).

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4	No mapeado
Factor BS 1	90	0	7	3	0
Factor BS 2	12	76	5	7	0
Factor BS 3	4	2	94	0	0
Factor BS 4	1	0	4	94	1

Tabla 24. Resultados obtenidos en la prueba BS, para la ejecución PMF4_{PM10}.

Resultados prueba BS-DISP: En la Tabla 25 se muestran los resultados obtenidos en la prueba estadística BS-DISP aplicada a la solución base de la prueba PMF2_{PM10}; la primera columna muestra el cambio en el valor de Q (dQ), las columnas nombradas con el número

de factor base enlistan el número de intercambios de identidad que dicho factor tuvo en dQ= 0.5. Observamos que los factores base de la prueba PMF2_{PM10} no sufren intercambios de identidad al obtener un cambio dQ de 0.5. De acuerdo con lo descrito en la sección 3.4.3 en esta prueba se alcanzan cuatro valores de dQ; sin embargo, en esta sección únicamente se presentan los resultados obtenidos en el dQ más pequeño, ya que, si se obtiene un cambio de identidad en éste, la solución debe considerarse inestable.

PMF2	Factor base 1	Factor base 2		
dQ = 0.5	0	0		

 $\mathbf{dQ} = \mathbf{0.5} \mid \mathbf{0} \qquad \qquad \mathbf{0}$ Tabla 25. Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, para la ejecución PMF2_{PM10}.

La Tabla 26 presenta los resultados de la prueba estadística BS-DISP aplicada a la solución base de la prueba PMF3_{PM10}. Contrario a lo descrito anteriormente, en este caso hay un intercambio de identidad de factores; por lo tanto, la solución no es estable.

	PMF 3.7	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3			
	dQ= 0.5	12	7	14			
Tabla 26. Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, para la ejecución PMF3 _{PM10} .							

Finalmente, la Tabla 27 muestra los resultados de la prueba estadística BS-DISP aplicada a la solución base de la prueba PMF4_{PM10}. Al igual que los resultados descritos anteriormente, en este caso también existe un intercambio de identidad de factores, sobre todo en el factor base 2 donde se registraron 12 intercambios. Por lo tanto, la solución base de la prueba PMF4_{PM10} es inestable al intercambiar y desplazar valores de la matriz F.

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4	
$\mathbf{Dq} = 0.5$	8	12	3	3	

Tabla 27. Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, para la ejecución PMF4_{PM10}.

La Tabla 28 muestra el resumen de los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas aplicadas a las soluciones base de las diferentes pruebas PMF. Según estos resultados, la solución base de la prueba PMF2_{PM10}, es la más estable y reproducible; seguida de la solución base de la prueba PMF3_{PM10}, que obtuvo resultados negativos en la prueba estadística BS-DISP, pero estos se minimizan con los resultados positivos obtenidos en las otras dos pruebas (BS y DISP). Por otro lado, la solución base con cuatro factores (PMF4_{PM10}) se considera inadecuada al ser inestable y poco reproducible.

	DISP	BS	BS-DISP
PMF2 _{PM10}	Estable	Reproducible	Estable
PMF3 _{PM10}	Estable	Reproducible	No estable
PMF4 _{PM10}	Estable	No Reproducible	No estable

Tabla 28. Resultados de las pruebas estadísticas aplicadas a las soluciones base de las pruebas PMF2_{PM10}, PMF3_{PM10} Y PMF4_{PM10}.

De acuerdo con los resultados de las pruebas estadísticas, las soluciones base de las pruebas PMF2_{PM10} y PMF3_{PM10} son estables y reproducibles. Por lo tanto, la solución base que mejor representa los datos de concentración de elementos traza medidos en las muestras de PM₁₀, se eligió evaluando el ajuste que las soluciones de las pruebas PMF2_{PM10} y PMF3_{PM10} tienen con las concentraciones originales. Según lo descrito en la *sección* 6.2.2, la solución base de la prueba PMF3_{PM10}, tiene una mayor cantidad de muestras con valores residuales óptimos y coeficientes de determinación más altos; en consecuencia, se concluyó que está solución, al tener el mejor ajuste, ser reproducible y estable, representa mejor los datos de PM₁₀. Por lo tanto, únicamente se describirán las series de tiempo y variaciones espaciales de los factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF3_{PM10}.

6.2.2.4. Series de tiempo y variación espacial de los factores

En esta sección se describe la variabilidad temporal y espacial de los factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF3_{PM10}, con el objetivo de encontrar y describir la relación entre estos y las posibles fuentes de emisión de PM.

Es importante especificar que tanto las series de tiempo como las variaciones espaciales se obtuvieron a partir de las contribuciones normalizadas (sin unidades) de cada factor a las muestras de PM_{10} . Esto debido a que la caracterización química de las muestras únicamente está basada en las concentraciones de elementos traza; por lo tanto, es incorrecto usar dichas concentraciones para reconstruir la masa total de las muestras de PM_{10} y realizar la conversión de las contribuciones de cada factor a unidades de $\mu g/m^3$.

En la Ilustración 22 se muestra la serie de tiempo de los 3 factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF3_{PM10}. El eje de las ordenadas representa la serie de tiempo del muestreo, mientras que el eje de las abscisas representa la contribución (normalizada) de cada factor a las muestras. Observamos cuatro periodos distintos:

- a) En 2014 el factor con mayor contribución a las muestras fue el 1.
- b) De enero a marzo: Para este periodo, el factor con mayor contribución a las muestras fue el 3. Los factores 1 y 2 tienen una contribución similar entre ellos.
- c) Abril: En este mes, el factor 1 contribuye mayoritariamente a las muestras. Mientras que los factores 2 y 3 tiene una contribución similar entre ellos.
- d) Mayo: El factor con mayor contribución a las muestras fue el 2. Además, el factor 3 tiene una menor contribución que el factor 1.

En cuanto a la distribución espacial de los factores obtenidos por la prueba PMF3_{PM10}, en las ilustraciones 23, 24 y 25 se muestra un análisis, por sitio de muestreo, de la contribución de los factores a las muestras.

La Ilustración 23 muestra las contribuciones de los factores a las muestras obtenidas en el sitio Juriquilla. Observamos que, durante el 2014, el factor 1 tuvo la mayor contribución a las muestras de PM₁₀, aproximadamente el 66%. Contrario a lo sucedido en el 2017, donde los factores 2 y 3 tienen una mayor contribución, >50%; excepto en el mes de mayo, donde el factor 1 nuevamente tiene una contribución importante, 35%.

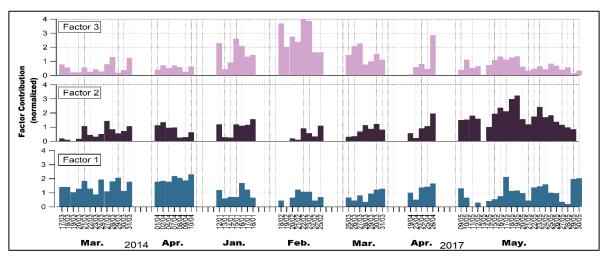


Ilustración 22. Series de tiempo de los factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF3_{PMI0}.

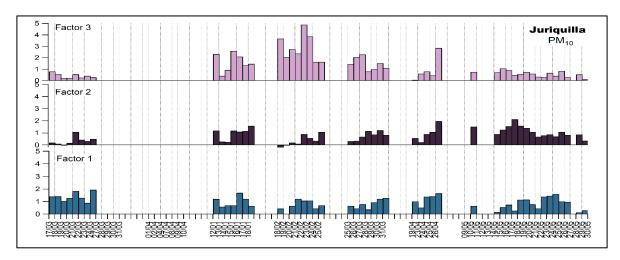
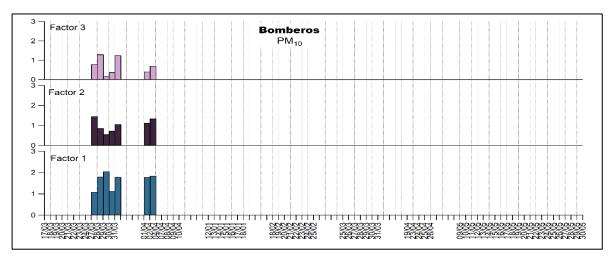


Ilustración 23. Contribución de los factores obtenidos en la prueba PMF3_{PM10}, en las muestras colectadas en Juriquilla.

Por otro lado, la Ilustración 24 muestra el aporte de los factores a las muestras obtenidas en el sitio Bomberos. Al igual que en Juriquilla, durante el 2014 el mayor aporte a las muestras lo hizo el factor 1 con un 50%. Sin embargo, el factor 2 también tiene un aporte significativo de 30%. Desafortunadamente, únicamente se colectaron muestras en el 2014, por lo que, resulta complicado establecer un esquema de contribuciones específico.



*Ilustración 24. Contribuciones de los factores obtenidos en la solución de la prueba PMF3*_{PM10}, a las muestras colectadas en Bomberos.

Finalmente, en el sitio Corregidora se observa un esquema de contribuciones similar al descrito en el sitio Juriquilla (Ilustración 25). El factor 1 hace las mayores contribuciones, con un 65%, a las muestras colectadas en el 2014. Mientras que, para el 2017, el factor con mayor contribución es el 2, con un 56%. Al igual que en el sitio Bomberos, el muestreo en Corregidora fue limitado, por lo tanto, resulta complicado establecer un patrón de contribuciones más específico

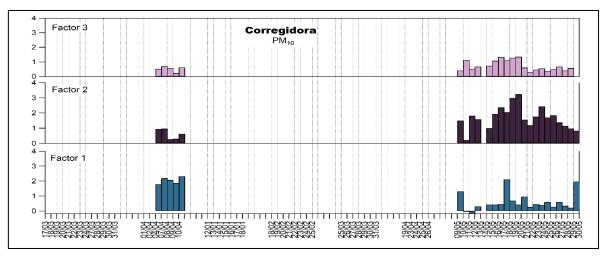


Ilustración 25. Contribuciones de los factores obtenidos en la solución de la prueba PMF3_{PM10}, a las muestras colectadas en Corregidora.

6.2.3. Factores obtenidos en PM_{2.5}

6.2.3.1. Resultados análisis preliminar datos de entrada

Relación señal ruido (S/N): Al ser una análisis de los datos de entrada del modelo, se obtuvieron los mismos valores para las 3 pruebas (PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}), los cuales se muestran en la Tabla 29, donde se enlistan los elementos, el valor señal-ruido de cada uno y la categoría que les fue asignada. En comparación con los valores obtenidos en PM₁₀, donde la mayoría de los elementos obtuvo un valor de 10, los valores de S/N en PM_{2.5} son menores. Esto se debe a que las concentraciones de elementos traza obtenidas en las muestras de PM_{2.5} son más pequeñas. Por lo tanto, no se aplicó el mismo criterio utilizado en PM₁₀ para clasificar a los elementos traza. Para PM_{2.5}, la mayoría de los elementos se clasificó como fuerte, ya que tienen un valor S/N mayor que el recomendado, 1 (EPA, 2014). El único elemento categorizado como débil fue el Arsénico (As). Esto debido a que el intervalo de concentraciones obtenido en el 2014 es menor al obtenido en el 2017 (Anexo B 11). Por lo tanto, se decidió disminuir su impacto dentro del modelo al aumentar 3 veces su incertidumbre.

Elemento	S/N	Clasific.	Elemento	S/N	Clasific.	Elemento	S/N	Clasific.
Mg	8.5	Fuerte	Ga	8.5	Fuerte	Ti	8.4	Fuerte
Al	8.5	Fuerte	As	7.5	Débil	Zr	8.5	Fuerte
V	8.4	Fuerte	Se	6.8	Fuerte	Sb	8.5	Fuerte
Mn	8.5	Fuerte	Cd	8.4	Fuerte	Sn	8.3	Fuerte
Fe	8.1	Fuerte	Cs	8.5	Fuerte	Nb	7.0	Fuerte
Ni	7.3	Fuerte	Ba	8.5	Fuerte	Nd	8.6	Fuerte
Co	8.0	Fuerte	La	8.3	Fuerte	Sm	7.2	Fuerte
Cu	8.5	Fuerte	Ce	8.5	Fuerte	Mo	7.8	Fuerte
Zn	8.3	Fuerte	Pb	8.5	Fuerte			

Tabla 29. Resultados análisis señal-ruido obtenidos para las concentraciones de elementos traza en PM_{2.5}. En color rojos se marcan los elementos clasificados como débiles.

6.2.3.2. Resultados solución base

Se describen los resultados obtenidos en las pruebas **PMF3**_{PM2.5}, **PMF4**_{PM2.5} y **PMF5**_{PM2.5}, el número dentro del nombre hace referencia a la cantidad de factores obtenidos en cada prueba. Los parámetros de ejecución se muestran en la *sección 5.5* (Tabla13).

Valor de análisis residual: La Ilustración 26 muestra el porcentaje de muestras, de cada elemento, cuyo valor residual está dentro del intervalo -3 y 3; además de una comparación entre las diferentes pruebas realizadas. A diferencia de lo observado en los resultados de PM₁₀, en este caso el número de muestras cuyo valor residual se encuentra en el intervalo antes mencionado, no incrementa al aumentar el número de factores que el modelo obtuvo. Por el contrario, en algunos elementos (Mg, Cu, Zn, Cd, Cs, Pb, Zr, Sb y Nb) el porcentaje de muestras con un valor residual adecuado es mayor en la solución base con cuatro factores y no en la de cinco. En consecuencia, no podemos concluir cuál de las diferentes pruebas tiene el mejor ajuste al visualizar estos resultados.

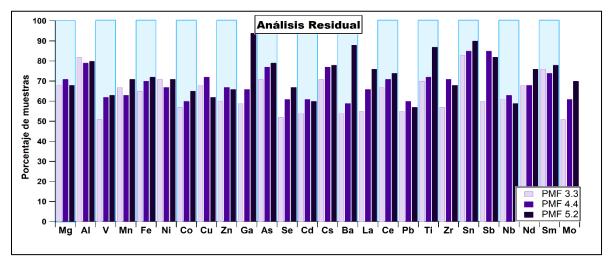


Ilustración 26. Comparación del porcentaje de muestras, por elemento, cuyo valor residual esta entre -3 y 3, entre las diferentes pruebas realizadas con los datos de PM_{2,5}.

Coeficiente de determinación: En la Tabla 30 se muestran los valores de correlación obtenidos en las pruebas PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}. Observamos que, para la mayoría de los elementos, el coeficiente de determinación es muy bajo; esto se debe a que el modelo no reconstruye de manera adecuada los valores esporádicos de alta concentración. Por ejemplo, la Ilustración 27 (A) muestra la serie de tiempo obtenida para el Cu en la prueba PMF4_{PM2.5}; la línea roja representa los valores obtenidos por el modelo, mientras que, la línea azul representa las concentraciones originales obtenidas en las muestras de PM_{2.5}. Observamos que el modelo no reconstruye adecuadamente los puntos de alta concentración de Cu, lo cual disminuye el valor del coeficiente de determinación.

Prueba	PMF	PMF	PMF	Prueba	PMF	PMF	PMF	Prueba	PMF	PMF	PMF
	3	4	5		3	4	5		3	4	5
Elemento	R^2	R^2	R^2	Elemento	R^2	R^2	R^2	Elemento	R^2	R^2	R^2
Mg	0.8	0.8	0.8	Ga	0.6	0.6	0.8	Ti	0.8	0.8	0.9
Al	0.9	0.9	0.9	As	0.1	0.4	0.4	Zr	0.8	0.8	0.8
\mathbf{V}	0.06	0.1	0.1	Se	0.01	0.3	0.4	Sb	0.4	0.7	0.7
Mn	0.5	0.5	0.5	Cd	0.2	0.2	0.2	Sn	0.8	0.8	0.8
Fe	0.6	0.7	0.8	Cs	0.8	0.9	0.9	Nb	0.2	0.2	0.2
Ni	0.4	0.4	0.4	Ba	0.4	0.4	0.9	Nd	0.8	0.8	0.9
Co	0.4	0.4	0.4	La	0.1	0.3	0.5	Sm	0.8	0.8	0.8
Cu	0.2	0.2	0.2	Ce	0.8	0.8	0.8	Mo	0.2	0.2	0.3
Zn	0.6	0.7	0.6	Pb	0.7	0.6	0.6				

Tabla 30. Comparación de los valores del coeficiente de determinación, obtenidos en las diferentes pruebas realizadas con los datos de $PM_{2.5}$

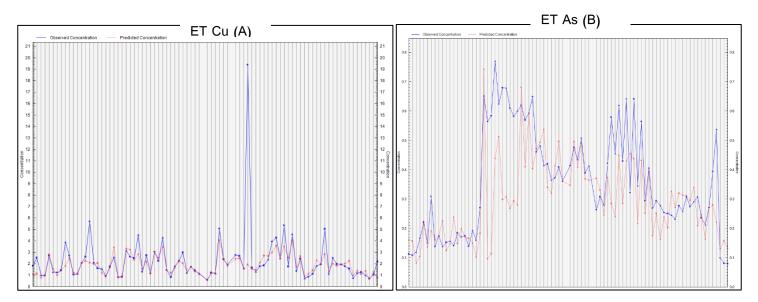


Ilustración 27. La imagen A muestra las series de tiempo obtenidas para el Cu. La imagen B muestra las series de tiempo obtenidas para el As. Ambas series se obtuvieron en la prueba PMF4.

Por otro lado, al examinar las series de tiempo de los elementos V, As, Se, se observa que los resultados obtenidos por el modelo no corresponden con los valores experimentales. Sin embargo, este comportamiento no mejora al aumentar el número de factores modelados. La Ilustración 27 (B) presenta la serie de tiempo del As obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5}. Observamos que el modelo no logra reproducir las concentraciones de As obtenidas en las muestras de PM_{2.5}, lo cual puede asociarse a que las concentraciones del elementos muy bajas.

Contribución de los elementos a los factores: A continuación, se enlistan los elementos que caracterizan a cada uno de los factores obtenidos en las diferentes pruebas realizadas con las concentraciones elementales de PM_{2.5}: PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}. Al igual que en PM₁₀, los elementos fueron clasificados como característicos, en el factor donde tuvieron una contribución mayor al 50 %.

La Ilustración 28 muestra las contribuciones, en porcentaje, que los elementos tuvieron a los factores (perfil de los factores) obtenidos en la solución base de la prueba PMF3_{PM2.5}; la suma de las contribuciones que el elemento tiene a cada factor debe ser igual a 100 %. En la Tabla 31 se enlistan los elementos característicos de cada factor, de acuerdo con lo observado en la Ilustración 28.

Factor	Elementos Característicos
Factor 1	Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ce,
	Cs, Ti, Nd, Nb, Sm y Mo
Factor 2	Ni, As y Sn
Factor 3	V, Cu, Zn, Se, Ba, La, Pb y
	Sb

Tabla 31. Elementos que caracterizan los factores obtenidos en la prueba PMF3_{PM2.5}.

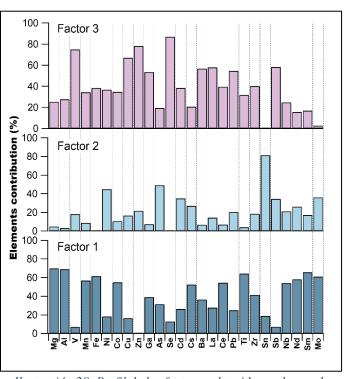


Ilustración 28. Perfil de los factores obtenidos en la prueba PMF3_{PM2.5}

La Ilustración 29 muestra las contribuciones que los elementos traza

tuvieron a los factores modelados en la solución base de la prueba PMF4_{PM2.5} y la Tabla 32 enlista los elementos característicos de cada factor. Finalmente, en la Ilustración 30 se muestran las contribuciones que los elementos traza tuvieron a los factores modelados en la solución base de la prueba PMF5_{PM2.5} y la Tabla 33 enlista los elementos que los caracterizan.

Factor	Elementos Característicos
Factor 1	Mg, Al, Fe, Mn, Ce, Ti, Sm
Factor 2	V, Zn, La y Ni
Factor 3	Sn, Ni, Cd, Cs y Nd
Factor 4	As, Se y Sb

Tabla 32. Elementos que caracterizan los factores obtenidos en la prueba $PMF4_{PM2.5}$.

100 Factor 4 60 40 20
0 100 80 Factor 3
(% 100 Factor 3 100 Factor 2 100 Factor 3 100 Factor 3 100 Factor 4 100 Factor 5 100 Factor 6 100 Factor 6 100 Factor 7 100 Factor 7 100 Factor 8 100 Factor 9 100 10
\$\frac{100}{80} = \frac{100}{100} = \frac{100}{1
0
80 - Factor 1 60 - 40 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 1
20 -

Ilustración 29. Perfil de los factores obtenidos en las pruebas $PMF4_{PM2.5}$.

Factor	Elementos Característicos
Factor 1	Mg, Al, Mn, Co, Cs, Ti, Sm y Nb
Factor 2	V, Zn, La y Ni
Factor 3	Sn, Cd, Cs, Nd y Mo
Factor 4	As, Se y Sb
Factor 5	Fe, Ga, Ba y Mo

Tabla 33. Elementos que caracterizan los factores obtenidos en la prueba PMF5_{PM2.5}.

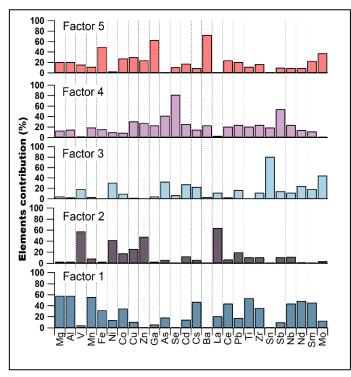


Ilustración 30. Perfil de los factores obtenidos en la prueba $PMF5_{PM2.5}$

6.2.3.3. Resultados pruebas estadísticas

Resultados prueba estadística DISP: Las Tabla 34, 35 y 36 muestran los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas DISP aplicadas a las soluciones base de las pruebas PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}, respectivamente. La primera celda de cada tabla muestra el valor del error obtenido en la prueba estadística, la primera columna de cada tabla muestra el valor de dQ, y las columnas nombradas con el número de factor enlistan el número de intercambios de identidad que dicho factor tuvo en cada nivel dQ. Según los resultados obtenidos, no se obtuvo error en ninguna de las tres pruebas estadísticas. Por otro lado, también observamos que no hay un intercambio en la identidad de los factores al obtener un valor de dQ=4, para ninguna de las pruebas estadísticas. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados descritos, las soluciones base obtenidas en las pruebas PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}, son estables.

Error=0			
Cambio en	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Q			
dQ= 4	0	0	0
dQ=8	0	0	0
dQ=15	0	0	0
dQ=25	0	0	0

Tabla 34. Resultados obtenidos en la prueba estadística DISP, prueba PMF 3

Error= 0				
Cambio en Q	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
dQ= 4	0	0	0	0
dQ=8	0	0	0	0
dQ=15	0	0	0	0
dQ=25	0	0	0	0

Tabla 35. Resultados obtenidos en la prueba estadística DISP, prueba PMF 4

Error= 0					
Cambio en Q	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
dQ= 4	0	0	0	0	0
dQ=8	0	0	0	0	0
dQ=15	0	0	0	0	0
dQ=25	0	0	0	0	0

Tabla 36. Resultados obtenidos en la prueba estadística DISP, prueba PMF 5

Resultados prueba estadística BS: En las tablas 37, 38 y 39 se muestran los resultados obtenidos al aplicar la prueba estadística BS a las soluciones base de las pruebas PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}, respectivamente. La primera columna de cada tabla enlista los Factores BS, la segunda, tercera y cuarta columna muestran el número de reensambles en los que los Factores BS se relacionaron con los factores base; finalmente, la última columna muestra el número de reensambles en los que los Factores BS no se asociaron a ningún factor base (no mapeados).

En la Tabla 37 se muestran los resultados de la prueba estadística BS, obtenidos para la solución base de la prueba PMF3_{PM2.5}. Observamos que, los factores base 1 y 2, se relacionaron el 99% de los reensambles con los Factores BS 1 y 2, respectivamente. Por otro lado, el Factor BS 3, se asoció 81 veces con el factor base 3 y 14 veces con el factor base 1; lo cual implica que existe una relación entre los factores base 3 y 1. Sin embargo, ya que el Factor BS 3 se relacionó en más del 75% de los reensambles, con el factor base 3; podemos concluir que la solución base es reproducible.

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	No mapeados
Factor BS 1	99	1	0	0
Factor BS 2	0	99	1	0
Factor BS 3	14	5	81	0

Tabla 37 Resultados obtenidos en la prueba BS, ejecución PMF3_{PM2.5}.

Los resultados de la prueba BS aplicada a la solución base de la prueba PMF4_{PM2.5}, se muestran en la Tabla 38. Los factores base 1 y 2 se relacionaron, en más del 80% de los reensambles, con los factores BS 1 y 2 respectivamente. Por otra parte, los factores BS 3 y 4 se asociaron con los cuatro factores base durante la prueba. No obstante, en el 77% de los reensambles, el factor BS 3 se relacionó con el factor base 3, por lo tanto, se considera que este es reproducible. Por el contrario, el factor BS 4 únicamente se asoció en el 68% de los reensambles con el factor base 4; lo cual, implica menor reproducibilidad del factor. Sin embargo, es importante notar que durante la prueba estadística todos los factores BS se asignaron a un factor base; situación que no se observa para la prueba PMF5_{PM2.5} (Tabla 39).

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4	No mapeados
Factor BS 1	99	0	0	0	0
Factor BS 2	9	88	0	2	0
Factor BS 3	17	3	77	2	0
Factor BS 4	23	6	2	68	0

Tabla 38 Resultados obtenidos en la prueba BS, ejecución PMF4PM_{2.5}. En rojo se destacan los factores BS que no se correlacionaron el 80 % de los reensambles con el mismo factor base.

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4	Factor base 5	No mapeados
Factor BS 1	89	8	0	0	0	6
Factor BS 2	3	73	0	3	8	11
Factor BS 3	0	0	98	0	0	0
Factor BS 4	2	0	1	86	2	7
Factor BS 5	0	0	0	1	92	6

Tabla 39 Resultados obtenidos en la prueba BS, ejecución PMF $5_{PM2.5}$. Se marcan en color rojo los factores BS cuyo perfil es similar al de los factores BS 3 y BS 4 de la prueba PMF $4_{PM2.5}$.

Finalmente, la Tabla 39 muestra los resultados de la prueba BS aplicada a la solución base de la prueba PMF5_{PM2.5}. A diferencia de lo descrito en la prueba PMF4_{PM2.5}, en este caso 4 de los 5 factores BS se relacionaron en más del 75% de los reensambles, con el mismo factor base: Factor BS 1= Factor base 1, Factor BS 3= Factor base 3, Factor BS 4= Factor base 4 y Factor BS 5= Factor base 5. Mientras que, el Factor BS 2 se asoció con el factor base 2 únicamente en el 73% de los reensambles. Además, se obtuvieron factores BS que no fueron mapeados. Por lo tanto, se concluyó que la reproducibilidad de la solución base de la prueba PMF5_{PM2.5} es baja.

Por otro lado, en la Tabla 38 los factores BS 3 y 4 fueron marcados con color rojo, debido a que estos tienen un porcentaje de relación con el mismo factor base, menor que 80%. En la Tabla 39 fueron marcados con color rojo, los factores BS cuyo perfil fuera similar al de los factores BS 3 y 4 de la prueba PMF4_{PM2.5}. Podemos observar que, según los resultados de la prueba estadística BS en la ejecución PMF5_{PM2.5}, los factores antes mencionados, también tienen un porcentaje bajo de correlación (89 % y 73 %). Por lo tanto, podemos concluir que, aunque se haya agregado un factor extra a la solución base, los dos factores conservan una baja reproducibilidad.

Resultados prueba BS-DISP: Los resultados de esta prueba estadística, para la solución base de la prueba PMF3_{PM2.5}, se muestran en la Tabla 40; la primera columna muestra el valor de dQ, las columnas nombradas con el número de factor base enlistan el número de intercambios de identidad que dicho factor tuvo en dQ= 0.5. Observamos que, los factores base 2 y 3 tuvieron un intercambio de identidad, por lo tanto, concluimos que la solución base obtenida en la prueba PMF3_{PM2.5} no es estable.

PMF 3	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3
dQ = 0.5	0	1	1

Tabla 40 Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, prueba PMF 3

Por otro lado, la solución base de la prueba PMF4_{PM2.5} obtuvo mejores resultados en la prueba estadística BS-DISP; ya que no hubo intercambio en la identidad de los factores base al lograr un cambio en dQ de 0.5 (Tabla 41). En consecuencia, esta solución base es estable.

PMF 4	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4
dQ = 0.5	0	0	0	0

Tabla 41 Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, prueba PMF 4

En cuanto a los resultados obtenidos para la solución base de la prueba PMF5_{PM2.5}. Observamos en la Tabla 42, que existe un intercambio de identidad en los factores base 2 y 5, esto hace que sea clasificada como inestable.

PMF 5	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
dQ = 0.5	0	1	0	0	1

Tabla 42 Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, ejecución PMF 5

De acuerdo con los resultados descritos en la *sección* 6.2.3.2, las soluciones base que mejor reconstruyen los datos de concentración de elementos traza de las muestras de PM_{2.5}, son las obtenidas en las pruebas PMF4_{PM2.5} y PMF5_{PM2.5}. Sin embargo, al analizar los resultados de las pruebas estadísticas (Tabla 43), se determinó que la solución base con mejor ajuste, estabilidad y reproducibilidad fue la obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5}, en la cual, se obtuvieron 4 factores. Si bien los resultados de la prueba estadística BS sugieren que esta solución base es poco reproducible, debido a que dos de los cuatro factores BS obtuvieron porcentajes de correlación bajos con los factores base, este resultado se contrarresta con los resultados de las pruebas DISP y BS DISP; ya que no se presentaron intercambios de

identidad en los factores. Por lo tanto, en la siguiente sección, únicamente se describirá la serie de tiempo y variabilidad espacial de la solución base obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5}.

	DISP	BS	BS-DISP
PMF3 _{PM2.5}	Estable	Reproducible	No Estable
PMF4 _{PM2.5}	Estable	Reproducible	Estable
PMF5 _{PM2.5}	Estable	No Reproducible	No estable

Tabla 43 Resumen resultados de las pruebas estadísticas aplicadas a las soluciones base de las pruebas PMF3_{PM2.5}, PMF4_{PM2.5} Y PMF5_{PM2.5}.

6.2.3.4. Series de tiempo y variación espacial de los factores

Al igual que los resultados de PM_{10} , la serie de tiempo y variabilidad espacial de los factores, se obtuvieron a partir de las contribuciones normalizadas de cada factor a las muestras de $PM_{2.5}$.

En la Ilustración 31 se presentan las series de tiempo de los diferentes factores obtenidos en la solución de la prueba PMF4_{PM2.5}. El eje de las ordenadas representa la serie de tiempo del muestreo y el eje de las abscisas representa la contribución normalizada de cada factor a las muestras. La contribución de los factores a las muestras puede dividirse en 4 periodos de tiempo:

- 1) 2014: Factores con mayor contribución a las muestras fueron el 1 y 2. Mientras que las contribuciones de los factores 3 y 4 son mínimas.
- 2) Enero-Febrero: El factor con mayor contribución a la composición de las muestras fue el 4 y las contribuciones de los factores 1 y 3 fueron mínimas.
- 3) Marzo-Abril: El factor con menor contribución a las muestras colectadas en este periodo fue el 1. El factor 2 y 4 tienen la misma contribución a las muestras, sobre todo durante el mes de marzo. Por otro lado, el factor con mayor contribución en este periodo es el 3.
- 4) Mayo: Durante este periodo de tiempo, los factores tienen aproximadamente la misma contribución a la composición de las muestras colectadas.

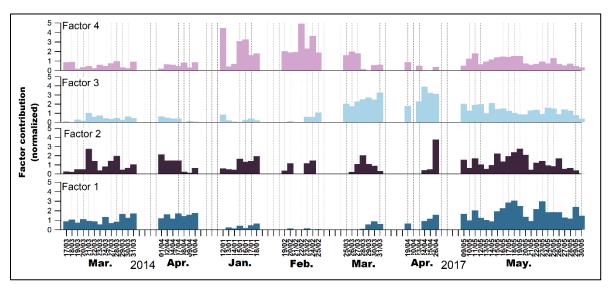


Ilustración 31 Series de tiempo de los factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF4_{PM2.5}.

En cuanto a la variabilidad espacial de los factores obtenidos en la solución base la prueba PMF4_{PM2.5}, las ilustraciones 32, 33 y 34 muestran un análisis por sitio de muestreo, de la contribución que los factores tienen a la composición de las muestras de PM_{2.5}.

En Ilustración 32 se muestra la contribución de los factores a las muestras de PM_{2.5} obtenidas en el sitio Juriquilla. De manera general, observamos que durante el 2014 los factores que más contribuyen a la composición de las muestras fueron el 1 y 2, con un 38 % y 27 %, respectivamente. Por otro lado, durante enero y febrero 2017 el factor con mayor porcentaje de contribución, a la composición de las muestras fue el 4 con un 53 % y 79 %, respectivamente. Mientras que, el factor 3 tiene el mayor porcentaje de contribución durante marzo y abril, 56 % y 64 % respectivamente. Para el mes de mayo, todos los factores tienen una contribución similar: factor 1: 24 %, factor 2: 27 %, factor 3: 26 % y factor 4: 23 %.

Por otra parte, de acuerdo con lo observado en la Ilustración 33, para el sitio Bomberos los factores con mayor contribución a las muestras, durante el 2014, fueron el 1 y 2 ambos con el 35 %, mientras que, los factores 3 y 4 tienen contribuciones mínimas y similares, 13 % y 16 % respectivamente. Nuevamente, debido a la falta de muestras, es complicado describir un esquema de contribuciones más específico.

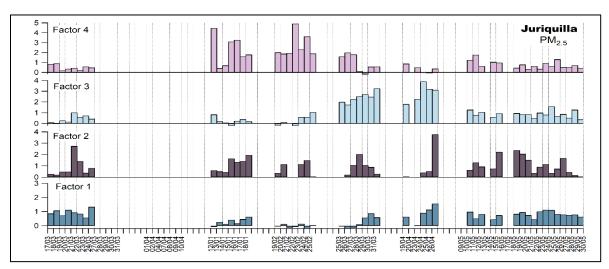


Ilustración 32 Contribuciones de los factores obtenidos en la solución de la prueba PMF4_{PM2.5}, a las muestras colectadas en Juriquilla.

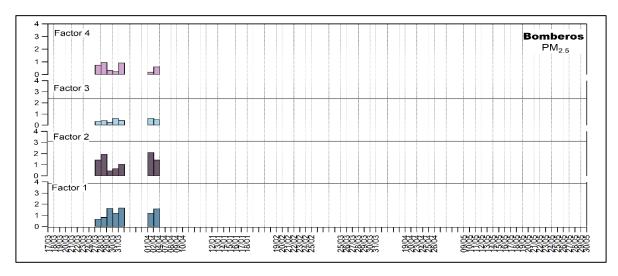


Ilustración 33 Contribuciones de los factores obtenidos en la solución de la prueba PMF4_{PM2.5}, a las muestras colectadas en Bomberos.

Finalmente, en la Ilustración 34 se muestran las contribuciones que cada factor tuvo a las muestras colectadas en el sitio Corregidora. Observamos que el factor 1 contribuye mayoritariamente a la composición de las muestras colectadas en 2014 y 2017 con un 53 % y 37 % respectivamente. Por otro lado, los factores 2 y 4 tienen una contribución similar en ambos periodos de muestreo, 22 % y 20 %; mientras que la contribución del factor 3 es mínima para las muestras de 2014, con un 5 % y más significativa en las muestras colectadas durante el 2017, con un 26 %.

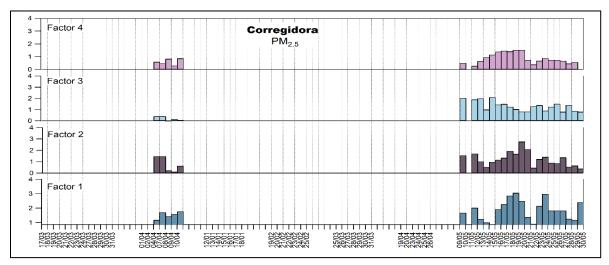


Ilustración 34 Contribuciones de los factores obtenidos en la solución de la prueba PMF 4, a las muestras colectadas en Corregidora.

6.2.4. Factores obtenidos en PM₁₀+PM _{2.5}

6.2.4.1. Resultados análisis preliminar datos de entrada

Resultados relación señal-ruido (S/N): Los resultados de este parámetro se muestran en la Tabla 44, donde se enlistan los elementos, el valor señal-ruido de cada uno y la categoría que les fue asignada. La mayoría de los elementos obtuvo un valor S/N de 9 o cercano a él; esto indica que la concentración de los elementos fue mucho mayor al ruido de fondo del equipo en el que se analizaron los filtros. En consecuencia, estos elementos se clasificaron como fuertes. Por otro lado, los valores señal-ruido del As y Se fueron menores que 8; por lo que fueron clasificados como débiles. Por lo tanto, su impacto en el modelo disminuyó al aumentar 3 veces el valor de su incertidumbre.

Elemento	S/N	Clasific.	Elemento	S/N	Clasific.	Elemento	S/N	Clasific.
Mg	9.2	Fuerte	Zn	9.1	Fuerte	Pb	9.2	Fuerte
Al	9.2	Fuerte	Ga	9.2	Fuerte	Ti	9.2	Fuerte
\mathbf{V}	9.2	Fuerte	As	7.6	Débil	Zr	9.2	Fuerte
Mn	9.2	Fuerte	Se	7.4	Débil	Sb	9.3	Fuerte
Fe	9.0	Fuerte	Cd	9.2	Fuerte	Nd	9.0	Fuerte
Ni	8.4	Fuerte	Cs	9.2	Fuerte	Sm	8.5	Fuerte
Co	9.0	Fuerte	Ba	9.2	Fuerte	Mo	8.8	Fuerte
Cu	9.2	Fuerte	Ce	9.2	Fuerte			

Tabla 44 Resultados análisis señal ruido obtenidos para las concentraciones de elementos traza de las muestras PM₁₀ Y PM_{2.5}

6.2.4.2. Resultados modelo base

De las tres soluciones base consideradas adecuadas al ejecutar el modelo EPA-PMF con las concentraciones de elementos traza determinadas en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}, en esta sección únicamente se describen los resultados obtenidos en la prueba **PMF4**_{PM10+PM2.5}, ya que, al comparar el ajuste de las soluciones base y los resultados de las pruebas estadísticas aplicadas a las mismas, proceso similar al descrito en las *secciones* 6.2.2 y 6.2.3, se concluyó que la solución base obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} reconstruye adecuadamente los datos de concentración de elementos traza y la solución es estable y reproducible.

Los parámetros de ejecución de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} se describen en la *sección 5.5* (Tabla 14).

Valor de análisis residual: La Ilustración 35 muestra el porcentaje de muestras, de cada elemento, cuyo valor residual está dentro del intervalo -3 y 3, en la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. Observamos que, en la mayoría de los elementos (17 de 23), más del 50% de las muestras tiene un valor residual ideal. Por lo tanto, podemos concluir que la solución base obtenida tiene un buen ajuste con los datos de entrada del modelo.

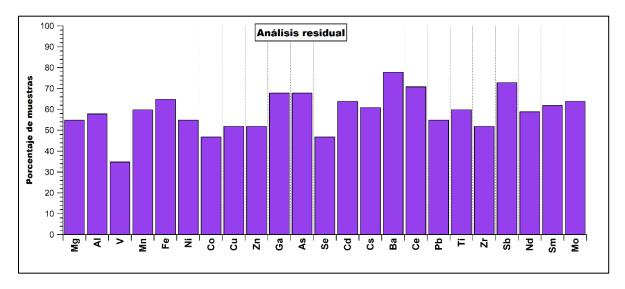


Ilustración 35 Porcentaje de muestras, por elemento, cuyo valor residual esta entre -3 y 3, para la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}.

Coeficiente de determinación: En la Tabla 45 se muestran los coeficientes de determinación obtenidos en la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. Observamos que, para la mayoría de los elementos, el coeficiente de determinación es mayor a 0.8. Por lo tanto, el modelo reconstruye de manera adecuada las concentraciones elementales en la mayoría de las muestras. Sin embargo, el valor de correlación de elementos como Se y Cd es bajo, lo cual se debe a que el modelo no reconstruye adecuadamente concentraciones altas y esporádicas. En la Ilustración 36 observamos la serie de tiempo obtenida para el Cd en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}; la línea roja representa las concentraciones obtenidas por el modelo y la línea azul representa las concentraciones obtenidas en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}. Notamos que los puntos de alta concentración de Cd (recuadro verde) no son modelados adecuadamente por el software, lo cual disminuye el valor del coeficiente de determinación.

Prueba	4.1	Prueba	4.1	Prueba	4.1
Elem.	R^2	Elem.	R^2	Elem.	R^2
Mg	0.9	Zn	0.6	Pb	0.6
Al	0.9	Ga	0.9	Ti	0.9
V	0.3	As	0.6	Zr	0.9
Mn	0.9	Se	0.2	Sb	0.8
Fe	0.9	Cd	0.5	Nd	0.9
Ni	0.9	Cs	0.9	Sm	0.9
Co	0.9	Ba	0.9	Mo	0.5
Cu	0.6	Ce	0.9		

Tabla 45 Coeficientes de determinación obtenidos en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}.

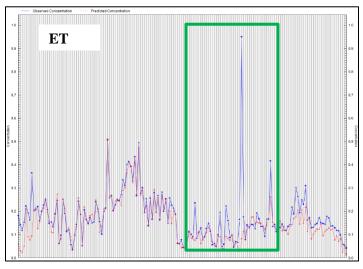


Ilustración 36 Serie de tiempo del Cd, obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. Comparación entre las concentraciones modeladas (línea roja) y las concentraciones originales (línea azul).

Contribuciones de los elementos a los factores: La Ilustración 37 muestra los perfiles de contribución elemental de los factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. Por otro lado, en la Tabla 46 se enlistan los elementos cuya contribución al factor es característica (>50%) e importante (>30%), según lo observado en la Ilustración 37.

Factor	Elementos
	Característicos
Factor 1	Mg, Al, Mn, Fe,
	Ni, Co, Ga, Cs, Ba,
	Ce, Ti Zr, Nd, Sm
Factor 2	Cu, Zn, Ga, Ba
Factor 3	V, As, Cd, Cs, Pb,
	Sb, Mo
Factor 4	Sb, Se, As, Zn, Cu

Tabla 46 Lista de elementos que caracterizan a cada factor obtenido en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}.

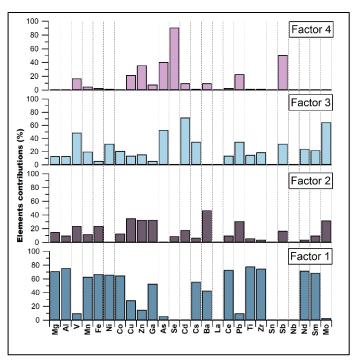


Ilustración 37 Perfil de los factores obtenidos en la prueba PMF4_{PMI0+PM2.5}.

6.2.4.3. Resultados pruebas estadísticas

Resultados prueba estadística DISP: La Tabla 47 muestra los resultados obtenidos en la prueba estadística DISP, aplicada en la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. La primera celda de cada tabla muestra el valor del error en la prueba estadística, la primera columna muestra los valores de dQ, las columnas nombradas con el número de factor enlistan el número de intercambios de identidad que dicho factor tuvo en cada nivel dQ. De acuerdo con los resultados obtenidos, no existe error en la prueba. Además, no hubo intercambios de identidad de los factores al obtener un valor dQ=4. Por lo tanto, la solución base obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} es estable.

Error= 0				
Cambio en	Factor	Factor	Factor	Factor
Q	1	2	3	4
dQ= 4	0	0	0	0
dQ=8	0	0	0	0
dQ=15	0	0	0	0
dQ=25	0	0	0	0

Tabla 47 Resultados de la prueba DISP, ejecución PMF4_{PM10+PM2.5}.

Resultados prueba estadística BS: En la Tabla 48 se muestran los resultados obtenidos al aplicar la prueba estadística BS a la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. La primera columna de la tabla enlista los Factores BS, el resto de las columnas muestran el número de reensambles en los que los Factores BS se asociaron con los factores base; finalmente, la última columna muestra el número de reensambles en los que los Factores BS no se relacionaron con ningún factor base (no mapeados). Según los resultados mostrados en la Tabla 48, 3 de los cuatro factores BS (1,3 y 4) se asociaron en más del 75 % de los reensambles con el mismo factor base; mientras que, el factor BS 2 se relacionó el 69 % de los reensambles con el factor base 2 y el 16 % con el factor base 3. Estos resultados muestran una posible relación entre los factores 2 y 3 de la solución base. Sin embargo, al disminuir el número de factores a obtener en el modelo, el mapeo de los factores no mejora significativamente, ya que, nuevamente uno de los factores BS se correlaciona en menos del 80 % de los reensambles con el mismo factor de la solución base. Por lo tanto, se concluyó que la solución base obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} es reproducible.

	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4	No mapeados
Factor BS 1	95	0	0	0	0
Factor BS 2	8	69	16	2	0
Factor BS 3	3	0	92	0	0
Factor BS 4	3	0	10	82	0

Tabla 48 Resultados obtenidos en la prueba BS, ejecución PMF4_{PM10+PM2.5}.

Resultados prueba estadística BS-DISP: Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 49; la primera columna muestra el valor dQ, las columnas nombradas con el número de factor base enlistan el número de intercambios de identidad que dicho factor tuvo en dQ= 0.5. Observamos que se registraron intercambios en todos los factores. Por lo tanto, según los resultados de esta prueba estadística, pueden existir soluciones alternas con las mismas bases físicas que la solución base, las cuales podrían considerarse adecuadas. Por lo tanto, la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} es inestable.

PMF 4	Factor base 1	Factor base 2	Factor base 3	Factor base 4
dQ = 0.5	9	7	3	8

Tabla 49 Resultados obtenidos en la prueba BS-DISP, ejecución PMF4.

Sin embargo, al aplicar la prueba estadística BS-DISP a las soluciones base con 3 y 5 factores, se obtuvieron resultados similares, es decir, se registraron intercambios de identidad de los factores. Por lo tanto, se concluyó que a pesar de los resultados obtenidos en la prueba estadística BS-DISP para la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, ésta es la solución que mejor reconstruyó los datos de concentración de elementos traza medidos en las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}.

6.2.4.4. Series de tiempo y variación espacial de los factores

Las series de tiempo y variación espacial se obtuvieron a partir de las contribuciones normalizadas que cada factor, obtenido en la solución base de la prueba $PMF4_{PM10+PM2.5}$, tuvo a las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$.

En la Ilustración 38 se presentan las series de tiempo de los factores obtenidos en la solución base de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. El eje de las ordenadas representa la serie de tiempo del muestreo, mientras que el eje de las abscisas representa la contribución normalizada de cada factor a las muestras. La contribución de los factores a las muestras puede dividirse en 4 periodos de tiempo:

- 2014: El factor con mayor contribución a la composición de las muestras fue el 2.
 Mientras que los factores 3 y 4 tienen una contribución mínima.
- 2) Enero-febrero 2017: El factor con mayor contribución a las muestras fue el 4. La contribución de los factores 2 y 3 fue mínima.

- 3) Marzo-abril 2017: Todos los factores tienen una contribución similar a la composición de las muestras.
- 4) Mayo 2017: Los factores con mayor contribución a las muestras fueron el 1 y 3. Mientras que, las contribuciones de los factores 2 y 4 fueron mínimas.

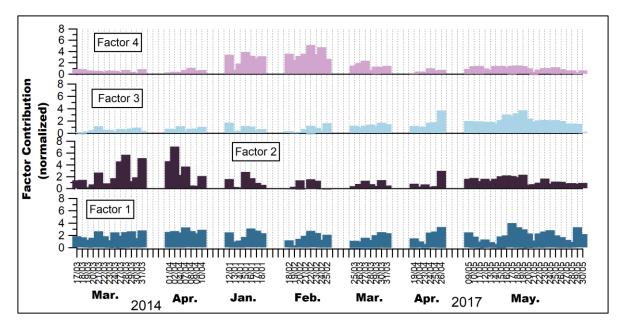


Ilustración 38 Serie de tiempo de los factores obtenidos en la prueba PMF4_{PMI0+PM2.5}.

Respecto a la variabilidad espacial de los factores obtenidos en la solución base la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, las ilustraciones 39, 40 y 41 muestran un análisis por sitio de muestreo, de la contribución que los factores tienen a la composición de las muestras de PM₁₀ y PM_{2.5}. En la Ilustración 39 se muestra la contribución de los factores a las muestras obtenidas en sitio Juriquilla. Observamos que las muestras colectadas en el 2014 tienen una mayor contribución de los factores 1 y 2, 36 % y 25 % respectivamente. La contribución del factor 1 a las muestras es constante durante todo el periodo de muestreo.

Respecto a las muestras colectadas en el 2017, en Juriquilla, pueden dividirse en dos periodos, esto según lo observado en la Ilustración 39:

- Enero, febrero y marzo: Durante estos meses, el factor que más contribuyó a la composición de las muestras fue el 4, con un 70 %
- 2) Abril-Mayo: El factor con mayor contribución a las muestras colectadas en este periodo fue el 3 con un 43 % en abril y 36 % en mayo.

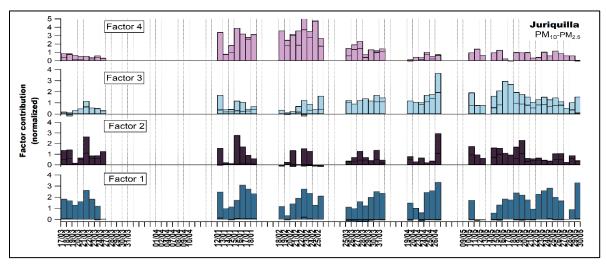


Ilustración 39 Contribución de los factores obtenidos en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, a las muestras colectadas en el sitio Juriquilla.

Por otro lado, los resultados obtenidos para el sitio Bomberos, se muestran en la Ilustración 40. El factor con mayor contribución a las muestras colectadas en este sitio fue el 2, con un 58 %. Mientras que los factores 3 y 4 tiene una contribución mínima, con un 16 % y 9 % respectivamente.

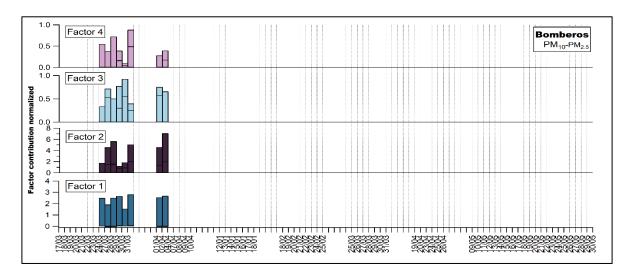


Ilustración 40 Contribución de los factores obtenidos en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, a las muestras colectadas en el sitio Bomberos.

Finalmente, las muestras colectadas en el sitio Corregidora durante el 2014 tienen una alta contribución del factor 1 y 2, 28 % y 33 % respectivamente. Mientras que, las muestras colectadas en el 2017 tienen una mayor contribución del factor 3, con un 35 %. Aunque, los factores 1 y 2 también contribuyen a estas muestras de manera significativa, con un 19 % y 27 % respectivamente. Los resultados se muestran en la Ilustración 41.

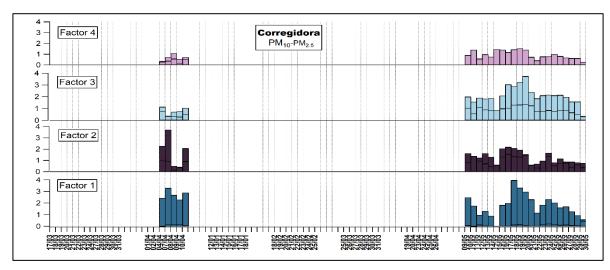


Ilustración 41 Contribución de los factores obtenidos en la prueba PM4_{PM10+PM2.5}, a las muestras colectadas en el sitio Corregidora.

Los resultados de la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} no se retomarán en la sección Discusión; ya que de acuerdo con los resultados de las pruebas estadísticas (BS y BS-DISP) la solución no es estable y reproducible. Además, los perfiles y las series de tiempo de los factores modelados en esta prueba no son confiables para reconstruir o describir las concentraciones de elementos trazas, sobre todo en PM_{2.5}. La comparación entre los perfiles y las series de tiempo de los factores modelados en las pruebas PMF3_{PM10}, PMF4_{PM2.5} y PMF4_{PM10+PM2.5} se muestra en la *Sección E*.

7. Discusión

7.1. Cumplimiento de la normatividad oficial mexicana

En la Ilustración 42 se muestran las concentraciones de PM₁₀ (parte inferior) y PM_{2.5} (parte superior) obtenidas en los muestreos realizados durante el 2014 y 2017 en la ZMQ; con una línea roja se representan las concentraciones máximas permitidas en un promedio de 24 horas, según la normatividad mexicana: 75 μg/m³ para PM₁₀ y 45 μg/m³ para PM_{2.5} (SSA, 2014). Según los resultados obtenidos en PM₁₀, las muestras colectadas en 2014 no superan el límite de concentración establecido por la normatividad mexicana. Mientras que, en 2017 dos días del mes de febrero, en la estación Juriquilla, y uno en el sitio Corregidora en el mes de mayo, sobrepasan la concentración máxima establecida en la normatividad mexicana. Por otro lado, de acuerdo con los resultados obtenidos en PM_{2.5}, en 2014 no se obtuvieron concentraciones que excedan el límite establecido por la normatividad mexicana. Sin embargo, en 2017, 3 concentraciones exceden el límite máximo, una en febrero, otra en marzo y la última en mayo, todas colectadas en el sitio Juriquilla. En consecuencia, se concluyó que en el 2017 las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5}, del sitio Juriquilla, superan la concentración límite establecida en la normatividad mexicana; al igual que las concentraciones de PM₁₀ obtenidas en el sitio Corregidora.

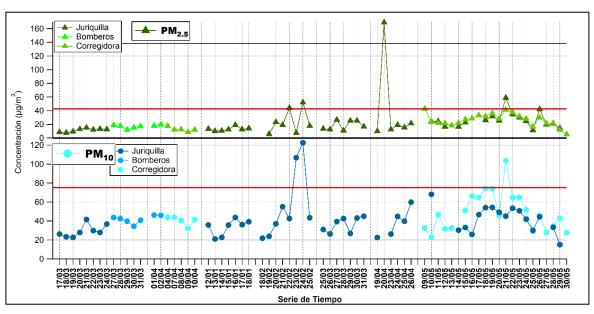


Ilustración 42 Series de tiempo de las concentraciones de PM₁₀ (parte inferior) y PM_{2.5} (pate superior). La línea roja representa el límite de concentración, en un promedio de 24 horas, establecido por la normatividad mexicana

7.2. *Relación PM*_{2.5}/*PM*₁₀

De acuerdo con los resultados descritos en la *sección* 6.1.4, los elementos traza se clasificaron en 3 grupos diferentes, dependiendo del valor de la relación $PM_{2.5}/PM_{10}$:

- A) Elementos con valor ≤ 0.3: Ti, Al, Zr, Ce, Fe, Ni, Mg, Nb, Nd, Co, Cs, Sm, Ga y Mn. La mayor concentración de estos elementos se encuentra en la fracción gruesa de las partículas; de modo que, puede establecerse una relación entre estos elementos y fuentes de emisión de PM₁₀, como re-suspensión de polvo mineral (Querol et al., 2008).
- B) Elementos con valor entre 0.3 y 0.6: Ba, La, Cu, Pb, Mo, V. La concentración de estos elementos es similar en ambos tamaños de partícula; como resultado es complicado establecer una relación entre estos y fuentes de emisión de PM.
- C) Elementos con valor ≥ 0.6: Zn, Cd, As, Sb, Se y Sn. La mayor concentración de estos elementos se encuentra en la fracción fina de las partículas (PM_{2.5}); por lo tanto pueden relacionarse con fuentes de emisión de PM_{2.5}, como procesos de combustión o emisiones industriales (Seinfeld & Pandis, 2006).

7.3. Relación factores- fuentes de emisión de PM

La relación entre los factores obtenidos en las soluciones base de las diferentes pruebas realizadas con el modelo PMF y las fuentes de emisión de PM, se estableció a partir del perfil de los factores, considerando únicamente elementos característicos e importantes de cada factor. Los elementos se clasificaron de acuerdo con su porcentaje de contribución al perfil: elementos cuya contribución fue mayor al 50% se consideraron como característicos, elementos con una contribución de entre 30% y 50% se consideraron importantes y elementos con una contribución <30% se clasificaron como mínimos. La Tabla 50 muestra la clasificación de los elementos, obtenida para los diferentes factores de las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. Las columnas de la tabla enlistan el número de factor, mientras que las filas muestran la clasificación de los elementos en cada factor. Los elementos marcados en rojo son aquellos que se clasificaron como característicos o importantes en las 3 pruebas.

De acuerdo con lo presentado en la Tabla 50 el perfil del factor 1 es similar en las 2 pruebas (PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}). Los elementos característicos de los factores 1 son: Mg, Al, Fe, Mn, Ba Ce, Nd y Sm; de acuerdo con lo descrito en la *sección* 7.2, estos elementos se encuentran principalmente en la fracción gruesa de las partículas (PM_{2.5}/PM₁₀<0.3) y están asociados a emisiones de polvo mineral, sobre todo el Al, Fe, Mg (Murillo et al., 2013). Por lo tanto, se concluyó que el **primer factor** probablemente representa a las **emisiones de origen cortical** o **re-suspensión de polvo mineral** (Barrera et al., 2012; Manousakas et al., 2017; Moon et al., 2008; Querol et al., 2008).

El perfil de los factores clasificados como fuentes corticales se muestra en la Ilustración 43; la cual presenta el porcentaje de contribución que cada elemento tuvo al perfil. Observamos que, la lista de elementos cuya contribución al perfil fue mayor que 30 % (línea roja) coincide en los dos factores (Factor 1 prueba PMF3_{PM10} y Factor 1 prueba PMF4_{PM2.5}). Por otro lado, la Ilustración 44 muestra la dependencia entre el perfil de la fuente cortical obtenido en la prueba PMF3_{PM10} (eje de las abscisas) y el perfil de la fuente cortical obtenido en la prueba PMF4_{PM25} (eje de las ordenadas), la contribución de los elementos clasificados como característicos en ambos perfiles están señalados con puntos verdes. Observamos que existe linealidad entre ambos grupos de datos, la cual se refleja en su valor de correlación lineal (R²=0.6). Estos resultados comprueban la similitud entre el perfil de los factores clasificados como fuentes corticales.

De acuerdo con lo presentado en la Tabla 50, los perfiles de los factores 2 obtenidos en las diferentes pruebas (PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}) no son completamente similares entre ellos. En consecuencia, la relación entre factor y fuente de emisión de PM se estableció a partir de la lista de elementos cuya contribución a los perfiles de los dos factores fue característica e importante; estos elementos fueron el V, Ni, Pb, Zn y Mo. La concentración de la mayoría de estos elementos es similar en ambos tamaños de partícula, según lo descrito en la *sección* 7.2. De acuerdo con los autores (Moon et al., 2008; Querol et al., 2008) el V y Ni están asociados a la **combustión de combustibles fósiles**. Mientras que, **Pb, Cd, Zn y Mo** generalmente se relacionan con **procesos industriales** (Gaita et al., 2014; Moon et al., 2008; Querol et al., 2008). Por lo tanto, se concluyó que el **segundo factor representa emisiones industriales** cuyo proceso incluye quema de combustibles fósiles.

En la Ilustración 45 se muestra el perfil de los factores clasificados como fuentes industriales, se presenta el porcentaje de contribución que cada elemento tuvo al perfil. Como se mencionó en el párrafo anterior, la lista de elementos característicos e importantes de cada factor varía según la prueba. El perfil del factor obtenido en la prueba PMF3_{PM10}, tiene una aportación importante de 17 elementos. Contrario a lo observado en el factor obtenido en la prueba PMF4_{PM2.5}, donde únicamente 6 elementos contribuyen de manera importante al perfil. La diferencia en el número de elementos cuya contribución a los perfiles fue importante se debe a que, al modelar 4 factores (prueba PMF4_{PM10}), los elementos característicos del factor industrial obtenido en la prueba PMF3_{PM10}, se dividen en los factores 2 y 3 de la prueba PMF4_{PM2.5}.

La Ilustración 46 muestra la dependencia de los perfiles de las fuentes industriales de las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. El perfil de la fuente industrial obtenido en la prueba PMF3_{PM10} se relacionó con la suma de los perfiles 2 y 3 de la prueba PMF4_{PM2.5}, esto debido a la diferencia de factores modelados en cada prueba. Al comparar los perfiles obtenidos en las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}, se obtuvo una R²= 0.4 y, en la Ilustración 46 observamos una mayor dispersión de los datos, con respecto a la línea 1-1 (línea negra), por lo tanto, la correlación entre ambos perfiles es baja.

El factor 3 únicamente se modeló en la prueba PMF4_{PM2.5}. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 50, el perfil del factor 3 obtenido es caracterizado por los elementos: **Ni, As, Cd, Nd, Pb y Sn.** Según lo descrito en la *sección 7.2*, la mayoría de estos elementos se encuentran principalmente en la fracción fina de las partículas; por lo tanto, se pueden asociar con fuentes de emisión de PM_{2.5} como procesos de combustión (Seinfeld & Pandis, 2006). El Ni, Cd y As están relacionados con emisiones de combustión de gasolina (Moon et al., 2008); mientras que, el Sn, Nd y Pb están relacionados con emisiones de polvo de carretera (Querol et al., 2008). Por lo tanto, concluimos que este factor **posiblemente representa emisiones de polvo de carretera** (Querol et al., 2003, 2008), el cual incluye el **desgaste de piezas de automóviles o carreteras** y emisiones de **combustión de gasolina**. En la Ilustración 47 se muestra el perfil del factor clasificado como fuente polvo de carretera obtenido en la prueba PMF4_{PM2.5}.

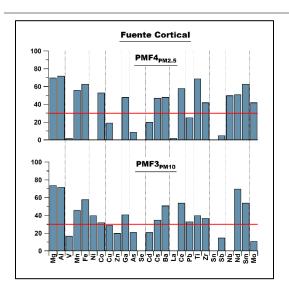


Ilustración 43 Perfil de los factores clasificados como fuentes corticales. La línea roja marca el 30%, porcentaje mínimo de una contribución importante.

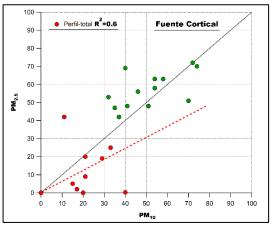


Ilustración 44 Dependencia entre los perfiles de los factores clasificados como fuentes corticales de las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. La línea negra representa valores 1-1 y la roja la regresión lineal de ambas variables.

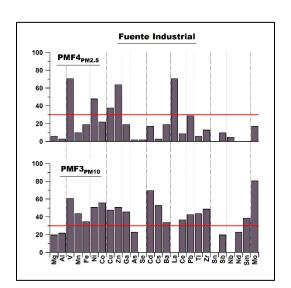


Ilustración 45 Perfil de los factores clasificados como fuentes industriales. La línea roja marca el 30%, porcentaje mínimo de una contribución importante.

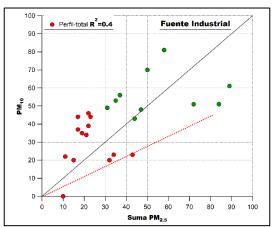


Ilustración 46 Dependencia entre los perfiles de los factores clasificados como fuentes industriales de las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. La línea negra representa valores 1-1 y la roja la regresión lineal de ambas variables.

Finalmente, los factores 4 obtenidos en las diferentes pruebas PMF tienen un perfil similar, de acuerdo con lo presentado en la Tabla 50. Los **elementos que caracterizan** a este factor son: **As, Se, Sb, Zn y Pb**; estos elementos se encuentran principalmente en la fracción fina de las partículas, según lo discutido en la *sección* 7.2, por lo que están asociados a fuentes de emisión de PM_{2.5}. De acuerdo con Chueinta et al., 2000, los elementos Sb, Zn y As están relacionados con **emisiones de incineración**. Por lo tanto, se concluyó que el **factor cuatro** representa emisiones originadas por el **proceso de incineración**, siendo el Sb un elemento característico de la incineración **de desechos**.

La Ilustración 48 muestra el perfil de los factores clasificados como fuentes incineración, obtenidos en las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. Observamos que la lista de elementos con una contribución al perfil mayor al 30% es similar en los dos factores. Por otra parte, la Ilustración 49 muestra el gráfico obtenido al comparar el perfil de las fuentes incineración de las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. Observamos que existe linealidad entre los datos, lo cual se refleja en el valor de correlación, R²=0.8. Estos resultados sustentan la conclusión de clasificar ambos factores como la misma fuente de emisión de PM.

Tabla 50 Clasificación de los elementos traza de acuerdo con su porcentaje de contribución a cada perfil obtenido en las pruebas PMF3_{PM10}, PMF4_{PM2.5}, PMF4_{PM10+PM2.5}.

	Clasificación Elementos	Factor 1 <i>Cortical</i>	Factor 2 <i>Industrial</i>	Factor 3 Polvo de carretera	Factor 4 <i>Incineración</i>
	Característicos	Mg, Al, Fe, Ba, Nd, Sm, Ce.	V, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Mo, Cs.		As, Se, Sb
PM ₁₀	Importantes	Mn, Ti, Zr, Ni, Co, Cu, Ga, Cs, Pb,	Ba, Mn, Fe, Cu, Ga, Ce, Ti, Zr, Sm		Zn, Pb, Cu, V.
	Mínimos	V, Zn, As, Cd, Sb, Mo	Mg, Al, As, Se, Sb, Nd		Mg, Al, Mn, Fe, Ni, Co, Ga, Cd, Cs, Ba, Ce
PM _{2.5}	Característicos	Mg, Al, Mn, Fe, Ti, Sm, Ce.	V, Zn, Ni, La.	Sn	Se, Sb
	Importantes	Ba, Zr, Nd, Mo, Pb, Nb, Ga, Cs.	Pb, Co, Sb, Cu.	Ni, As, Cd, Nd, Mo, Nb, Cs.	Cu, Zn, As, Pb, Cd, Ba, Zr, Ga.
	Mínimos	V, Ni, Zn, Cu, As, Se, Cd, La, Sn	Mg, Al, Mn, Fe, Ga., As, Se, Cd, Cs, Ba, Ce, Ti, Zr	Mg, Al, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Se, Ba, La, Ce, Pb, Ti	Mg, Al, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cs, La, Ti, Sn, Nb, Nd, Sm, Mo

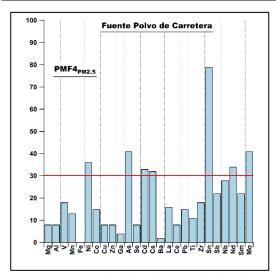


Ilustración 47 Perfil de los factores clasificados como fuentes "Polvo de carretera". La línea roja marca el 30%, porcentaje mínimo de una contribución importante.

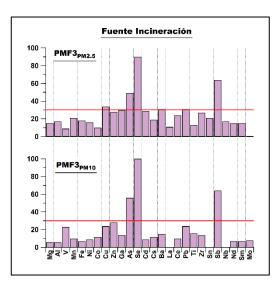


Ilustración 48 Perfil de los factores clasificados como fuentes de incineración. La línea roja marca el 30%, porcentaje mínimo de una contribución importante.

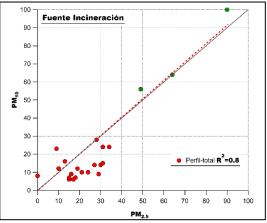


Ilustración 49 Dependencia entre los perfiles de los factores clasificados como fuentes de incineración de las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. La línea negra representa valores 1-1 y la roja la regresión lineal de ambas variables.

7.4. Series de tiempo fuentes de emisión PM

En esta sección se describen las series de tiempo de las fuentes de emisión de PM obtenidas en las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}. Además, se muestran una serie de gráficos de pastel que presentan el porcentaje de contribución que cada fuente de emisión tuvo a la masa total de las partículas colectadas. Estos gráficos de pastel se obtuvieron al agregar la masa total (gravimétrica) de las partículas, obtenida en cada muestra (Anexo Sección F), a la matriz de entrada del software y clasificarla como una especie débil. De esta forma aumentamos su incertidumbre y disminuimos el impacto que tiene en el modelo; esto se realizó con el objetivo de visualizar la influencia que tienen las fuentes de emisión en la concentración de partículas. Sin embargo, para corroborar los resultados presentados en los gráficos de pastel, es necesario agregar al modelo la concentración de otros compuestos que forman parte de la caracterización química de las partículas, por ejemplo: silicio, potasio, sulfatos, nitratos, carbono negro y elemental y cloruros.

De acuerdo con lo descrito en la sección 6.2.2.3 (la ilustración 22) y con lo observado en la Ilustración 50, se concluye que las emisiones corticales son las que más aportaron a la masa total de las partículas durante el 2014, con más del 60 %. Por otro lado, en el 2017 las emisiones antrópicas (industria e incineración) tienen una mayor contribución (>50 %) a la masa total gravimétrica de PM₁₀. Durante los primeros dos meses del 2017, las contribuciones de las fuentes cortical e industrial, a la masa total gravimétrica de PM₁₀, son las más importantes. Mientras que marzo, abril y mayo las emisiones con mayor contribución a la masa total de PM₁₀ fueron las industriales.

Según lo establecido en los anuarios económicos de Querétaro de los años 2014 y 2017, el número de parques industriales en la ZMQ, en ambos años, fue el mismo (34) (SEDESU, 2017). Sin embargo, al analizar el Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (RETC), se encontró que de 2014 a 2017 hay un aumento en la cantidad (kg/año) de Ni y Pb emitido a la atmósfera por empresas, en forma de polvo o humo respirable (SEMARNAT, 2019). Por lo tanto, ya que estos elementos son característicos de las emisiones industriales y de incineración, podría explicarse el aumento en la contribución de estas fuentes de emisión a la masa total de partículas en 2017. Además, deben considerarse las emisiones de empresas

cercanas a la ZMQ, pero fuera del estado de Querétaro, ya que estas pueden ser transportadas hasta los sitios de muestreo de este estudio.

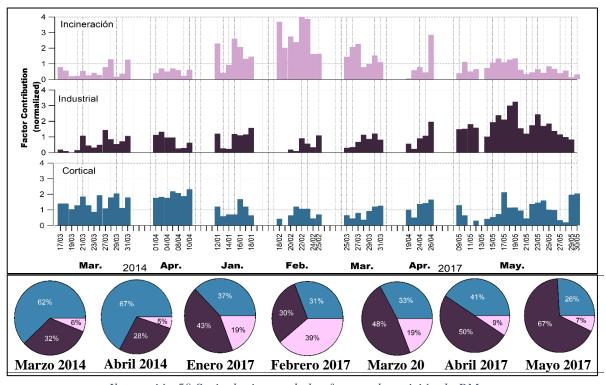


Ilustración 50 Serie de tiempo de las fuentes de emisión de PM₁₀.

Por otro lado, según lo descrito en la sección *6.2.3.4* (Ilustración 31) y lo observado en la Ilustración 51 se concluye que, durante el 2014, las emisiones corticales tienen el mayor porcentaje de contribución a la masa total gravimétrica de PM_{2.5} (>40 %); contrario a lo observado en 2017, año en el que las fuentes antrópicas (industria, incineración y polvo de carretera) presentan una mayor contribución (>80 %). Durante los primeros dos meses del 2017, las emisiones asociadas a procesos de incineración son las más importantes. Adicionalmente en marzo y abril la fuente con mayor porcentaje de contribución a la masa total gravimétrica de partículas fue Polvo de carretera. En marzo y abril del 2014, Polvo de carretera tuvo un porcentaje de contribución a las muestras de <20 %, y en marzo y abril del 2017, su porcentaje de contribución fue de más del 50 %. Este incremento puede asociarse a un aumento en el parque vehicular de la ZMQ; en 2014, a nivel estatal se cuantificaron

400,000 autos particulares (SEDESU, 2017); mientras que, en 2017 el parque vehicular aumento a 757 mil 663 unidades, de las cuales la ZMQ concentró el 71% (SEDESU, 2018).

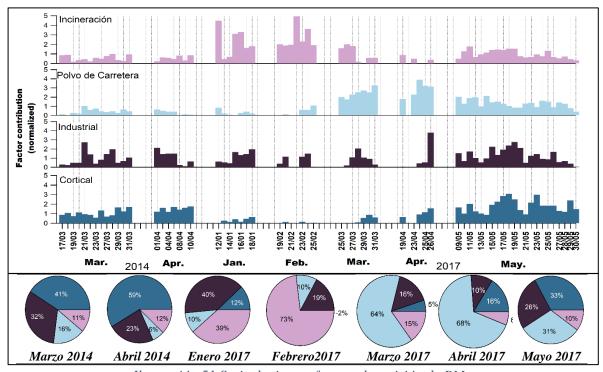


Ilustración 51 Serie de tiempo fuentes de emisión de PM_{2.5}.

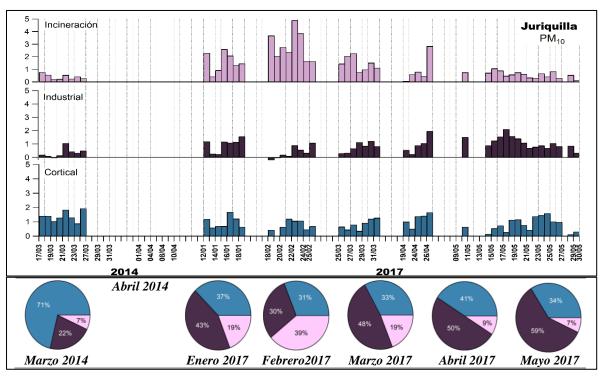
Por otra parte, al comparar las contribuciones de las diferentes fuentes de emisión a la masa total gravimétrica de las partículas PM₁₀ y PM_{2.5}, en las gráficas de pastel de las ilustraciones 66 y 67 observamos que las emisiones corticales tienen una menor contribución en las muestras de PM_{2.5}, lo cual se debe a que esta fuente emite principalmente partículas gruesas (Pope et al., 2006). Además, las emisiones de Polvo de carretera únicamente son visibles en PM_{2.5}, ya que la quema de gasolina o diésel asociada a los medios de transporte emite principalmente partículas finas (Seinfeld & Pandis, 2006). La contribución de las emisiones de Polvo de carretera a la masa total de PM_{2.5}, disminuye la contribución (en proporción) que las emisiones por procesos industriales tienen al mismo tamaño de partícula; sobre todo en marzo, abril y mayo del 2017.

7.5. Variabilidad espacial fuentes de emisión de PM

Las ilustraciones 52, 53 y 54 muestran las series de tiempo de las fuentes de emisión de PM_{10} en Juriquilla, Corregidora y Bomberos, respectivamente. Al comparar la contribución que cada fuente tiene a las muestras de PM_{10} , en los diferentes sitios de muestreo, observamos que:

- a) En 2014, de acuerdo con los gráficos de pastel de las Ilustraciones 52, 53 y 54 la contribución de las emisiones corticales a las muestras colectadas en Juriquilla y Corregidora fue similar (>60 %); mientras que, en Bomberos esta contribución disminuyó un 10 %; lo cual puede asociarse a las características particulares de cada sitio; ya que, el sitio Bomberos se encuentra en el centro de la zona urbana, y los sitios Juriquilla y Corregidora están rodeados por zonas habitacionales. Además, alrededor de ambos sitios, se desarrollan actividades que favorecen la emisión de polvo mineral, como agricultura (Corregidora) y construcción (Juriquilla) (IPCC, 2001). Por otra parte, el porcentaje de contribución de las emisiones industriales y de incineración, a las muestras de PM₁₀, no presentó variaciones en los diferentes sitios de muestreo.
- b) Según lo observado en las series de tiempo de la Ilustración 52, en los meses enero, febrero y marzo las emisiones por procesos de incineración son mayores, respecto al resto del año. Esto está relacionado a un aumento en la concentración de Sb (elemento característico de esta fuente) durante los mismos meses (Anexo B 22); el Sb es un indicador de quema de basura o desperdicios (Chueinta et al., 2000), ya que es utilizado como retardante en el proceso de combustión de plástico. A aproximadamente 5 km al suroeste de distancia del sitio Juriquilla, se localiza el relleno sanitario Mompaní, lugar que alberga los desperdicios del municipio de Querétaro. Debido a la cercanía de ambos lugares, Juriquilla y el relleno sanitario, se puede inferir que el Sb proviene de la quema de desperdicios dentro del relleno sanitario; sin embargo, no existen información pública que permita comprobarlo. Además, en las colonias cercanas al sitio de muestreo (Rancho Largo al este y Santa Rosa Jauregui al norte) se acostumbra a quemar basura en las calles; esta práctica puede justificar el incremento en la contribución de esta fuente de emisión a la masa total de PM.

Por otra parte, en mayo 2017, la contribución de las emisiones industriales a las muestras de PM₁₀ colectadas en el sitio Corregidora fue mayor, en comparación con su contribución a las muestras del sitio Juriquilla; aunque en ambos sitios las emisiones industriales fueron las más importantes. La diferencia en el porcentaje de contribución entre las muestras de los sitios Corregidora y Juriquilla está relacionada con el tipo de industrias que se localizan alrededor de cada sitio. Además, recientemente se ha estudiado la posibilidad de que las emisiones de la refinería "Ing. Antonio M. Amor", ubicada en el municipio de Salamanca, Gto. a 80 km del sitio Corregidora, tengan un impacto en la contaminación del aire de la ZMQ. Rozanes (2019) concluyó que de enero a mayo del 2014 al 2017, existen patrones de flujo de viento provenientes del suroeste de la ZMQ, dirección en la que se encuentra la refinería. Por lo tanto, es probable que las emisiones a la atmósfera de la refinería contribuyan a los niveles de contaminación atmosférica de la ZMQ, sobre todo en el sitio Corregidora, que es el más cercano.



*Ilustración 52 Series de tiempo fuentes de emisión de PM*₁₀ *en Juriquilla.*

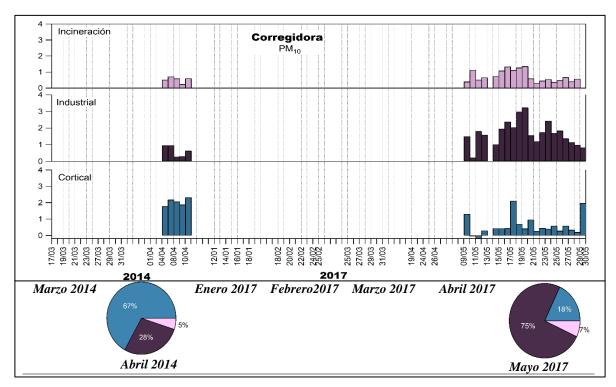


Ilustración 53 Series de tiempo fuentes de emisión de PM₁₀, Corregidora.

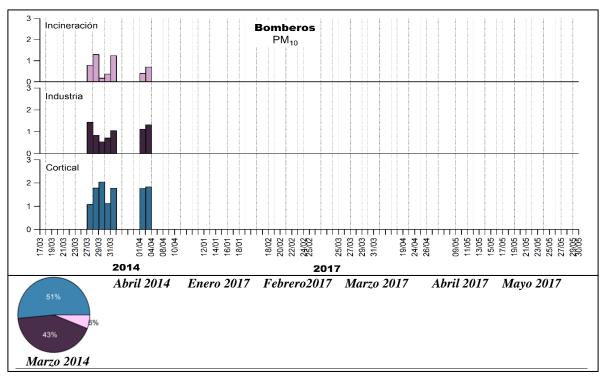


Ilustración 54 Series de tiempo fuentes de emisión de PM₁₀, Bomberos.

Respecto a la variabilidad espacial de las fuentes de emisión de PM_{2.5}, en las Ilustraciones 55, 61 y 62 se muestran las series de tiempo de cada fuente en los diferentes sitios de muestro, Juriquilla, Corregidora y Bomberos, respectivamente. Al comparar la contribución que cada fuente tiene a las muestras de PM_{2.5}, se observó que:

- a) En 2014, las emisiones corticales fueron las que mayor contribución tuvieron a la masa total de las muestras de PM_{2.5} colectadas en los tres sitios de muestreo; sobre todo en el sitio Corregidora, donde su porcentaje de contribución fue de más de 50% (Ilustración 61), lo cual puede asociarse con la presencia, en los alrededores del sitio, de terrenos destinados a la agricultura de temporal, actividad que favorece la emisión de polvo mineral (IPCC, 2001). Por otro lado, se registró un aumento en el porcentaje de contribución de las emisiones industriales, a las muestras colectadas en los tres sitios, lo cual se debe a que las partículas de este origen tienen, predominantemente, un diámetro menor que 2.5 μm. Finalmente, de acuerdo con las características de cada sitio de muestreo, se esperaba una mayor contribución de las emisiones "Polvo de carretera" a las muestras colectadas en Bomberos, ya que este sitio se localiza cerca de una de las avenidas más transitadas de la ciudad; sin embargo, la contribución que esta fuente tuvo a la muestras, fue similar en los tres sitios de muestreo. En consecuencia, en el 2014, las emisiones antrópicas que más contribuyeron a la masa total de partículas fueron las industriales.
- b) En el sitio Juriquilla, durante el 2017, de acuerdo con lo observado en la Ilustración 55, las emisiones antrópicas (industriales, incineración y polvo de carretera) contribuyeron, en mayor porcentaje, a la masa total gravimétrica de PM_{2.5}. Durante enero y febrero, las emisiones de incineración tuvieron el mayor porcentaje de contribución a las muestras, asociado a un aumento en la concentración de Sb. Mientras que, en marzo y abril las emisiones de "Polvo de carretera" fueron más significativas, lo cual puede estar asociado con el aumento en el parque vehicular (SEDESU, 2018). Por otro lado, a aproximadamente 15 km al norte del sitio Juriquilla, se ubica la empresa Bravo Energy México, que se dedica al tratamiento de residuos peligrosos (Energy, 2019). De acuerdo con el RETC, en 2017 esta empresa emitió a la atmósfera entre 30 kg/año y 57 kg/año de Ni y Cd en forma de polvos

respirables (SEMARNAT, 2019). Estos elementos se clasificaron como característicos tanto de la fuente industrial como de la fuente "Polvo de carretera", por lo que las emisiones de esta empresa pueden haber influido en el aumento del porcentaje de contribución de ambas fuentes de emisión, a las muestras colectadas en marzo y abril 2017. Finalmente, en mayo 2017, las fuentes de emisión tuvieron un porcentaje de contribución similar, excepto incineración, en las muestras colectadas en Juriquilla. Contrario a lo observado en el sitio Corregidora, donde las emisiones corticales son más significativas, como se esperaba, de acuerdo con las características del sitio.

En las ilustraciones 56, 57, 58, 59 y 60 se muestran las rosas de vientos obtenidas a partir de los datos de dirección y velocidad de viento de la estación Juriquilla-Qro, la cual pertenece a la Red de Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA). Observamos que, durante enero y febrero, las direcciones de viento predominantes fueron Suroeste y Norte, lo cual corresponde con la ubicación del tiradero de basura Mompaní y la comunidad Santa Rosa Jauregui. Esto podría justificar la mayor contribución de la fuente incineración a la masa total de PM_{2.5}.

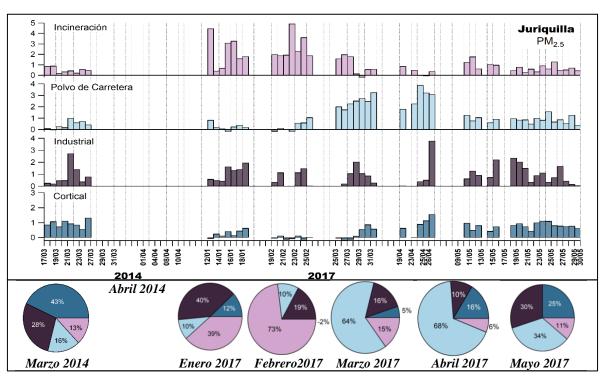


Ilustración 55 Series de tiempo fuentes de emisión de PM_{2.5}, Juriquilla.

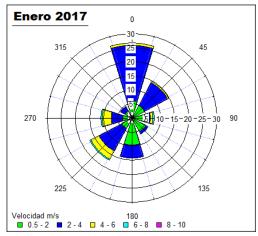


Ilustración 56 Rosa de vientos del 11 al 19 de enero del 2017, sitio Juriquilla.

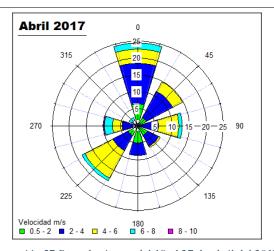


Ilustración 57 Rosa de vientos del 18 al 27 de abril del 2017, sitio Juriquilla

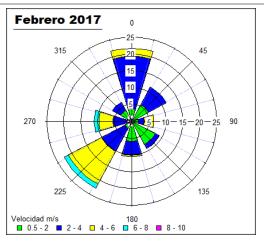


Ilustración 58 Rosa de vientos del 18 al 26 de febrero del 2017, sitio Juriquilla.

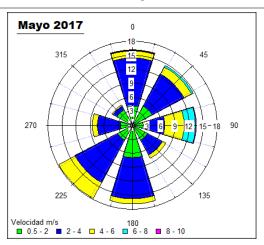


Ilustración 59 Rosa de vientos del mes de mayo, sitio Juriquilla

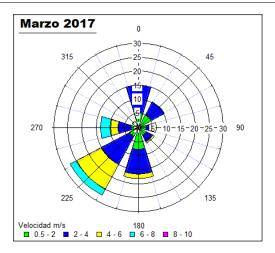


Ilustración 60 Rosa vientos del 24 al 31 de marzo del 2017, sitio Juriquilla.

Por otro lado, en marzo y abril (Ilustraciones 58 y 59) las direcciones del viento predominantes, en el sitio Juriquilla, fueron Sur-Suroeste y Norte-Noreste respectivamente. Las velocidades de los vientos fueron mayores en comparación con las obtenidas en enero y febrero, por lo que suponemos que recorren una mayor distancia. Por lo tanto, la contribución de la fuente polvo de carretera podría estar relacionada con las emisiones de los vehículos que transitan la autopista Querétaro-SLP, al norte del sitio Juriquilla, y Querétaro-Celaya, al suroeste de este. Finalmente, en el mes de mayo el viento llega a Juriquilla de diversas direcciones (Ilustración 60); esto podría explicar la similitud en los porcentajes de contribución que tienen las diferentes fuentes de emisión a la masa total de PM_{2.5}.

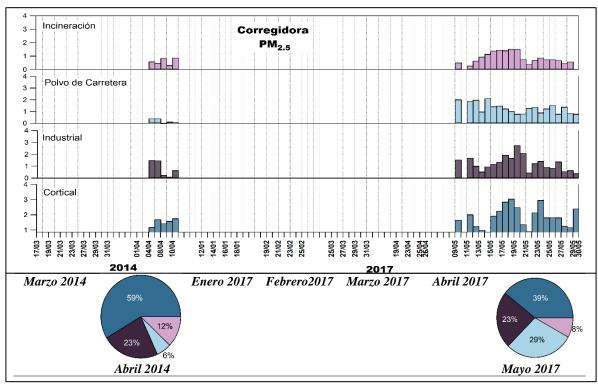


Ilustración 61 Series de tiempo fuentes de emisión de PM_{2.5}, Corregidora.

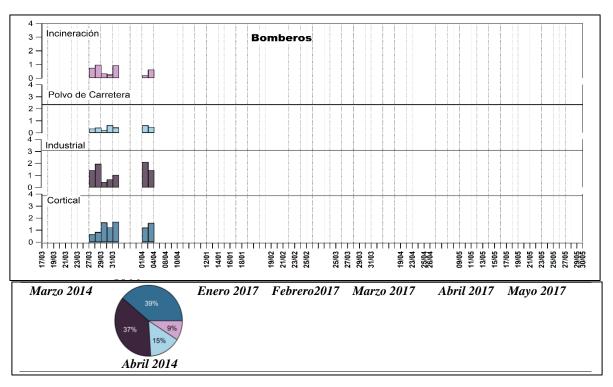


Ilustración 62 Series de tiempo fuentes de emisión de PM_{2.5}, Bomberos.

8. Conclusiones

Las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ obtenidas durante el muestreo del 2014 no rebasan el límite de concentración establecido por la normatividad oficial mexicana, 70 µg/m³ y 45 µg/m³ respectivamente. Contrario a lo sucedido en el 2017, ya que se obtuvieron 6 muestras, tres de PM_{10} y tres de $PM_{2.5}$, cuya concentración fue mayor a lo establecido por la normatividad. Por lo tanto, se concluye que tanto el sitio Juriquilla como Corregidora no cumplen con las normas oficiales mexicanas de concentración de material particulado.

Se identificaron tres fuentes de emisión de partículas que contribuyen a la masa total gravimétrica de las muestras de PM₁₀: emisiones corticales, industriales y de incineración. Las emisiones corticales tienen el mayor porcentaje de contribución a las muestras colectadas en 2014, más de 50%, en los tres sitios de muestreo. Mientras que, las muestras colectadas en 2017 tienen una mayor contribución de emisiones antrópicas, principalmente por procesos de incineración en el sitio Juriquilla (más del 39%), y de emisiones industriales en el sitio Corregidora (más del 70%).

Para las muestras de PM_{2.5} se identificaron cuatro fuentes de emisión de partículas: cortical, industrial, polvo de carretera e incineración. Al igual que en PM₁₀, durante el 2014, las emisiones con mayor porcentaje de contribución a las muestras fueron las corticales (más del 50%). Contrario a lo observado en 2017, cuando las emisiones con mayor contribución a las muestras fueron las de origen antrópico.

El hecho de que las emisiones antrópicas tengan una mayor contribución a la masa total de las muestras colectadas en el 2017, probablemente se relaciona con el proceso de urbanización por el que está atravesando la ZMQ, desde hace 10 años; el cual involucra un aumento en el parque vehicular que transita la zona, un incremento en la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera por diferentes industrias, como Bravo Energy México, y el cambio de uso de suelo, de vegetación nativa a zonas habitacionales o industriales.

Las características ambientales de cada sitio de muestreo influyen en la contribución que cada fuente de emisión tiene a la masa total gravimétrica de las muestras. Las muestras colectadas en los sitios Corregidora y Juriquilla tienen una mayor contribución de la fuente cortical, ya que ambos sitios están rodeados por áreas con vegetación nativa o terrenos dedicados al cultivo de temporal. Por otro lado, el sitio Bomberos se localiza en el centro de la zona urbana, por lo que las emisiones antrópicas tienen mayor contribución a la masa total de las muestras.

9. Recomendaciones

Generales

- a) Establecer un programa de verificación obligatorio para todos los automóviles que transitan por la ZMQ, ya que el número de autos que circula a nivel estatal aumenta un 23 % anualmente (71 % se concentra en la ZMQ), y de acuerdo con los resultados obtenidos en este proyecto, las emisiones vehiculares tienen una contribución importante (>20 %) a la masa total de las partículas.
- b) Regular actividades que involucren un cambio de uso de suelo, por ejemplo, el cambio de una superficie cubierta por vegetación nativa, hacia una que carece de ella y es ideal para la construcción de casas o zonas industriales. Esta medida reducirá la emisión de partículas corticales, las cuales representan más del 50% de la masa total

- de PM₁₀. Además, los árboles son sumideros importantes de las partículas atmosféricas, ya que adsorben las partículas suspendidas en el aire.
- c) Actualizar el directorio de empresas que se localizan dentro de la ZMQ. Además, es necesario actualizar el inventario de emisiones a la atmósfera de cada empresa, ya que como se discutió anteriormente, las emisiones industriales tienen contribución importante a la masa total de las partículas.

Proyectos de investigación

Con el objetivo de complementar el trabajo presentado, se recomienda realizar un estudio con las siguientes características:

- Una caracterización química de las muestras de PM que incluya, no solo elementos traza, sino cationes, aniones y concentraciones de Si, K, Ca, carbón negro y elemental.
 Esto permitirá identificar otras fuentes de emisión, como quema de biomasa. Además, al tener una caracterización química más completa de las partículas, podrá estimarse con mayor confiabilidad, la contribución que las diferentes fuentes de emisión modeladas tienen a la masa total de las partículas.
- Considerar la dirección y velocidad del viento, precipitación, humedad, radiación solar etc., como variables al ejecutar el modelo EPA-PMF. Esto ayudará a identificar el impacto que los contaminantes emitidos en zonas cercanas a la ZMQ tienen en la composición y concentración de las partículas presentes en la atmósfera de la ZMQ.
- Aumentar la escala temporal del estudio, con el objetivo de describir el comportamiento temporal de las fuentes de emisión de PM, así como de medir el impacto que tienen las variables meteorológicas en la composición y concentración de las partículas.

10. Bibliografía

- Aguillón, C. (2017). Cuantificación de elementos traza en material particulado de la zona metropolitana de Querétaro y su uso como trazadores de fuentes de emisión. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Ahrens, C. D. (2010). *Essentials of Meteorology an invitation to the atmosphere*. (Brooks/Cole, Ed.) (Sixth Edit).
- Barrera, V. A., Miranda, J., Espinosa, A. A., Meinguer, J., Martínez, J. N., Cerón, E., ... Dias, J. F. (2012). Contribution of soil, Sulfate, and Biomass burning sources to the elemental composition of PM₁₀ from Mexico city. *International Journal of Environmental Research*, 6(3), 597–612.
- Brown, S. G., Eberly, S., Paatero, P., & Norris, G. A. (2015). Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment*, 518–519, 626–635. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022
- Chueinta, W., Hopke, P. K., & Paatero, P. (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3319–3329. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00433-1
- EPA. (2014). EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide, Research Triangle Park, NC,136.
- Gaita, S. M., Boman, J., Gatari, M. J., Pettersson, J. B. C., & Janhäll, S. (2014). Source apportionment and seasonal variation of PM2.5 in a sub-Saharan African city: Nairobi, Kenya. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(18), 9977–9991. https://doi.org/10.5194/acp-14-9977-2014
- Hopke, P. K. (2000). A Guide To Positive Matrix Factorization. *EPA Worshop Proceedings Materials from the Workshop on UNMIX and PMF as Applied to PM2.5, US-EPA.*, 2, 1–16. https://doi.org/10.1007/s00267-004-1089-3
- Hopke, P. K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66(3), 237–259. https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693
- INEGI. (2017). Producto Interno Bruto por Entidad Federativa. Retrieved from https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2018/OtrTemEcon/PIBEntFed20 17.pdf
- IPCC. (2001). Climate change 2001: The scientific basis (Third IPCC Assessment Report), 1038–1039. https://doi.org/10.1256/004316502320517344
- IPCC. (2013). Clouds and Aerosols. In Intergovernmental Panel on Climate Change (Ed.), *Climate Change 2013 The Physical Science Basis* (pp. 571–658). Cambridge: Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016
- Koplik, E. V., Umriukhin, P. E., Konorova, I. L., Terechina, O. L., Michaleva, I. I., Gannushkina, I. V., & Sudakov, K. V. (2007). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Zhurnal Nevrologii i Psihiatrii Imeni S.S. Korsakova*, 107(12), 50–54. https://doi.org/10.1002/anie.200501122.

- Liang, C. S., Duan, F. K., He, K. Bin, & Ma, Y. L. (2016). Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM2.5. *Environment International*, 86, 150–170. https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.016
- Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A. G., Bogdanovic-Radovic, I., & Eleftheriadis, K. (2017). Assessment of PM_{2.5} sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. *Science of the Total Environment*, 574, 155–164. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.047
- Miranda J. (2000). Evaluación de incertidumbre en datos experimentales, Instituto de Física, UNAM (México), 42.
- Moon, K. J., Han, J. S., Ghim, Y. S., & Kim, Y. J. (2008). Source apportionment of fine carbonaceous particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia. *Environment International*, 34(5), 654–664. https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.12.021
- Murillo, J. H., Roman, S. R., Rojas Marin, J. F., Ramos, A. C., Jimenez, S. B., Gonzalez, B. C., & Baumgardner, D. G. (2013). Chemical characterization and source apportionment of PM10 and PM2.5 in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. *Atmospheric Pollution Research*, 4(2), 181–190. https://doi.org/10.5094/APR.2013.018
- Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Zahn, P., Brown, S., Eberly, S., & Foley, C. (2009). Guidance Document for PMF Applications with the Multilinear Engine. *EPA*.
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., & Norris, G. A. (2014). Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(3), 781–797. https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014
- P. Paatero, "User's Guide for Positive Matrix Factorization Programs PMF2 and PMF3, Part 1: Tutorial," US Environmental Protection Agency, 2000.
- Penttinen, P., Timonen, K. L., Tiittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J., & Pekkanen, J. (2001). Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *European Respiratory Journal*, 17(3), 428–435. https://doi.org/10.1183/09031936.01.17304280
- Pilinis, C., Pandis, S. N., & Seinfeld, J. H. (1995). Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition. *Journal of Geophysical Research*, 100(D9), 18739. https://doi.org/10.1029/95JD02119
- Pope, C. A., Dockery, D. W., Chow, J. C., Watson, J. G., Mauderly, J. L., Costa, D. L., ... Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(10), 1368–1380. https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464545
- Pope III, C. A., & Dockery, D. D. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(March), 709–742. https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., & Plana, F. (2003). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, *35*, 6407–6419. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., ... Artíñano, B. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(1), 111–128. https://doi.org/10.5194/acp-8-111-2008

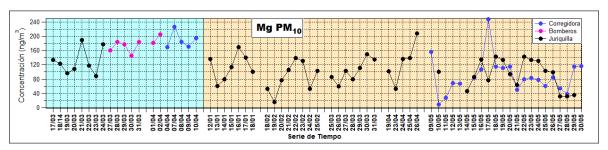
- Raaschou-Nielsen, O., Beelen, R., Wang, M., Hoek, G., Andersen, Z. J., Hoffmann, B., ... Vineis, P. (2016). Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer. *Environment International*, 87, 66–73. https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.007
- Reff, A., Eberly, S. I., & Bhave, P. V. (2007). Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: Review of existing methods. *Journal of the Air and Waste Management Association*, *57*(2), 146–154. https://doi.org/10.1080/10473289.2007.10465319
- Rojas, N., & Boris, G. (2005). Relación entre PM_{2.5} y PM₁₀ en la ciudad de Bogotá. *Revista de Ingeniería Universidad de Los Andes*, *3*, 0–7.
- Rozanes, V. D. A. (2019). Climatología de flujo regional con trayectorias lagrangianas en Querétaro, México.pdf. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Salcedo, D., Bernal, J. P., Pérez-Arvizu, O., & Lounejeva, E. (2014). Assessment of sample preparation methods for the analysis of trace elements in airborne particulate matter. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(4), 753–761. https://doi.org/10.1039/c3ja50375e
- Schroeder, W. H., Dobson, M., Kane, D. M., & Johnson, N. D. (1987). Toxic Trace Elements Associated With Airborne Pariaculaie Matter: A Review. *Journal of the Air Pollution Control Association*, *37*(11), 1267–1285. https://doi.org/10.1080/08940630.1987.10466321
- SEDESU. (2017). Anuario Económico, Querétaro competitivo, 2017. Retrieved from http://www.queretaro.gob.mx/sedesu/contenido.aspx?q=0P7NpIeTMww3HR5p8WDNH+uEt 5B3ifl94/GBSxbgl7w=
- SEDESU. (2018). Anuario Económico \ Querétaro Competitivo, 2018, (204). Retrieved from http://www.queretaro.gob.mx/sedesu/contenido.aspx?q=0P7NpIeTMww3HR5p8WDNH+uEt 5B3ifl94/GBSxbgl7w=
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*. (A. W.-I. Publication, Ed.) (2nd ed.). John Wiley \& Sons, Inc.
- SSA. (2014). Secretaría de Salud. Salud ambiental. Valores límite permisible para la concentración de partículas suspendidas PM10 y PM2.5 en el aire ambiente y criterios para su evaluación. NOM-025-SSA1-2014. México, D.F. 2014.12p.
- Terzano, C., Di Stefano, F., Conti, V., Graziani, E., & Petroianni, A. (2010). Air pollution ultrafine particles: Toxicity beyond the lung. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 14(10), 809–821.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., ... Hitzenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, *39*(10), 827–849. https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007
- Wu, S., Deng, F., Wei, H., Huang, J., Wang, X., Hao, Y., ... Guo, X. (2014). Association of cardiopulmonary health effects with source-appointed ambient fine particulate in Beijing, China: A combined analysis from the healthy volunteer natural relocation (HVNR) study. Environmental Science and Technology, 48(6), 3438–3448. https://doi.org/10.1021/es404778w

11. Anexos

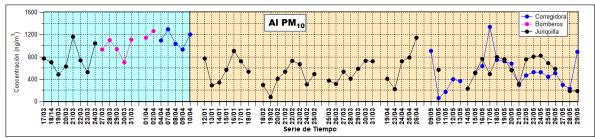
Sección A: Límites de detección de los elementos estudiados. Concentraciones reportadas en el Material Estándar de Referencia Material Particulado Urbano (SRM, por sus siglas en ingles). Concentración obtenida por la técnica descrita en Salcedo, 2014. Porcentaje de recuperación por elemento.

		Concentro	iciones en SRM			
Elemento	Límite Detección (µg g ⁻¹)	NIST certificado (µg g ⁻¹)	NIST referencia GeoReM (µg g ⁻¹)	Concentración obtenida (µg g ⁻¹)	% Recuperación	
Mg	12	8130		5597	69%	
Al	7.8	34300		26 352	77%	
Ti	4.5	4021		3386	84%	
V	0.89	127		102	80%	
Mn	3.2	790		685	87%	
Fe	6.4	39200		32190	82%	
Ni	3.6	81		83	102%	
Co	0.12	18		14	79%	
Cu	2.5	610		477	78%	
Zn	5.1	4800		4154	87%	
Ga	0.23		36	32		
As	3.1	116		102	88%	
Se	4.3		28	21		
Zr	0.85		177	61		
Nb	0.21		26	17		
Mo	0.92		14	14		
Cd	0.36	74		65	88%	
Sn	0.47			85		
Sb	0.11		45	34		
Cs	0.12		3.4	2.8		
Ba	1.3		698	577		
La	0.15		39	28		
Ce	0.16	55		41	75%	
Nd	0.17		25	21		
Sm	0.13		4.3	3.5		
Pb	1.8	6550		5698	87%	

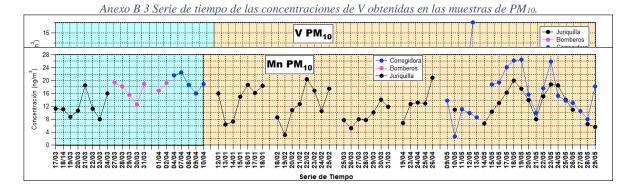
Sección B: Series de tiempo de elementos traza medidos en PM10.



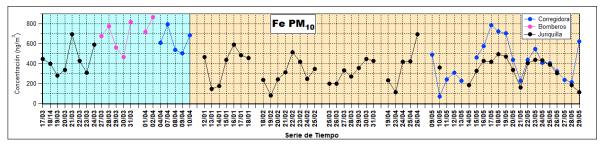
Anexo B 1 Serie de tiempo de las concentraciones de Mg obtenidas en las muestras de PM10.



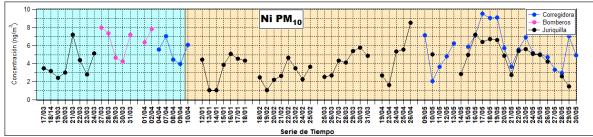
Anexo B 2 Serie de tiempo de las concentraciones de Al obtenidas en las muestras de PM10.



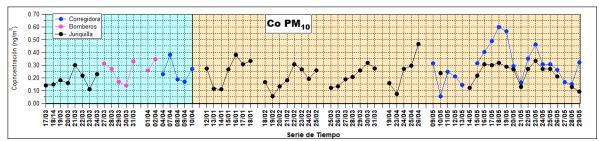
Anexo B 4 Serie de tiempo de las concentraciones de Mn obtenidas en las muestras de PM10.



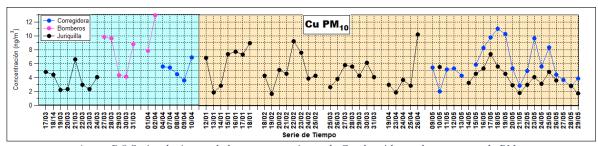
Anexo B 5 Series de tiempo de las concentraciones de Fe obtenidas en las muestras de PM₁₀.



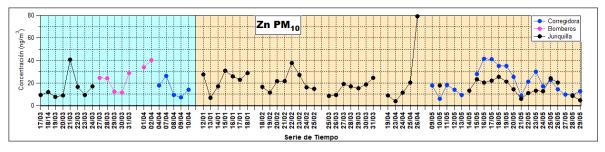
Anexo B 6 Series de tiempo de las concentraciones de Ni obtenidas en las muestras de PM10.



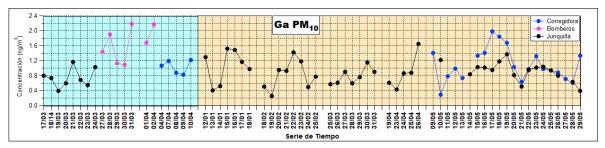
Anexo B 7 Series de tiempo de las concentraciones de Co obtenidas en las muestras de PM10.



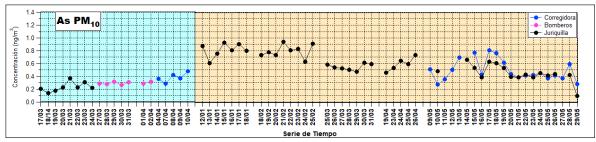
Anexo B 8 Series de tiempo de las concentraciones de Cu obtenidas en las muestras de PM10.



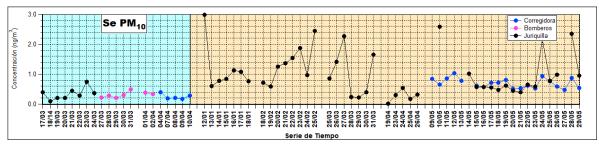
Anexo B 9 Series de tiempo de las concentraciones de Zn obtenidas en las muestras de PM10.



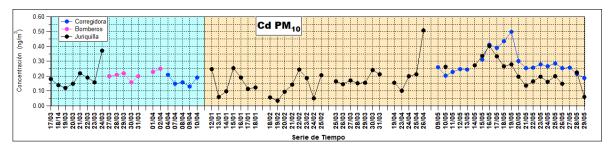
Anexo B 11 Serie de tiempo de las concentraciones de Ga obtenidas en las muestras de PM10.



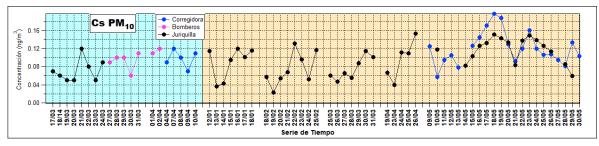
Anexo B 10 Series de tiempo de las concentraciones de As obtenidas en las muestras de PM10.



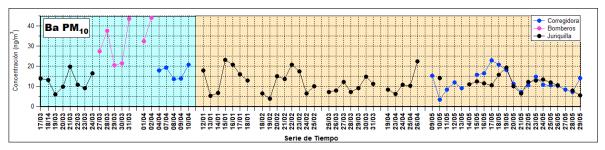
Anexo B 12 Series de tiempo de las concentraciones de Se obtenidas en las muestras de PM10.



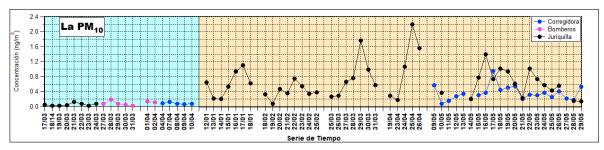
Anexo B 13 Series de tiempo de las concentraciones de Cd obtenidas en las muestras de PM10.



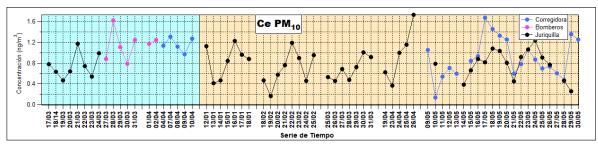
Anexo B 14 Series de tiempo de las concentraciones de Cs obtenidas en las muestras de PM10.



Anexo B 15 Series de tiempo de las concentraciones de Ba obtenidas en las muestras de PM10.

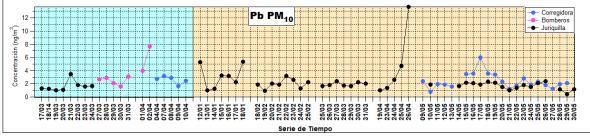


Anexo B 16 Serie de tiempo de las concentraciones de La obtenidas en las muestras de PM10

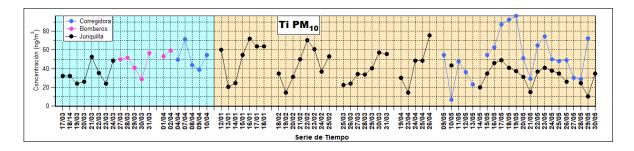


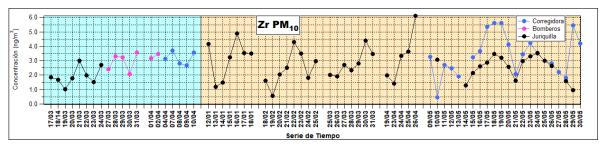
Anexo B 17 Series de tiempo de las concentraciones de Ce obtenidas en las muestras de PM10.



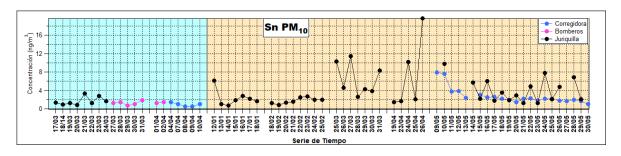


Anexo B 19 Series de tiempo de las concentraciones de Ti obtenidas en las muestras de PM10.

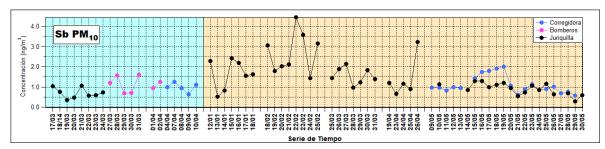




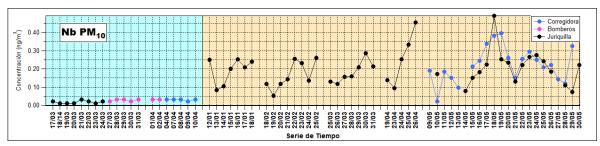
Anexo B 20 Serie de tiempo de las concentraciones de Zr obtenidas en las muestras de PM10.



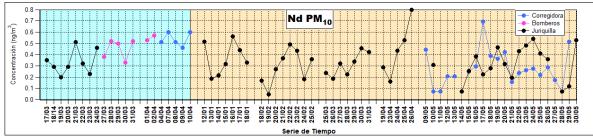
Anexo B 21 Serie de tiempo de las concentraciones de Sn obtenidas en las muestras de PM10.



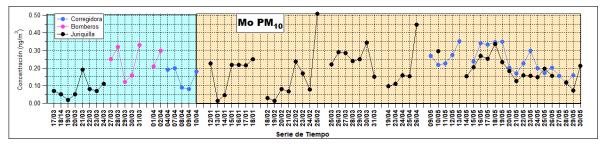
Anexo B 22 Serie de tiempo de las concentraciones de Sb obtenidas en las muestras de PM10.



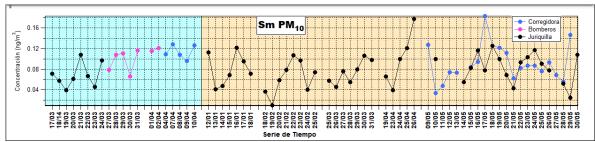
Anexo B 23 Serie de tiempo de las concentraciones de Nb obtenidas en las muestras de PM10.



Anexo B 24 Series de tiempo de las concentraciones de Nd obtenidas en las muestras de PM₁₀.

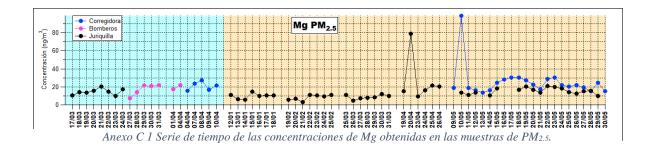


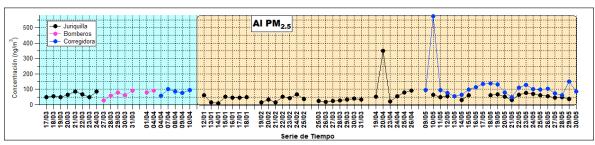
Anexo B 25 Series de tiempo de las concentraciones de Mo obtenidas en las muestras de PM10.



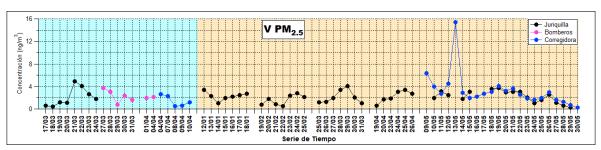
Anexo B 26 Series de tiempo de las concentraciones de Sm obtenidas en las muestras de PM10.

Sección C: Series de tiempo de elementos traza medidos en PM_{2.5}.

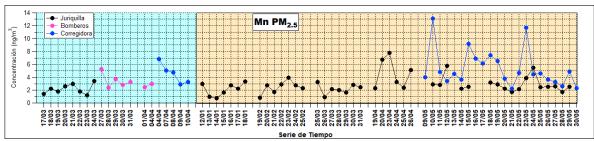




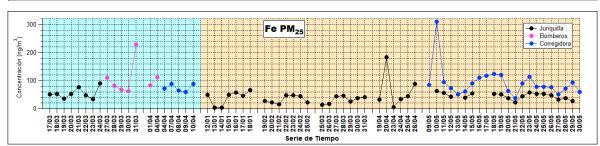
Anexo C 2 Serie de tiempo de las concentraciones de Al obtenidas en las muestras de PM2.5.



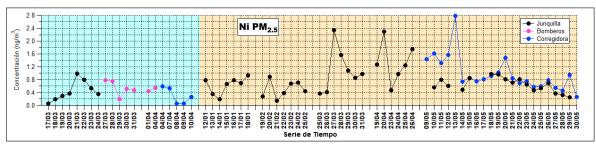
Anexo C 3 Serie de tiempo de las concentraciones de V obtenidas en las muestras de PM2.5.



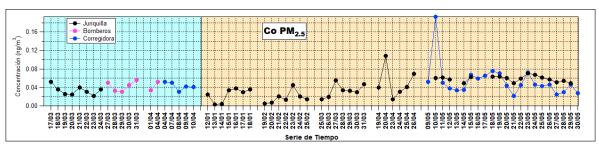
Anexo C 4 Serie de tiempo de las concentraciones de Mn obtenidas en las muestras de PM2.5.



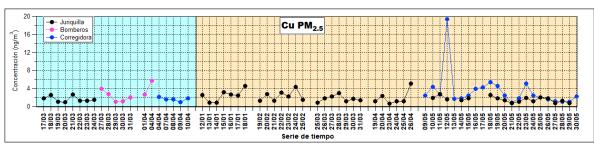
Anexo C 5 Serie de tiempo de las concentraciones de Fe obtenidas en las muestras de PM2.5.



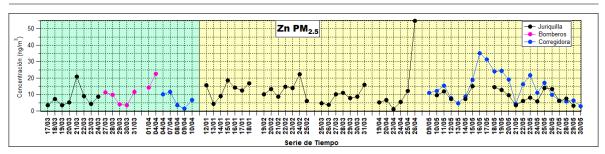
Anexo C 6 Serie de tiempo de las concentraciones de Ni obtenidas en las muestras de PM2.5.



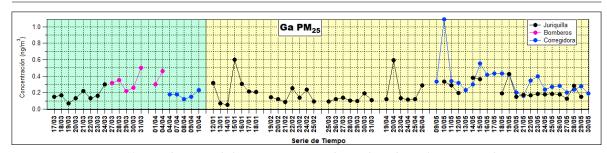
Anexo C 7 Serie de tiempo de las concentraciones de Co obtenidas en las muestras de PM2.5.



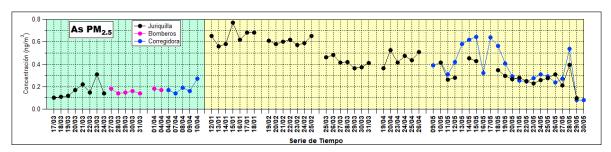
Anexo C 8 Serie de tiempo de las concentraciones de Cu obtenidas en las muestras de PM2.5.



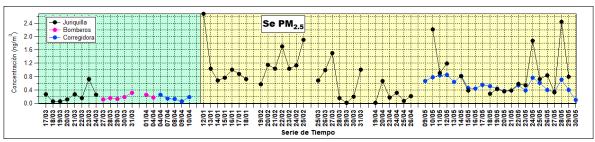
Anexo C 9 Serie de tiempo de las concentraciones de Zn obtenidas en las muestras de PM2.5.



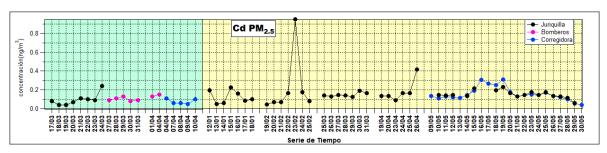
Anexo C 10 Serie de tiempo de las concentraciones de Ga obtenidas en las muestras de PM2.5.



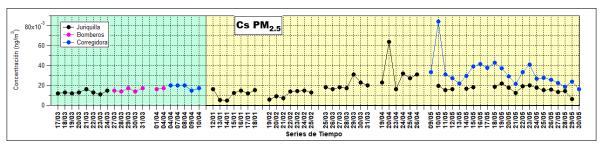
Anexo C 11 Serie de tiempo de las concentraciones de As obtenidas en las muestras de PM2.5.



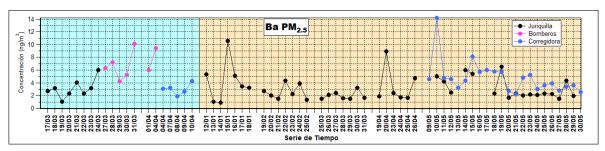
Anexo C 12 Serie de tiempo de las concentraciones de Se obtenidas en las muestras de PM_{2.5}.



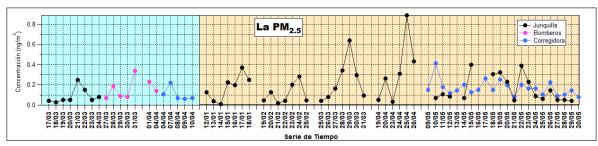
Anexo C 13 Serie de tiempo de las concentraciones de Cd obtenidas en las muestras de PM2.5.



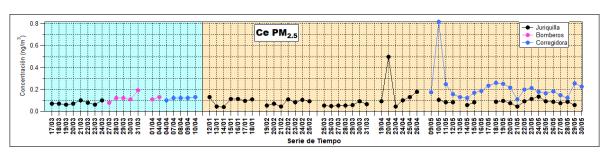
Anexo C 14 Serie de tiempo de las concentraciones de Cs obtenidas en las muestras de PM2.5.



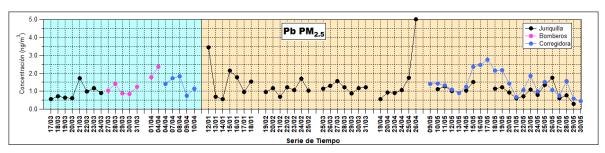
Anexo C 15 Serie de tiempo de las concentraciones de Ba obtenidas en las muestras de PM2.5.



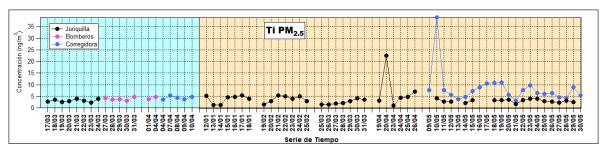
Anexo C 16 Serie de tiempo de las concentraciones de La obtenidas en las muestras de PM2.5.



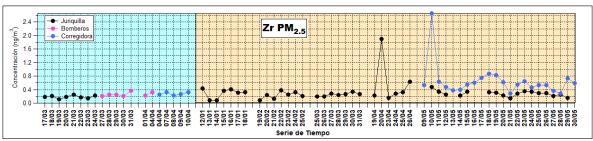
Anexo C 17 Serie de tiempo de las concentraciones de Ce obtenidas en las muestras de PM2.5



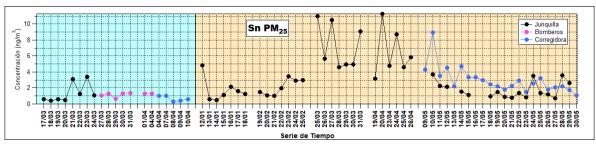
Anexo C 18 Serie de tiempo de las concentraciones de Pb obtenidas en las muestras de PM_{2.5}.



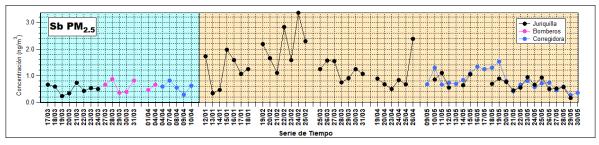
Anexo C 19 Serie de tiempo de las concentraciones de Ti obtenidas en las muestras de PM2.5.



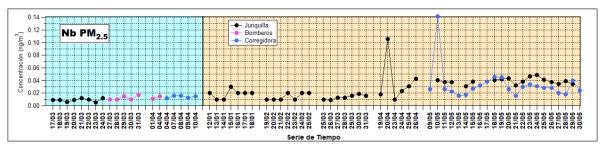
Anexo C 20 Serie de tiempo de las concentraciones de Zr obtenidas en las muestras de PM2.5.



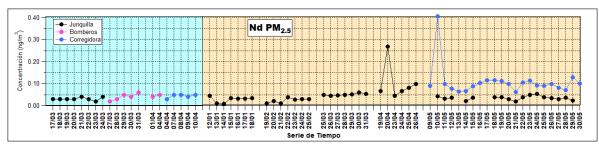
Anexo C 21 Serie de tiempo de las concentraciones de Sn obtenidas en las muestras de PM2.5.



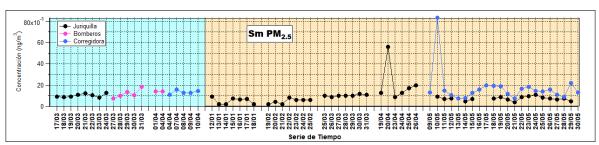
Anexo C 22 Serie de tiempo de las concentraciones de Sb obtenidas en las muestras de PM_{2.5}.



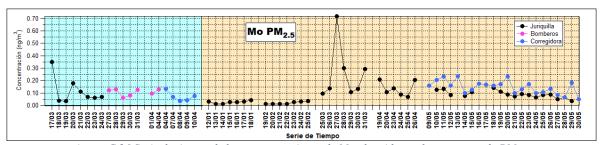
Anexo C 23 Serie de tiempo de las concentraciones de Nb obtenidas en las muestras de PM2.5.



Anexo C 24 Serie de tiempo de las concentraciones de Nb obtenidas en las muestras de PM2.5.

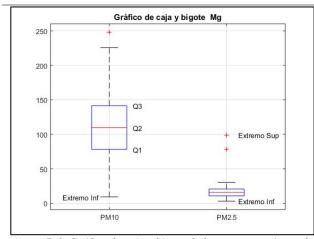


Anexo C 25 Serie de tiempo de las concentraciones de Sm obtenidas en las muestras de PM2.5.

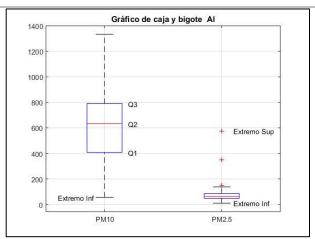


Anexo C 26 Serie de tiempo de las concentraciones de Mo obtenidas en las muestras de PM2.5.

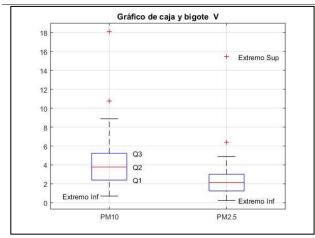
Sección D: Gráficos de caja y bigotes elementos traza medidos en PM₁₀ y PM_{2.5}.



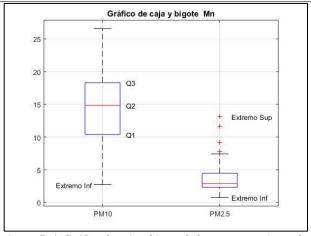
Anexo D 1. Gráfico de caja y bigote de las concentraciones de Mg determinadas en PM_{10} y $PM_{2.5}$.



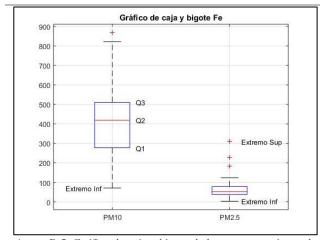
Anexo D 2. Gráfico de caja y bigote de las concentraciones de Al determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



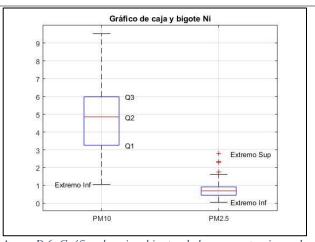
Anexo D 3. Gráfico de caja y bigote de las concentraciones de V determinadas en PM_{10} y $PM_{2.5}$.



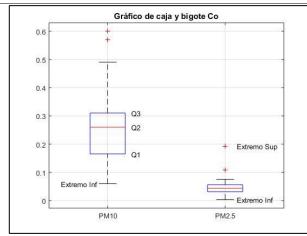
Anexo D 4. Gráfica de caja y bigote de las concentraciones de Mn determinadas en PM_{10} y $PM_{2.5}$.



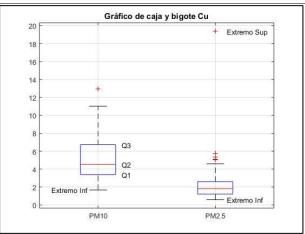
Anexo D 5. Gráfico de caja y bigote de las concentraciones de Fe determinadas en PM10 y PM2.5.



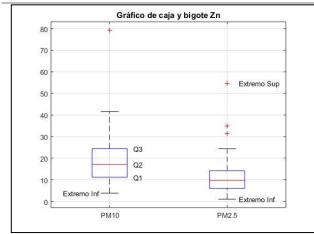
Anexo D 6. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Ni determinas en PM10 y PM2.5.



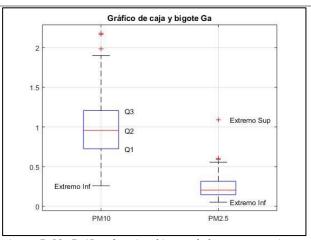
Anexo D 7. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Co determinadas en PM10 y PM2.5.



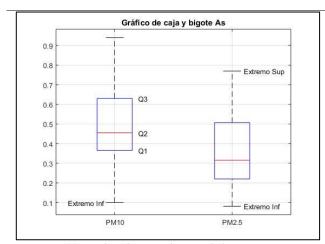
Anexo D 8. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Cu determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



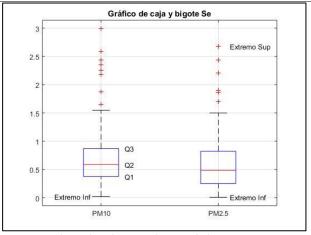
Anexo D 9. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Zn determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



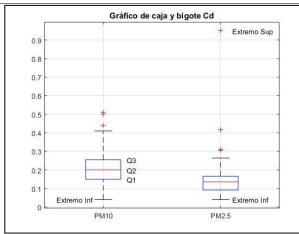
Anexo D 10. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Ga determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



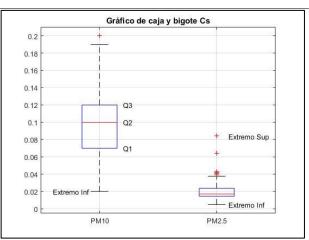
Anexo D 11. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de As determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5},



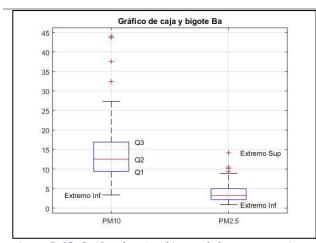
Anexo D 12 Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Se determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



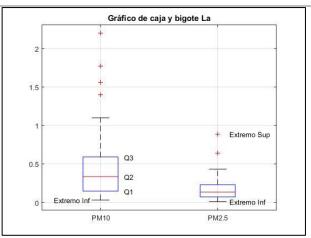
Anexo D 13. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Cd determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



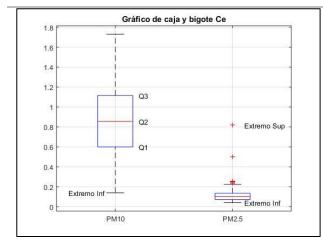
Anexo D 14. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Cs determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



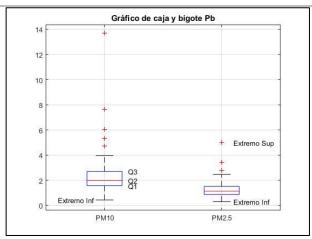
Anexo D 15. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Ba determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



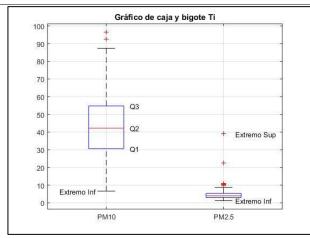
Anexo D 16. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de La determinadas en PM10 y PM2.5.



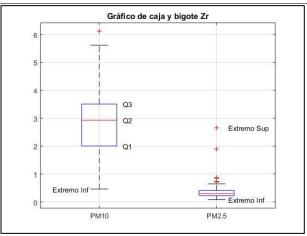
Anexo D 17. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Ce determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



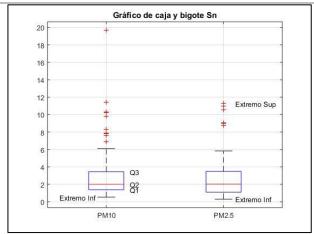
Anexo D 18. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Pb determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



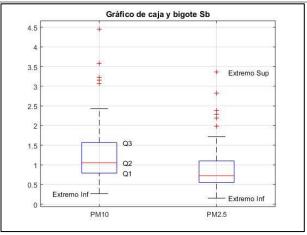
Anexo D 19. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Ti determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



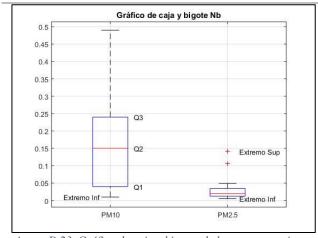
Anexo D 20. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Zr determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



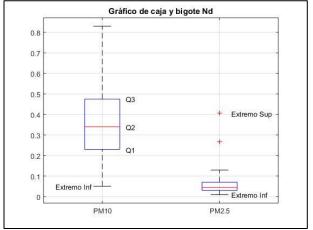
Anexo D 21. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Sn determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



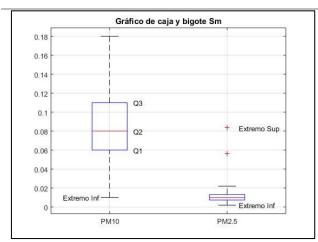
Anexo D 22. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Sb determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.

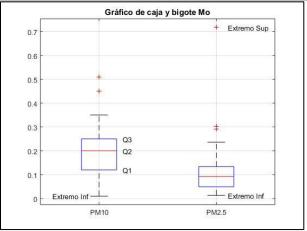


Anexo D 23. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Nb determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.



Anexo D 24. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Nd determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.





Anexo D 25. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Sm determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Anexo D 26. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones de Mo determinadas en PM₁₀ y PM_{2.5}.

Sección E: Correlación series de tiempo de las fuentes de emisión

En esta sección se comparan las series de tiempo de las fuentes de emisión modeladas en la prueba PMF3_{PM10} (PM₁₀), con las series de tiempo de las fuentes de emisión modeladas en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, utilizando únicamente los datos que corresponden a PM₁₀ (PM₁₀Ambos). Del mismo modo, se comparan las series de tiempo de las fuentes de emisión modeladas en las pruebas PMF4_{PM2.5} (PM_{2.5}) y PMF4_{PM10+PM2.5}, utilizando únicamente los datos que corresponden a PM_{2.5} (PM_{2.5} Ambos). El análisis de correlación de las series de tiempo de las fuentes de emisión de PM se realizó con el objetivo de determinar si existen diferencias en los resultados del modelo, al utilizar como datos de entrada ambos tamaños de partícula.

Sección E.1 Correlación series de tiempo fuentes de emisión PM₁₀-PM₁₀ Ambos

En la Ilustración 63 se muestran las series de tiempo de las fuentes **corticales**. La parte inferior de la ilustración muestra la serie de tiempo de la fuente cortical modelada en la prueba PMF3_{PM10}; y la parte superior muestra la serie de tiempo de la fuente cortical modelada en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, correspondiente únicamente a los datos de PM₁₀. Observamos que el comportamiento temporal de ambas fuentes de emisión es similar, es decir, mínimos y máximos coinciden en ambas series de tiempo; únicamente, en mayo del 2017, el comportamiento modelado para el sitio Corregidora no coincide en ambas pruebas. La similitud en el comportamiento temporal de las fuentes corticales se comprueba con los resultados de la Ilustración 64, donde se muestra la dependencia entre las series de tiempo de ambas fuentes. Observamos que existe una alta correlación entre ambas fuentes; ya que la dispersión de los datos, con respecto a la línea 1-1 (línea azul), es baja. Además, se obtuvo un alto valor de correlación entre ambas series de tiempo (R²=0.6).

Por otro lado, las series de tiempo de las fuentes **industriales** modeladas en las pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM10+PM2.5}, no tienen el mismo comportamiento. De acuerdo con las Ilustración 65 y 57, que muestran las series de tiempo y la dependencia entre ambas fuentes, respectivamente, la correlación entre las series de tiempo de ambas fuentes es baja. Esto se debe a que el número de fuentes modeladas en cada prueba PMF es distinto, lo cual afecta la contribución que los elementos tienen al perfil de la fuente.

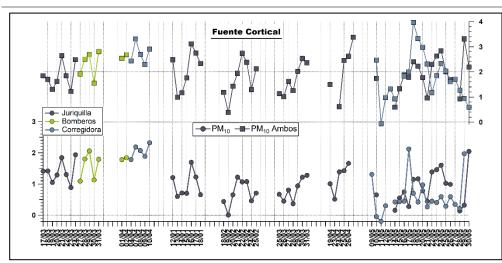


Ilustración 63 Series de tiempo de las fuentes de emisión corticales obtenidas en las pruebas $PMF3_{PM10}$ (Parte inferior) y $PMF4_{PM10+PM2.5}$ (parte superior).

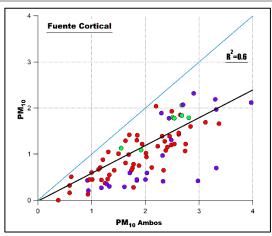


Ilustración 64 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente cortical obtenida en la prueba PMF3_{PM10} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM₁₀. La línea azul representa valores 1-1 y la negra la regresión lineal entre ambas variables.

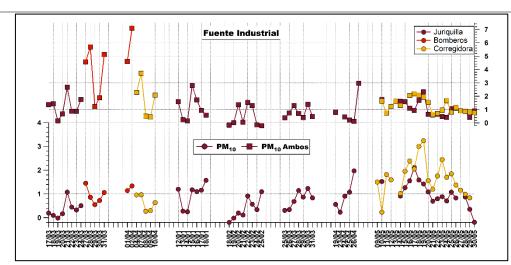


Ilustración 65 Series de tiempo de las fuentes de emisión industriales, obtenidas en las pruebas PMF3_{PM10} (Parte inferior) y PMF4_{PM10+PM2.5} (parte superior).

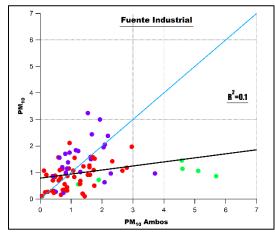


Ilustración 66 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente industrial obtenida en la prueba PMF3_{PM10} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM₁₀. La línea azul representa valores 1-1 y la negra la regresión lineal entre ambas variables.

En la Ilustración 67 se muestran las series de tiempo de las fuentes **incineración** modeladas en las pruebas PMF3_{PM10} (parte inferior del gráfico) y PMF4_{PM10+PM25} (parte superior del gráfico). Observamos que el comportamiento temporal de ambas fuentes de emisión es similar, es decir, mínimos y máximos coinciden en las dos series de tiempo. La similitud en el comportamiento temporal de ambas fuentes de incineración se comprueba con los resultados de la Ilustración 68 donde se muestra la dependencia de las series de tiempo de ambas fuentes. Notamos que, la correlación entre las series de tiempo de ambas fuentes es alta; ya que la dispersión de los datos, con respecto a la línea 1-1 (línea azul), es baja. Además, el valor R² es de 0.8.

Sección E.2 Correlación series de tiempo fuentes de emisión PM_{2.5}-PM_{2.5}Ambos

La Ilustración 69 muestra la serie de tiempo de la fuente cortical obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5} (inferior) y la serie de tiempo, que corresponde a los datos de PM_{2.5}, obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} (superior). Observamos que el comportamiento temporal de ambas series de tiempo es similar, pero los valores de la serie de tiempo modelada en la prueba PMF4_{PM2.5} son seis veces más grandes que los valores de la serie de tiempo de la prueba PMF4_{PM10+PM.5}. La diferencia en el rango de valores de ambas series de tiempo también puede visualizarse en la Ilustración 70; esta ilustración muestra la dependencia de las series de tiempo de ambas fuentes corticales. De acuerdo con la información presentada en la Ilustración 70, existe linealidad entre los valores de las series de tiempo de ambas fuentes corticales, ya que la dispersión de los datos es baja. Sin embargo, el valor de correlación entre ambas variables es de 0.3, a causa de la diferencia en la magnitud de los valores de ambas series de tiempo.

Por otro lado, la Ilustración 73 presenta la serie de tiempo de la fuente industrial modelada en la prueba PMF4_{PM2.5} (inferior) y la serie de tiempo, que corresponde a los datos de PM_{2.5}, de la fuente industrial modelada en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} (superior). Al igual que con las fuentes corticales, existe una diferencia en la magnitud de los valores obtenidos en ambas series de tiempo; los valores de la serie de tiempo de la fuente industrial, obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5}, son dos veces más grandes a los obtenidos en la serie de tiempo de la

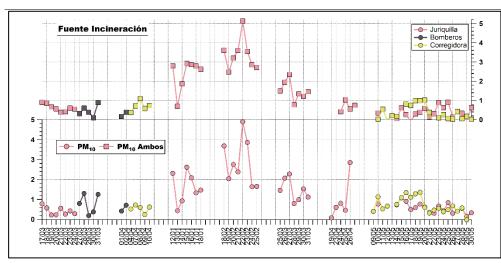


Ilustración 67 Series de tiempo de las fuentes de emisión incineración, obtenidas en las pruebas $PMF3_{PM10}$ (Parte inferior) y $PMF4_{PM10+PM2.5}$ (parte superior).

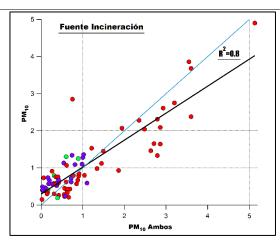


Ilustración 68 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente incineración obtenida en la prueba PMF3_{PM10} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM₁₀. La línea azul representa valores 1-1 y la negra la regresión lineal entre ambas variables.

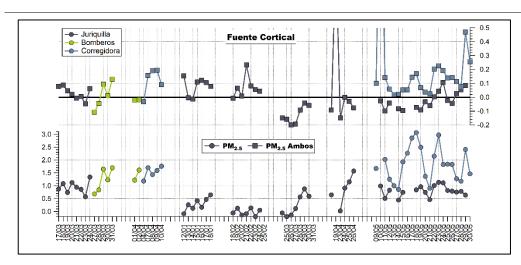


Ilustración 69 Series de tiempo de las fuentes de emisión corticales, obtenidas en las pruebas PMF4_{PM2.5} (Parte inferior) y PMF4_{PM10+PM2.5} (parte superior).

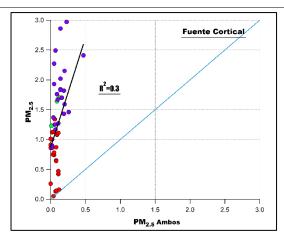


Ilustración 70 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente cortical obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM_{2.5}. La línea azul representa valores 1-1 y la negra la regresión lineal entre ambas variables.

prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. Además, de acuerdo con el gráfico presentado en la Ilustración 74, la correlación y linealidad entre ambas series de tiempo es baja (R²=0.2).

Las series de tiempo de las fuentes "Polvo de carretera", modeladas en las pruebas PMF4_{PM2.5} y PMF4_{PM10+PM2.5}, se presentan en la Ilustración 75. Observamos que el comportamiento temporal de ambas fuentes es similar, es decir los mínimos y máximos coinciden en ambas series de tiempo, pero los valores de la serie de tiempo obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5} son dos veces más grandes que los valores de la serie de tiempo de la prueba PMF4_{PM10+PM.5}. Por otro lado, en la Ilustración 76 se presenta la dependencia de las series de tiempo de ambas fuentes "Polvo de carretera". De acuerdo con los resultados presentados en el gráfico, la correlación entre las series de tiempo de las fuentes "Polvo de carretera" es alta (R2=0.6). Además, la dispersión de los datos con respecto a la línea 1-1 es poca.

Finalmente, las series de tiempo de las fuentes incineración modeladas en las pruebas PMF4_{PM2.5} y PMF4_{PM10+PM2.5}, tienen un comportamiento temporal similar, es decir mínimos y máximos coinciden. Además, los datos de ambas series de tiempo se encuentran en el mismo intervalo de valores. Por otro lado, de acuerdo con el gráfico, obtenido al graficar ambas series de tiempo, se concluyó que la correlación entre las fuentes de incineración es alta, ya que se obtuvo un R²=0.8 y la dispersión de los datos, con respecto a la línea 1-1, es baja. Las series de tiempo de las fuentes incineración modeladas en las pruebas PMF4_{PM2.5} y PMF4_{PM10+PM2.5}, y el gráfico obtenido al graficar las series de tiempo de ambas fuentes incineración, se muestran en las Ilustraciones 71 y 72.

Con base en los resultados descritos en las secciones 7.4.1 y 7.4.2, concluimos que las series de tiempo de las fuentes de emisión de PM₁₀ y PM_{2.5}, resultantes al modelar por separado las concentraciones de elementos traza de cada tamaño de partícula (pruebas PMF3_{PM10} y PMF4_{PM2.5}), tienen un comportamiento temporal similar al de las series de tiempo resultantes al modelar las concentraciones de elementos traza de ambos tamaños de partícula juntas (prueba PMF4_{PM10+PM2.5}). Sin embargo, en el caso de las fuentes de emisión de PM_{2.5}, observamos que el valor de los datos de las series de tiempo de las fuentes modeladas en la prueba PMF4_{PM2.5}, es al menos dos veces mayor al valor de los datos de las series de tiempo modeladas en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}. Esta diferencia en el rango de valores de las series de tiempo se debe a que las concentraciones de elementos traza determinadas en PM₁₀ son

mayores que las determinadas en PM_{2.5}, sobre todo en elementos de origen cortical. Por lo que, al modelar juntas las concentraciones de ambos tamaños de partícula, el modelo asigna valores altos a la matriz F, con el objetivo de reconstruir el valor promedio de las concentraciones elementales originales. En consecuencia, los valores de la matriz G, que corresponden a los datos de PM_{2.5}, son más pequeños; para que la multiplicar F*G, obtengamos valores cercanos a las concentraciones originales.

Por lo tanto, las series de tiempo de las fuentes de emisión modeladas en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5}, no son confiables para reconstruir o describir las concentraciones de elementos traza de PM_{2.5}.

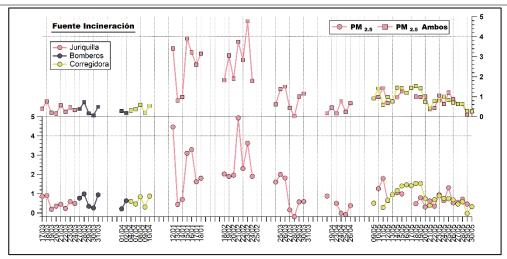


Ilustración 71 Series de tiempo de las fuentes de emisión incineración, obtenidas en las pruebas PMF3_{PM2.5} (Parte inferior) y PMF4_{PM10+PM2.5} (parte superior).

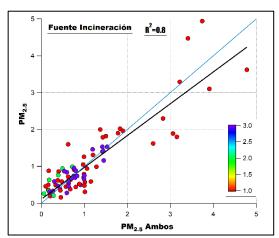


Ilustración 72 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente incineración obtenida en la prueba PMF3_{PM2.5} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM2.5

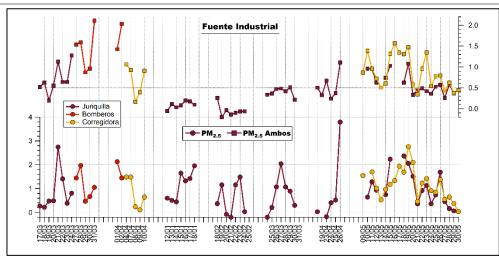


Ilustración 73 Series de tiempo de las fuentes de emisión industriales, obtenidas en las pruebas $PMF4_{PM2.5}$ (Parte inferior) y $PMF4_{PM10+PM2.5}$ (parte superior).

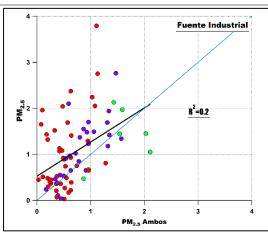


Ilustración 74 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente industrial obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM2.5. La línea azul representa valores 1-1 y la negra la regresión lineal entre ambas variables.

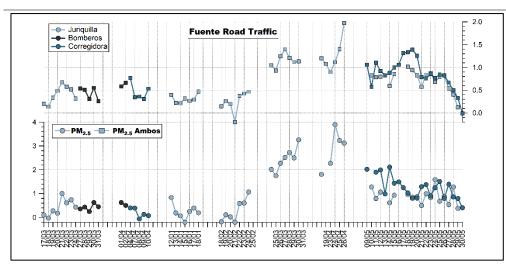


Ilustración 75 Series de tiempo de las fuentes de emisión "Polvo de carretera", obtenidas en las pruebas $PMF4_{PM2.5}$ (Parte inferior) y $PMF4_{PM10+PM2.5}$ (parte superior).

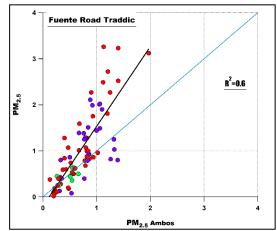


Ilustración 76 Dependencia entre la serie de tiempo de la fuente "Polvo de carretera" obtenida en la prueba PMF4_{PM2.5} y la obtenida en la prueba PMF4_{PM10+PM2.5} para PM_{2.5}. La línea azul representa valores 1-1 y la negra la regresión lineal entre ambas variables.

Sección F: Concentraciones de material particulado (ng/m³)

Fecha	MT	MT	Fecha	MT	MT	Fecha	MT	MT	Fecha	MT	MT
17/03/2014	<i>PM</i> ₁₀ 26250	PM _{2.5}	17/01/2017	PM ₁₀	<i>PM</i> _{2.5} 12692	10/05/2017	<i>PM</i> ₁₀ 22785	<i>PM</i> _{2.5} 23347	23/05/2017	<i>PM</i> ₁₀ 50837	<i>PM</i> _{2.5} 31736
		8611		36123							
18/03/2014	23333	7847	18/01/2017	39191	14226	11/05/2017	46554	24510	24/05/2017	51674	24790
19/03/2014	22708	9514	18/02/2017	21806		11/05/2017		22082	24/05/2017	41877	28243
20/03/2014	27986	12917	19/02/2017	23950	5858	12/05/2017	31786	16527	25/05/2017	29062	11506
21/03/2014	41458	15069	20/02/2017	36960	23389	12/05/2017		21449	25/05/2017	30112	16456
22/03/2014	29861	12292	21/02/2017	55091	18828	13/05/2017	32569	18271	26/05/2017	45676	42087
23/03/2014	27986	13194	22/02/2017	42639	44028	14/05/2017	30335	16527	26/05/2017	44421	29653
24/03/2014	36675	12692	23/02/2017	106667	7392	14/05/2017		22129	27/05/2017	27731	19596
27/03/2014	43681	18889	24/02/2017	122500	52222	15/05/2017	33123	22549	27/05/2017		21348
28/03/2014	42431	17569	25/02/2017	43445	17917	15/05/2017	50907	22129	28/05/2017	33403	20781
29/03/2014	39722	11944	25/03/2017	30972	13542	16/05/2017	25802	28522	28/05/2017	34711	21763
30/03/2014	34375	15278	26/03/2017	26267	12395	16/05/2017	66387		29/05/2017	42917	14306
31/03/2014	40903	17222	27/03/2017	39400	26574	17/05/2017	64986	33263	29/05/2017	14993	11667
01/04/2014	46111	17778	28/03/2017	42616	10876	17/05/2017	46583		30/05/2017	27639	5208
02/04/2014	45972	19792	29/03/2017	26944	25208	18/05/2017	74268	26081			
04/04/2014	43819	17708	30/03/2017	43220	25330	18/05/2017	53992	31939			
07/04/2014	44097	12292	31/03/2017	45098	16736	19/05/2017	74090	31869			
08/04/2014	40486	12431	19/04/2017	22515	9912	19/05/2017	54202	35924			
09/04/2014	32083	8750	20/04/2017		168973	20/05/2017	45537	25384			
10/04/2014	41389	12083	23/04/2017	26151	12413	20/05/2017	49093	28173			
12/01/2017	35833	13333	24/04/2017	44653	19038	21/05/2017	103561	58763			
13/01/2017	20972	10181	25/04/2017	39744	15456	21/05/2017	44979	41311			
14/01/2017	22689	10644	26/04/2017	59792	21458	22/05/2017	64730	34664			
15/01/2017	35734	12518	09/05/2017	32557	42655	22/05/2017	53431	37206			
16/01/2017	43654	19107	10/05/2017	68137	24338	23/05/2017	64931	29832			