



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS AEROSOLÉS ATMOSFÉRICOS EN UNA
ZONA COSTERA: SISAL, YUCATÁN**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

SUÁREZ GÓMEZ LUIS ALBERTO



CDMX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: GRACIA MORA MARIA ISABEL

VOCAL: GARCIA RAMIREZ GLORIA

SECRETARIO: ALVAREZ OSPINA HARRY

1er. SUPLENTE: PREZA DE LA VEGA JOAQUIN

2° SUPLENTE: CENICEROS GOMEZ AGUEDA ELENA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE CIENCIAS, EDIFICIO TLAHUIZCALPAN. TALLER DE METEOROLOGÍA

ASESOR DEL TEMA:

HARRY ALVAREZ OSPINA

(nombre y firma)

SUPERVISOR TÉCNICO:

MARTHA ADRIANA LEYTE LUGO

(nombre y firma)

SUSTENTANTE:

LUIS ALBERTO SUÁREZ GÓMEZ

(nombre y firma)

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme el conocimiento y las herramientas para desarrollarme de manera profesional.

A la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, por permitirme realizar los análisis químicos en los que se basó este trabajo de tesis y por el conocimiento impartido.

Al Dr. Harry Alvarez Ospina por su apoyo, su dedicación y los conocimientos proporcionados, además de su compromiso como profesionista, docente e investigador.

Al Ingeniero Alfredo Rodríguez Manjarrez y a la Química María Isabel Saavedra Rosado, por el gran apoyo técnico y conocimientos brindados durante el desarrollo de este trabajo.

A la Maestra en Ciencias Veterinarias Gracia Mora María Isabel y a la QFB. García Ramírez Gloria, por formar parte del jurado y por sus comentarios y observaciones durante la revisión de este trabajo.

Índice

1. Introducción	1
2. Marco teórico	2
2.1 Contaminación atmosférica	2
2.2 Aerosol atmosférico	2
2.3 Clasificación de los aerosoles atmosféricos	4
2.3.1 Según su origen	4
2.3.2 Según su fuente	4
2.3.3 Según su tamaño	6
2.3.4 Según el mecanismo de formación y su tamaño	8
2.4 Forma de los aerosoles atmosféricos	9
2.5 Efectos en la salud	10
2.6 Efectos en el medio ambiente y el clima de los aerosoles atmosféricos	11
2.7 Composición química de los aerosoles atmosféricos	12
2.8 Cromatografía	16
2.8.1 Cromatografía de intercambio iónico	18
3. Objetivos	20
3.1 Objetivo general	20
3.2 Objetivos particulares	20
4. Parte experimental	21
4.1 Sitio de muestreo	21
4.2 Equipo de muestreo	22
4.3 Campaña de muestreo	24
4.4 Análisis gravimétrico	25
4.5 Extracción de los iones inorgánicos	26
4.6 Determinación de la concentración de los iones por cromatografía de intercambio iónico.	27
4.6.1 Curvas de calibración	29
4.6.2 Linealidad del sistema	30
4.6.3 Precisión del sistema	31
4.6.4 Límite de detección y límite de cuantificación	32
5. Resultados y discusión	32

5.1 Concentración por tamaño de partícula	32
5.2 Concentración total de partículas por día de muestreo	36
5.3 Revalidación del método	38
5.3.1 Linealidad del sistema	38
5.3.2 Precisión del sistema	40
5.3.3 Límite de detección y límite de cuantificación	41
5.4 Análisis de iones	42
5.5 Correlación entre los diferentes iones	49
5.6 Porcentaje de abundancia	51
5.7 Balance iónico	54
5.8 Comparación con otros Estudios	56
6. Conclusiones	58
7. Bibliografía	59

Lista de figuras

Figura 1. Diferentes tipos de aerosoles.	3
Figura 2. Ciclo general de los aerosoles atmosféricos.	5
Figura 3. Ruptura de burbujas en la superficie oceánica por acción del viento y el rompimiento de olas.	6
Figura 4. Diferencia en los tamaños de partícula.	7
Figura 5. Distribución del número de partículas en función del diámetro.	9
Figura 6. Regiones del sistema respiratorio que se ven afectados según el tamaño de las PM.	11
Figura 7. Forzamientos radiativos globales de diferentes agentes.	12
Figura 8. Reacciones químicas y procesos asociados con la composición química del material particulado.	13
Figura 9. Proceso de separación de dos componentes dentro de una columna.	16
Figura 10. UNAM, Unidad Académica Sisal, Yucatán.	21
Figura 11. Micro Orifice Uniform Deposit Impactor.	22
Figura 12. Mecanismo por el cual se van separando las partículas según su diámetro aerodinámico.	23
Figura 13. a) Los filtros son enumerados y sellados en cajas Petri; b) Los filtros son acondicionados a las condiciones de laboratorio antes de ser pesados.	25
Figura 14. a) Filtro de teflón con la muestra; b) Filtro dentro del envase de PEAD; c) Todos los filtros fueron tratados de la misma forma.	26
Figura 15. a) Baño ultrasónico (Branson Modelo 3510); b) Agitación orbital (GFL Modelo 3005); b) filtración de las muestras utilizando acrodiscos (PALL IC Acrodisc Syringe Filter Membrane de 0.2 μm de poro).	27
Figura 16. Proceso del análisis cromatográfico.	29
Figura 17. Cromatograma que muestra los tiempos de retención para los aniones.	30
Figura 18. Cromatograma que muestra los tiempos de retención para los cationes.	30
Figura 19. Concentración total promedio en función del tamaño de partícula en el periodo del 21 al 23 de enero del 2017.	33
Figura 20. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 23 al 25 de enero del 2017.	33

Figura 21. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 25 al 27 de enero del 2017.	34
Figura 22. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 27 al 29 de enero del 2017.	34
Figura 23. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 29 al 31 de enero del 2017.	35
Figura 24. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 31 de enero al 02 de febrero del 2017.	35
Figura 25. Concentración total (PM2.5) de las partículas durante todo el periodo de muestreo.	36
Figura 26. Concentración total (PM10) de las partículas durante todo el periodo de muestreo.	37
Figura 27. Concentración total de partículas durante todo el periodo de muestreo y su distribución por tamaño de partícula cada 48 horas.	38
Figura 28. Curva de calibración para aniones.	39
Figura 29. Curva de calibración para cationes.	39
Figura 30. Concentración promedio de los aniones analizados en función del diámetro aerodinámico.	43
Figura 31. Concentración promedio de los cationes analizados en función del diámetro aerodinámico.	44
Figura 32. Distribución de la concentración de cloruro en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	45
Figura 33. Distribución de la concentración de nitrato en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	46
Figura 34. Distribución de la concentración de sulfato en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	46
Figura 35. Distribución de la concentración de sodio en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	47
Figura 36. Distribución de la concentración de potasio en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	47
Figura 37. Distribución de la concentración de magnesio en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	48

Figura 38. Distribución de la concentración de calcio en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	48
Figura 39. Distribución de la concentración de amonio en los diferentes diámetros aerodinámicos y su variación por periodo de muestreo.	49
Figura 40. Porcentaje de abundancia promedio de la concentración de los iones analizados durante toda la campaña.	52
Figura 41. Porcentaje de abundancia de la concentración total de los diferentes iones analizados en los distintos periodos de muestreo.	53
Figura 42. Balance iónico de la suma de cationes (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) vs la suma de aniones (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) para toda la campaña de muestreo.	54
Figura 43. Relación entre el amonio total y el sulfato total para toda la campaña de muestreo.	55

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatógrafos en columna.	18
Tabla 2. Orificios por etapa en la separación de partículas usando un MOUDI.	24
Tabla 3. Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de aniones y cationes.	28
Tabla 4. Concentración para cada ion según el fabricante de los dos estándares utilizados.	29
Tabla 5. Parámetros estadísticos en la evaluación de la linealidad en aniones.	40
Tabla 6. Parámetros estadísticos en la evaluación de la linealidad en cationes.	40
Tabla 7. Resultados en la evaluación de la precisión del sistema para aniones.	41
Tabla 8. Resultados en la evaluación de la precisión del sistema para cationes.	41
Tabla 9. Límite de detección y cuantificación para aniones.	42
Tabla 10. Límite de detección y cuantificación para cationes.	42
Tabla 11. Correlación entre las diferentes partículas analizadas, para un diámetro aerodinámico de 0.32 μm .	51
Tabla 12. Correlación entre las diferentes partículas analizadas, para un diámetro aerodinámico de 3.2 μm .	51
Tabla 13. Comparación entre diversos estudios de la concentración promedio de cada ion.	57
Tabla 14. Comparación entre diversos estudios de la concentración total de cada ion.	57

Abreviaturas

Ácido carbónico	H ₂ CO ₃
Ácido clorhídrico	HCl
Ácido desoxirribonucleico	ADN
Ácido nítrico	HNO ₃
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄
Agua	H ₂ O
Amoniaco	NH ₃
Bisulfato de amonio	NH ₄ HSO ₄
Bisulfato	HSO ₄ ⁻
Caolinita	Al ₂ (OH) ₄ Si ₂ O ₅
Carbonato de calcio	CaCO ₃
Carbonilsulfuro	COS
Cloruro de magnesio	MgCl ₂
Cloruro de sodio	NaCl
Coefficiente de correlación	r
Coefficiente de determinación	r ²
Coefficiente de variación	CV
Compuestos orgánicos volátiles	COV
Cromatografía de fluidos supercríticos o de fase móvil	CFS
Cromatografía de gases	CG
Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	HPLC
Cromatografía de líquidos	CL
Cromatografía gas-líquido	CGL
Cuarzo	SiO ₂
Desviación estándar	s
Dimetilsulfuro	DMS
Dióxido de azufre	SO ₂
Dióxido de nitrógeno	NO ₂

Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Grado centígrado	$^{\circ}\text{C}$
Gramo por centímetro cúbico	g/cm^3
Grupo Intergubernamental de Expertos en el Cambio Climático	IPCC
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	HAP
Intervalo de confianza para la pendiente	$\text{IC}(\beta_1)$
Ion amonio	NH_4^+
Ion bisulfito	HSO_3^-
Ion bromuro	Br^-
Ion calcio	Ca^{2+}
Ion cloruro	Cl^-
Ion fluoruro	F^-
Ion fosfato	PO_4^{3-}
Ion hidrógeno	H^+
Ion hidróxido	OH^-
Ion hierro III	Fe^{3+}
Ion litio	Li^+
Ion magnesio	Mg^{2+}
Ion nitrato	NO_3^-
Ion nitrito	NO_2^-
Ion potasio	K^+
Ion sodio	Na^+
Ion sulfato	SO_4^{2-}
Límite de cuantificación	LC
Límite de detección	LD
Litro por minuto	L/min
Material Particulado	PM
Microgramo por metro cúbico	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Micrómetro	μm

Impactador de depósito uniforme de micro-orificios	MOUDI
Miligramo por litro	mg/L
Mililitro	mL
Minuto	min
Nanometro	nm
Nitrato de calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Nitrato de sodio	NaNO_3
Ordenada al origen	b_0
Óxido de azufre (IV)	SO_3
Óxido de hierro (III)	Fe_2O_3
Óxido de nitrógeno	NO
Óxido nitroso	N_2O
Oxigeno	O_2
Partículas en suspensión totales	PST
Pendiente	b_1
Polietileno de alta densidad	PEAD
Sulfato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Sulfato de calcio	CaSO_4
Sulfato de calcio	CaSO_4
Sulfato de magnesio	MgSO_4
Sulfato de potasio	K_2SO_4
Sulfato de sodio	Na_2SO_4

Resumen

En el presente trabajo de investigación se cuantificó la composición química de los aerosoles atmosféricos en diferentes tamaños de partícula en el puerto marítimo de Sisal, Yucatán durante el periodo del 21 de enero al 02 de febrero del 2017, mediante el uso de cromatografía de intercambio iónico. Específicamente, se determinó la concentración de los iones inorgánicos mayoritarios solubles en agua (potasio, sodio, calcio, magnesio, amonio, cloruro, sulfato y nitrato) frecuentemente encontrados en la atmósfera a diferentes tamaños de partícula (0.18, 0.32, 0.56, 1.8, 3.2, 5.6 y 10 μm). Este análisis permitió encontrar que los iones inorgánicos más abundantes en el sitio de muestreo fueron el cloruro (30 – 45 % de los iones totales), el sodio (21 – 29 %) y el sulfato (14 – 22 %).

También, se estimó la concentración total de los aerosoles atmosféricos menores o igual a 10 μm y menores o iguales a 2.5 μm (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, respectivamente) durante cada día de muestreo y se comprobó que estas no rebasaron ningún día el valor promedio estipulado en la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014. Por lo tanto, se puede decir que las partículas presentes no son un riesgo para la comunidad en la que se desarrolló el muestreo tomando como referencia la Norma Oficial Mexicana. Finalmente, para comprobar la relación que existe entre los iones analizados y poder establecer sus fuentes de emisión, se realizó un análisis de la correlación entre ellos, mostrando que es muy probable que se formen compuestos entre sí y por lo tanto, provengan de la misma fuente, en este caso las principales fuentes asociadas fueron las sales marinas y la quema de biomasa.

1. Introducción

La contaminación es uno de los grandes problemas que afectan a nuestro planeta hoy en día, e influye en nuestro desarrollo, salud y bienestar, así como a la vida vegetal o animal. La contaminación se puede definir como la presencia en el ambiente de cualquier agente físico, químico o biológico en lugares y concentraciones que puedan ser perjudiciales para la salud y el desarrollo.

La contaminación puede originarse a partir de diversas fuentes, ya sea de origen natural o antropogénica (procesos producidos por el hombre), tales como las industrias, la quema de combustibles y/o biomasa. Este es un problema de gran importancia debido a que, en la actualidad la producción de la mayoría de las cosas que usamos en la vida cotidiana es generada en las industrias, además el uso común del automóvil o sistemas de transporte que usan gasolina aumenta cada vez más, provocando la continua emisión de contaminantes y por lo tanto, el deterioro de la calidad de vida de nuestro planeta.

Podemos encontrar diferentes clases de contaminación, principalmente la contaminación del suelo, la contaminación del agua y la contaminación atmosférica. Cada una de estas es importante, sin embargo, la contaminación atmosférica resalta debido a que continuamente la cantidad de contaminantes que se emiten a la atmósfera es mayor, lo que está generando grandes problemas en la salud, el clima y al planeta de manera general. Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se realizó la caracterización química de los aerosoles atmosféricos presentes en una zona costera como Sisal en el estado de Yucatán, mediante la cuantificación de los iones inorgánicos solubles en agua presentes en la atmósfera en distintos tamaños de partículas, con la finalidad de estimar las concentraciones en lugares que no están fuertemente influenciados por actividades antropogénicas y que a futuro sirvan como punto de partida para ver el impacto del hombre en la contaminación atmosférica.

2. Marco teórico

2.1 Contaminación atmosférica

Podemos hablar de contaminación atmosférica cuando una o más sustancias alcanzan concentraciones lo suficientemente elevadas como para producir un efecto negativo en el hombre, los animales y la vegetación (EPA, 2021). La contaminación atmosférica también genera y/o provoca el calentamiento global y cambios climáticos en nuestro planeta, además influye en la contaminación de cuerpos de agua y la superficie terrestre, ya que muchos de los contaminantes atmosféricos precipitan y caen sobre estos cuerpos (Granados *et al.*, 2010).

Los contaminantes atmosféricos se encuentran en forma de gases, líquidos y partículas sólidas, siendo estas últimas conocidas como partículas suspendidas, aeropartículas, material particulado o aerosoles atmosféricos. Los aerosoles tienen características como forma, tamaño, composición química y tiempo de residencia, que difieren al ser comparadas con los contaminantes en forma gaseosa (dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x)) que son compuestos químicos bien definidos.

2.2 Aerosol atmosférico

El aerosol atmosférico se define como un conjunto de partículas sólidas y líquidas presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, 1999; Fernández, 2001), sin embargo, en ciencias atmosféricas, el término de aerosoles tradicionalmente se refiere a las partículas suspendidas que contienen mayor proporción de material condensado o material particulado (PM) que de agua, por lo que las nubes son consideradas como un fenómeno separado (Pruppacher y Klett, 1997). Los aerosoles son una mezcla compleja de compuestos químicos (Figura 1), como metales, sales, materiales carbonosos, compuestos orgánicos volátiles (COV)

o hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que pueden interactuar entre sí formando otros compuestos (Billet *et al.*, 2007).

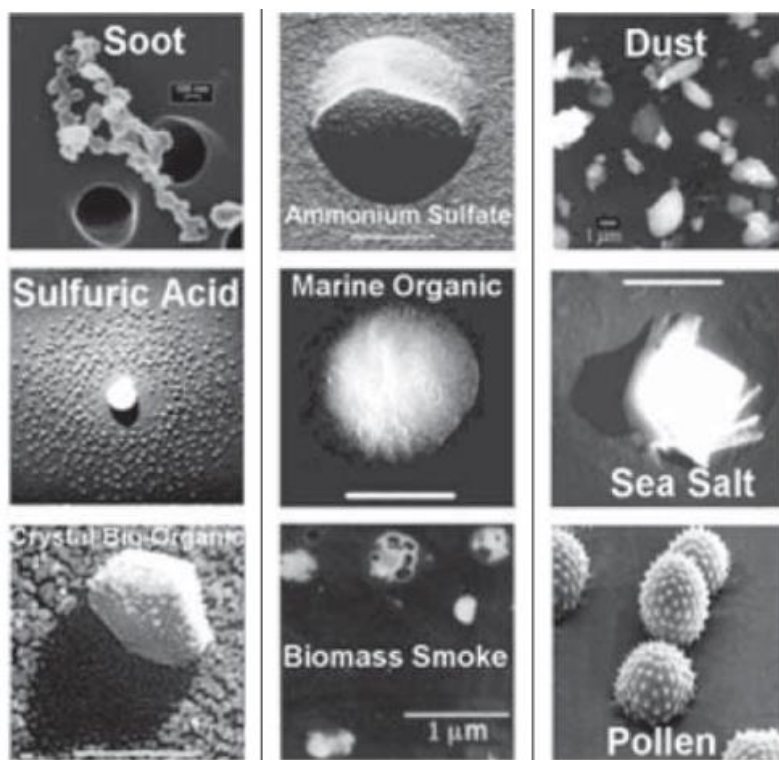


Figura 1. Diferentes tipos de aerosoles (Heintzenberg *et al.*, 2003).

La presencia de los aerosoles en la atmósfera genera cambios o afectaciones en el clima (Alfarra *et al.*, 2004; Kanakidou *et al.*, 2005; Prather, 2009), en los ecosistemas (Aitken, 1880; Dockery *et al.*, 1993; Dockery y Pope, 1996; Arimoto, 2001), en la visibilidad (Kang *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2008) y en la salud (Brook *et al.*, 2002 y 2004; Calderón-Garcidueñas *et al.*, 2004; Pope y Dockery, 2006; Unfried *et al.*, 2007; Garcia-Suastegui *et al.*, 2010; Buonanno *et al.*, 2013). Las concentraciones de los aerosoles en la atmósfera se suelen expresar en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.3 Clasificación de los aerosoles atmosféricos

Los aerosoles atmosféricos pueden ser clasificados de diversas maneras bajo ciertos criterios, como se explicará a continuación:

2.3.1 Según su origen

Aquí podemos encontrar dos tipos diferentes, los aerosoles primarios y los secundarios. Los aerosoles primarios son aquellos emitidos directamente a la atmósfera, que proceden principalmente de los volcanes, la superficie oceánica, incendios forestales, polvo del suelo, origen biológico (polen, hongos y bacterias) y actividades humanas. Mientras, que los aerosoles secundarios son aquellos que se forman en la atmósfera a partir de reacciones químicas que consisten en la interacción entre materiales gaseosos llamados precursores (SO_2 , NO_x , COV y amoníaco (NH_3)) para formar una nueva partícula por condensación o entre un gas y un aerosol atmosférico para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación (Warneck, 1988). Dentro de los aerosoles secundarios se encuentran los iones sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-) en mayor proporción.

2.3.2 Según su fuente

Los aerosoles pueden provenir tanto de fuentes naturales como antropogénicas (Figura 2). Dentro de las fuentes naturales encontramos a las emisiones volcánicas y a las partículas arrastradas por el viento (materia mineral y oceánica).

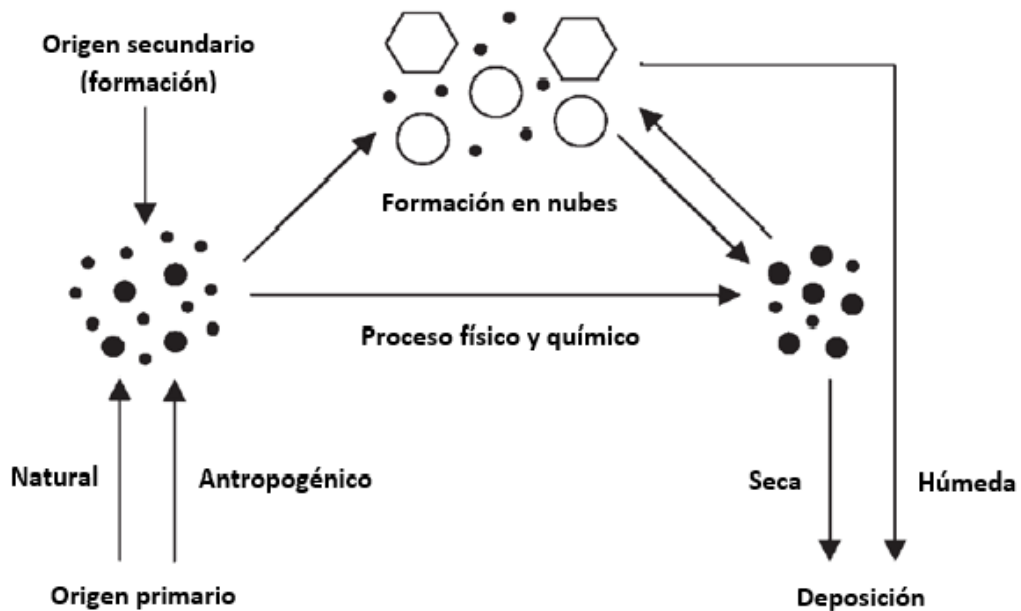


Figura 2. Ciclo general de los aerosoles atmosféricos (Pöschl, 2005).

Las partículas de tipo mineral provienen de fuentes naturales y son considerados como la fracción principal en cuanto a masa de los aerosoles atmosféricos, estas son generadas por la acción de los vientos sobre la superficie de los suelos, los cuales dependen de la superficie, la humedad y la cantidad de vegetación, entre otros factores (Marticorena *et al.*,1997), por lo tanto, su abundancia es mayor en zonas áridas o semi-áridas. Esto ocurre debido a que el material particulado resultante de los procesos erosivos en épocas de precipitación se acumula y posteriormente en los periodos de sequía dichas acumulaciones son expuestas a elevadas temperaturas y a la circulación del viento. Estas partículas de origen mineral generalmente tienen un diámetro de 1.5, 6.7 y 14.2 μm (Alfaro *et al.*, 1998), y dependiendo de la velocidad del viento se puede decir que: a bajas velocidades se da la resuspensión de partículas de mayor diámetro, mientras que a altas velocidades se encontrarán las de menor diámetro.

Por otro lado, tenemos a los aerosoles marinos que, respecto a la cantidad total de emisiones, son considerados los segundos de mayor importancia después de las partículas de tipo mineral. Existen dos mecanismos de formación para este

tipo de partícula (Figura 3): la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos, alcanzando tamaños de 2 – 4 μm (Jet drops) y diámetros menores a 1 μm (Film drops). Mientras que el otro mecanismo se debe a la agitación de la superficie de los mares y océanos por acción del viento ocasionando el rompimiento de las olas (Warneck, 1988).

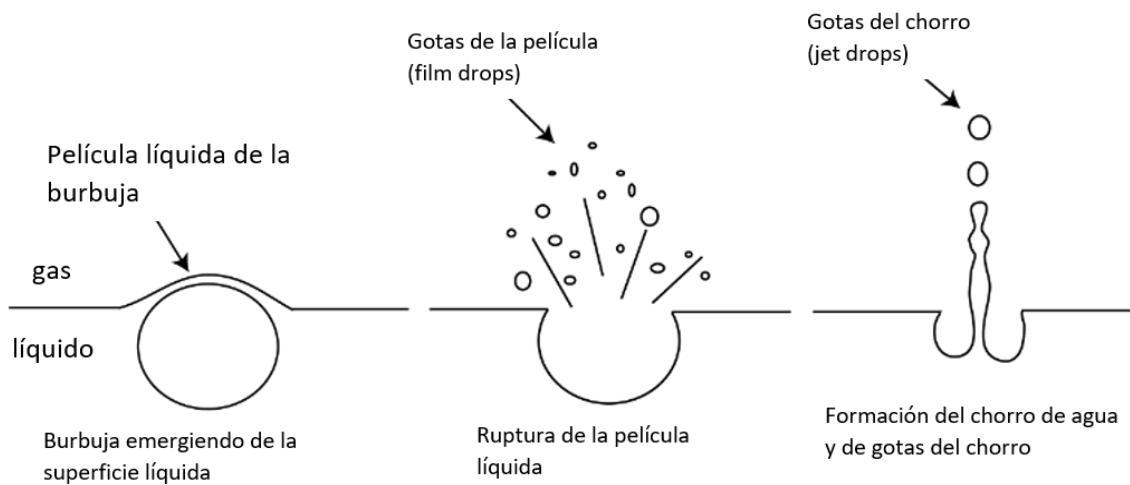


Figura 3. Ruptura de burbujas en la superficie oceánica por acción del viento y el rompimiento de olas.

Los aerosoles antropogénicos, como los que provienen de la quema de combustibles, quema de basura y/o actividades industriales. De manera similar a las partículas generadas por origen natural, también podemos encontrar material particulado mineral, pero en este caso es producido por actividades tales como la construcción, la demolición o la agricultura (EPA, 2009).

2.3.3 Según su tamaño

Los aerosoles también se pueden clasificar por su tamaño, para lo cual se utiliza el diámetro aerodinámico como indicador. El diámetro aerodinámico es igual al diámetro de una partícula esférica de densidad 1 g/cm^3 que tiene la misma velocidad final de sedimentación que la partícula de interés, independientemente de

su forma o densidad bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y humedad (Contreras y Morelo, 2011).

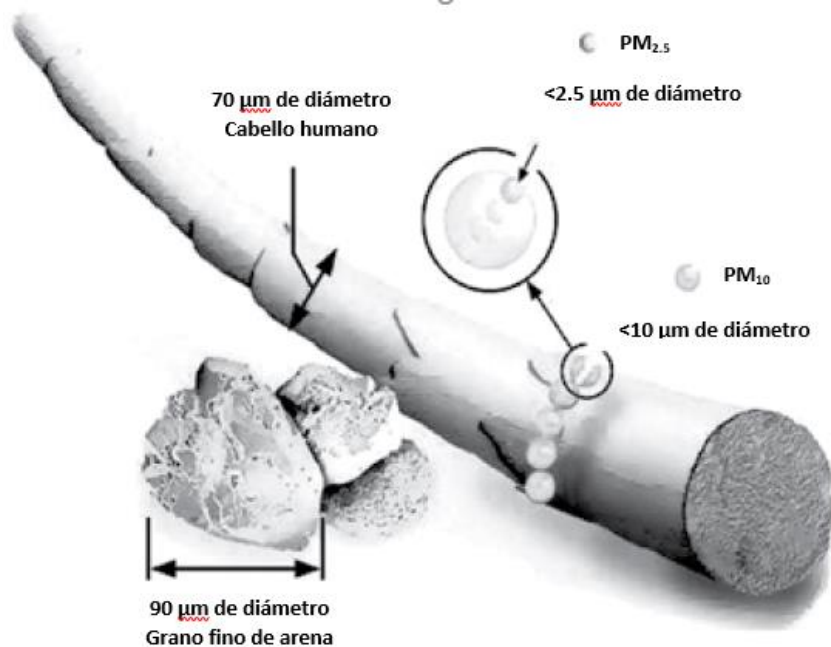


Figura 4. Diferencia en los tamaños de partícula (Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés EPA, 2009).

En un principio sólo se consideraban como aerosoles a las partículas en suspensión totales (PST) que comprenden un tamaño entre el rango de 0.001 y 100 µm. Sin embargo, con el transcurso del tiempo se observó que entre más pequeña la partícula su efecto sobre la salud puede ser mayor, por lo cual, se realizó una distinción obteniendo las denominadas partículas PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, donde PM₁₀ se refiere a las partículas que encontramos por debajo o igual a un diámetro aerodinámico de 10 µm, PM_{2.5} a las partículas que encontramos por debajo o igual a un diámetro aerodinámico de 2.5 µm y PM₁ a las partículas que encontramos por debajo o igual a un diámetro aerodinámico de 1 µm (Figura 4).

2.3.4 Según el mecanismo de formación y su tamaño

Generalmente se pueden identificar diferentes rangos de tamaños de partícula asociados con el mecanismo de formación, obteniendo diversas modas (Figura 5).

- Moda de nucleación ($<0.02 \mu\text{m}$): provienen de la condensación de vapores a ciertas condiciones (nucleación homogénea), en algunos casos pueden intervenir otras partículas finas que se adhieren a las gotas de vapor formadas (nucleación heterogénea). Estas partículas se encuentran principalmente entre 5 – 15 nm, y dependen de la concentración del gas precursor (únicamente H_2SO_4 y NH_3), la humedad y la temperatura, viéndose favorecido este proceso por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad (Eastern y Peter, 1994). Además, estas partículas tienen una vida media de sólo algunas horas ya que rápidamente se coagulan o aumentan de tamaño debido a la condensación de otras partículas (Puigcerver y Carrascal, 2008).
- Moda Aitken ($0.02 - 0.1 \mu\text{m}$): pueden ser de origen primario o secundario, generadas por un proceso de coagulación, es decir, a partir del crecimiento de partículas en el modo de nucleación; por condensación o por reacciones en fase líquida (Puigcerver y Carrascal, 2008). El tiempo que permanecen suspendidas en la atmósfera es mayor al de las partículas en la moda de nucleación. La fuente asociada típicamente a esta moda es el carbono de origen primario proveniente de la quema de combustibles, con diámetros mayores a 30 nm, llegando a alcanzar 150 – 200 nm (Matter *et al.*, 1999).
- Moda de acumulación ($0.1 - 1 \mu\text{m}$): son originadas a partir del crecimiento de partículas en la moda Aitken, principalmente por reacciones en fase líquida en las gotas de agua de las nubes, alcanzando una mayor densidad con tamaños entre 150 – 250 nm. Además, el tiempo de permanencia en la atmósfera es aún mayor a los relacionados a las modas antes mencionadas. Las partículas en la moda de acumulación poseen efectos ópticos, ya que son muy eficientes al dispersar la luz, afectando la visibilidad. Se ha

encontrado que aproximadamente el 90 % del sulfato se forma en la moda de acumulación, ya que dentro de la fase líquida de las nubes el dióxido de azufre se oxida (Lagner y Rodhe, 1992; Puigcerver y Carrascal, 2008).

- Moda gruesa ($>1 \mu\text{m}$): en su mayoría son emitidas por procesos mecánicos y están constituidas de material mineral y/o aerosoles marinos. Esta moda se caracteriza por presentar un reducido número de partículas con elevada masa (Puigcerver y Carrascal, 2008).

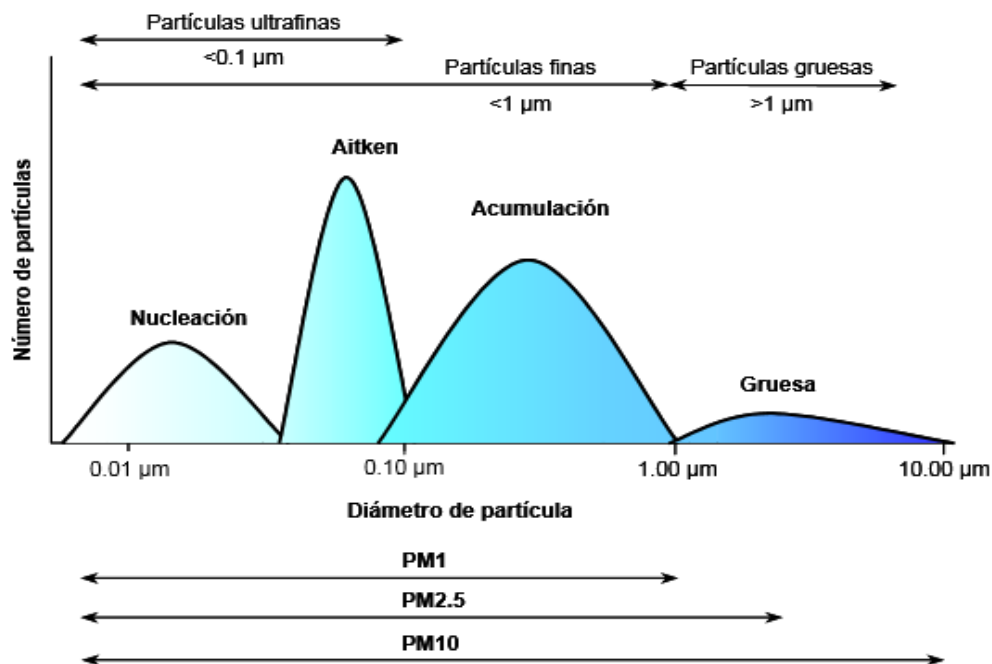


Figura 5. Distribución del número de partículas en función del diámetro (Querol *et al.*, 2001).

2.4 Forma de los aerosoles atmosféricos

Los aerosoles presentan una gran variedad de formas, como esferas, elipses o formas irregulares. La forma de los aerosoles influye directamente en sus propiedades ópticas ya que pueden afectar la interacción con la luz solar, en algunos casos inclusive pueden impedir la penetración de los rayos solares

afectando la luminosidad a nivel del suelo o la disminución en la temperatura de algunas regiones.

2.5 Efectos en la salud

El alojamiento o depositación de los aerosoles en diferentes partes del cuerpo depende del tamaño, forma y densidad (Figura 6), sin embargo, los efectos que estos puedan tener en la salud de una persona dependerán de la composición química, el tiempo de exposición y la susceptibilidad de cada persona. Estudios toxicológicos y epidemiológicos han demostrado que la inhalación de material particulado, por su capacidad de penetrar en los pulmones y llevar compuestos potencialmente tóxicos, puede provocar desde el deterioro de la función pulmonar hasta muerte prematura (Harrison y Yin, 2000; Pope y Dockery, 2006; Buonanno *et al.*, 2013).

Normalmente se tiene que las partículas PM₁₀ también llamadas partículas torácicas, penetran en la región traqueobronquial, provocando cardiopatías, neuropatías, cáncer de pulmón, asma e infecciones en vías respiratorias (Brook *et al.*, 2004). Por su parte, las PM_{2.5} pueden depositarse en el tejido cerebral o alcanzar la cavidad alveolar y, por tanto, provocar mayores efectos en la salud, tales como, producir inflamación en el tracto respiratorio, penetrar en la membrana celular provocando efectos negativos, la generación de radicales libres de oxígeno, daño oxidativo del ADN e incluso mutagenicidad (Calderón-Garcidueñas *et al.*, 2004; Unfried *et al.*, 2007; Garcia-Suastegui *et al.*, 2010).

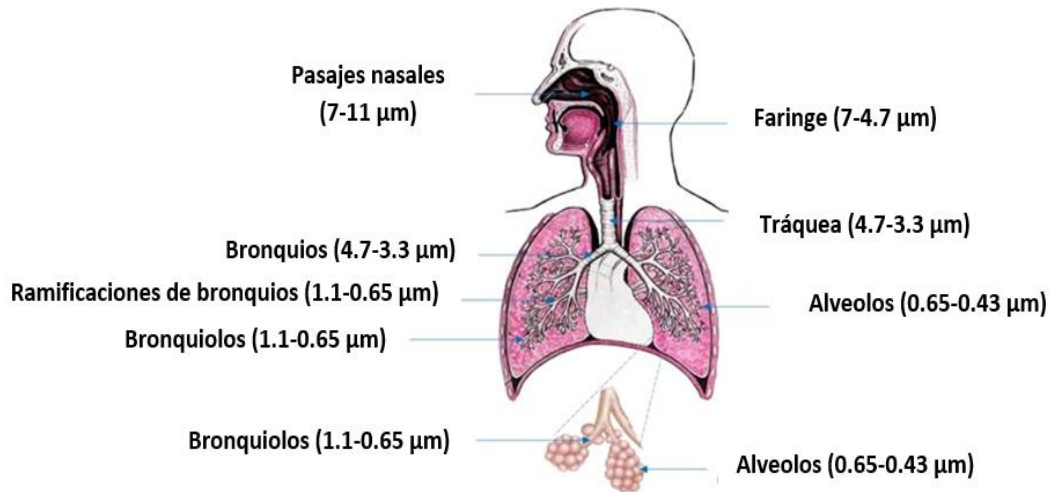


Figura 6. Regiones del sistema respiratorio que se ven afectados según el tamaño de las PM.

2.6 Efectos en el medio ambiente y el clima de los aerosoles atmosféricos

Los aerosoles tienen un papel muy importante en la regulación del clima ya que estas influyen en la formación de nubes y el balance radiativo, a través de su capacidad de dispersar y absorber radiación perturbando el balance energético (Figura 7).

El forzamiento radiativo es una medida del cambio en el flujo de radiación neto de la tierra debido a cambios internos en la composición química del material particulado, su tamaño, o cambios en el aporte externo de la energía solar (Martínez y Fernández, 2004). Además, los aerosoles afectan la visibilidad (Kang *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2008).

Por otro lado, la depositación de estas partículas en ecosistemas terrestres provoca la disminución de la fotosíntesis, cambios en la salinidad del suelo y la reducción de la vegetación. En el caso de ecosistemas acuáticos ocurre la acidificación de ríos, lagos y océanos, lo que provoca cambios en la vegetación y especies que habitan en dichos ecosistemas, llegando incluso a la extinción de algunas de ellas.

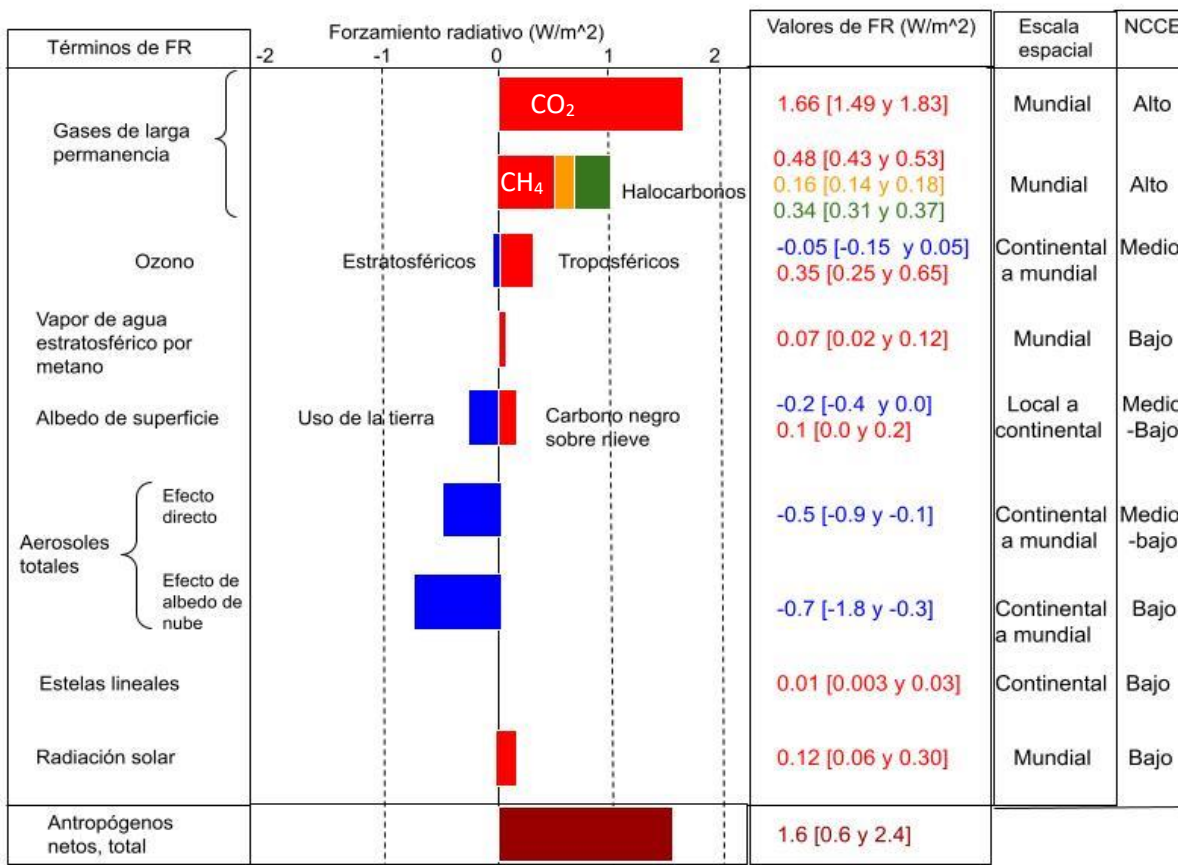


Figura 7. Forzamientos radiativos globales de diferentes agentes (Panel Intergubernamental del Cambio Climático IPCC, 2007).

2.7 Composición química de los aerosoles atmosféricos

De manera general podemos mencionar que la composición de los aerosoles es muy amplia (Figura 8), sin embargo, la mayor parte de elementos que están presentes son de tipo mineral y marino como se mencionó anteriormente.

En el caso de compuestos de origen mineral tenemos que puede variar según la zona en la que nos encontremos, sin embargo, normalmente podemos encontrar carbonato de calcio (CaCO₃), dióxido de silicio (SiO₂), óxido de hierro (III) (Fe₂O₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), arcillas como la caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) y feldspatos como la ortoclasa (KAlSi₃O₈) (Glaccum y Prospero, 1980; Schütz y Seibert, 1987; Adedokun *et al.*, 1989; Avila *et al.*, 1997; Caquineau *et al.*, 1998).

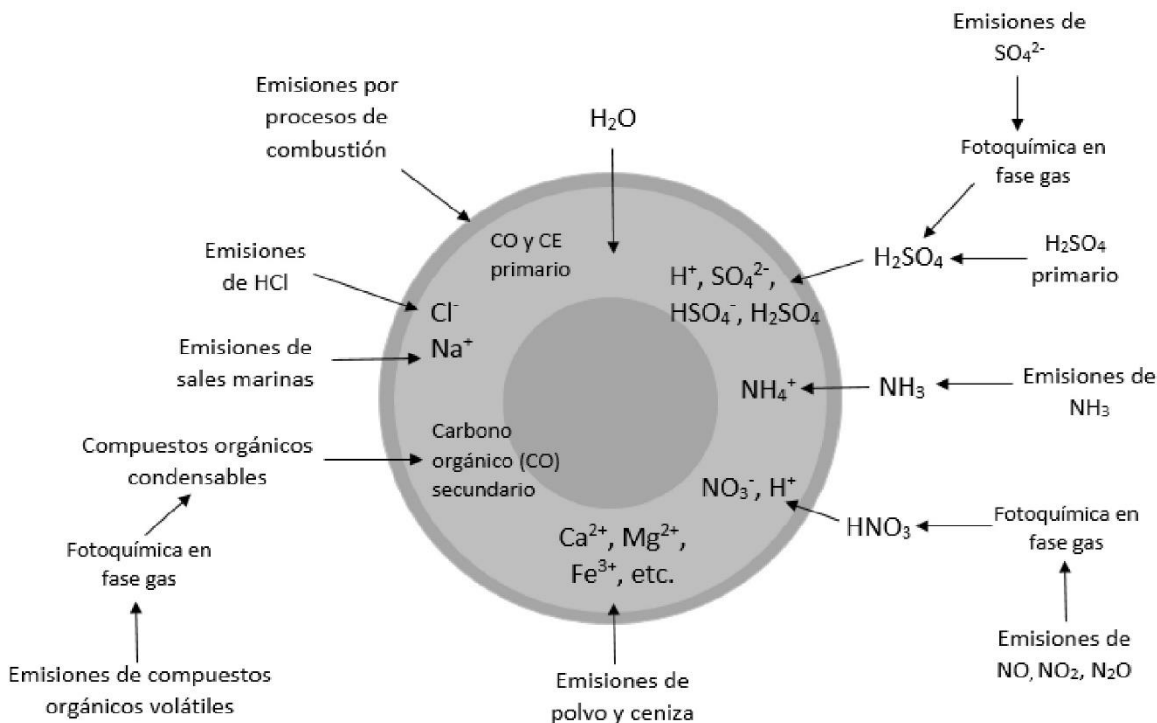


Figura 8. Reacciones químicas y procesos asociados con la composición química del material particulado.

Por su parte, los aerosoles marinos se caracterizan por la presencia de cloruro de sodio (NaCl), aunque también se pueden encontrar compuestos como cloruro de magnesio (MgCl_2), sulfato de magnesio (MgSO_4), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de potasio (K_2SO_4), sulfato de sodio (Na_2SO_4) o carbonato de calcio (CaCO_3).

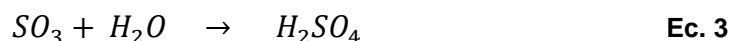
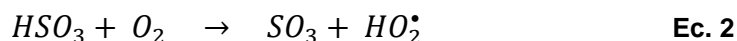
Otro tipo de compuestos comúnmente encontrados en los aerosoles son los compuestos de azufre como el trióxido de azufre (SO_3) y iones sulfato (SO_4^{2-}) producidos por la oxidación del dióxido de azufre (SO_2). El SO_2 es un gas incoloro de olor fuertemente irritante muy soluble en agua que se genera por procesos de producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), procesos industriales que usan carbón, la quema de combustibles poco refinados, por emisiones biogénicas o volcánicas (Andreae y Crutzen, 1997), por la oxidación del dimetilsulfuro ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) y la oxidación de disulfuro de carbono (CS_2). El

dimetilsulfuro (DMS) se genera en el mar a través de microorganismos como el fitoplancton o bacterias presentes en los océanos (Andreae, 1990) y es un compuesto volátil que por acción del viento pasa a la atmósfera fácilmente y actúa como núcleo de condensación de nubes o puede oxidarse para formar dióxido de azufre.

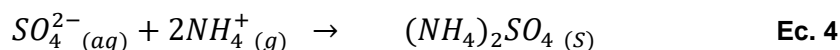
La oxidación del SO₂ en la atmósfera en fase gas, ocurre por la reacción con el radical hidroxilo (OH•) (Ecuación 1). Este radical altamente reactivo es formado en la troposfera por la fotólisis ya sea del agua (H₂O), del ácido nitroso (HNO₂), el ácido nítrico (HNO₃) o del peróxido de hidrógeno (H₂O₂).



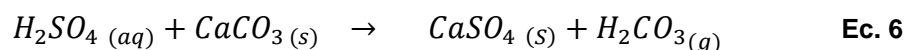
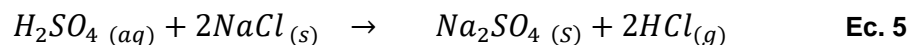
Posteriormente, el radical bisulfito (HSO₃) reacciona con oxígeno para formar trióxido de azufre y el radical perhidroxilo (HO₂•) (Ecuación 2). Finalmente, el SO₃ reacciona con el agua para formar ácido sulfúrico (Ecuación 3).



Sin embargo, el ácido sulfúrico en fase gas producido en la atmósfera se condensa para formar una solución de este en forma de gotas, que bajo ciertas condiciones es parcial o totalmente neutralizado por la presencia del ion amonio (NH₄⁺) (Junge, 1963).



En el caso de que se encuentren bajas concentraciones de amonio, pero elevadas concentraciones de sodio o calcio, estos también pueden ayudar a la neutralización del ácido sulfúrico, tal como se muestra a continuación (Querol *et al.*, 1996 y 1998).



Por otra parte, encontramos los compuestos de nitrógeno, mayoritariamente de origen secundario, los de origen natural se forman a partir de las emisiones de suelos, incendios forestales y emisiones biogénicas (Seinfeld y Pandis, 1998). Dentro de los principales gases emitidos se encuentran el óxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂), óxido nitroso (N₂O) y el amoniaco (NH₃), en donde la oxidación de NO₂ comúnmente produce ácido nítrico (HNO₃) (Warneck, 1988; Mézáros, 1999). La oxidación de NO a NO₂ se lleva a cabo en la atmósfera en fase gas por la reacción con ozono (O₃) o con el radical HO₂[•] (Ecuaciones 7 y 8, respectivamente).



Durante el día, la oxidación del NO₂ (Ecuación 9) se lleva a cabo al reaccionar con el radical OH[•] que, como ya se mencionó es formado en la troposfera por la fotólisis ya sea del agua, del ácido nitroso (HNO₂), el ácido nítrico (HNO₃) o del peróxido de hidrógeno (H₂O₂).



Por último, en medios ácidos y ambientes con elevadas concentraciones de sodio y calcio es posible encontrar material particulado en forma de nitrato de sodio (NaNO₃) y nitrato de calcio (Ca(NO₃)₂).

Dado lo anterior se puede decir que la composición química de las partículas es muy variada, por lo cual existen numerosas técnicas de análisis, dentro de las cuales se destaca la cromatografía.

2.8 Cromatografía

De manera general, la cromatografía es un método físico de separación utilizado en la caracterización de mezclas complejas. Su nombre proviene del griego *chroma* que significa color y *graphein* que significa escribir, lo que de manera conjunta quiere decir “escritura en color”. A principios del siglo XX, Mikhail Tswett, botánico ruso, al colocar pigmentos vegetales sobre una columna de vidrio rellena de carbonato de calcio, observó la separación en bandas coloreadas a través de la columna, de manera que denominó a este proceso como cromatografía (Skoog *et al.*, 2008).

La cromatografía es un método que ha incrementado su uso debido a su sencillez, rapidez y a su aplicación para separar mezclas, además puede funcionar para análisis tanto cualitativos como cuantitativos. En los análisis cualitativos obtenemos información acerca de la ausencia o presencia de los analitos, a través de la comparación con patrones que tienen tiempos de retención específicos. Por su parte, el análisis cuantitativo se basa en la comparación del área del pico del analito, con la de un patrón a diferentes concentraciones.

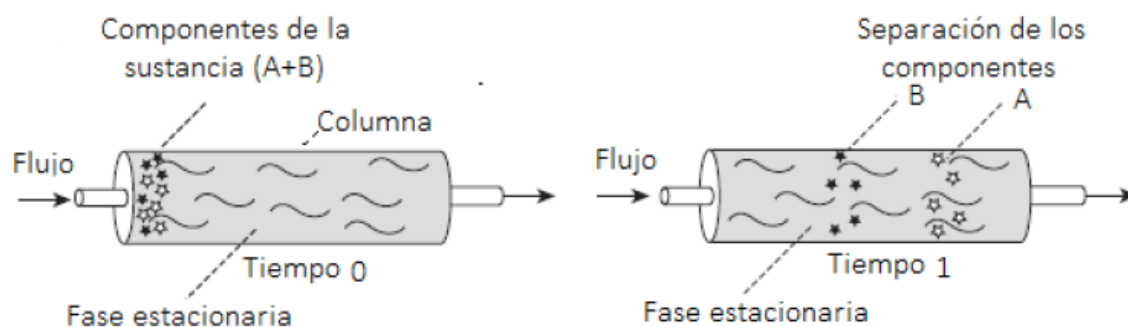


Figura 9. Proceso de separación de dos componentes dentro de la columna cromatográfica (Moldoveanu y David, 2012).

En general, el método consiste en la separación de los componentes de una muestra, donde ésta se disuelve en una fase móvil (gas o líquido), la cual se pasa a través de una fase estacionaria, con la característica de que es inmisible y esta fija en una superficie sólida. Entonces los componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente a través del flujo de la fase móvil a comparación de los que están débilmente unidos (Figura 9), como consecuencia de este cambio en las velocidades, los componentes se separan en bandas o zonas que pueden ser analizadas de forma cualitativa y cuantitativa.

La cromatografía puede dividirse en varias categorías, basados en la naturaleza de la fase estacionaria, dentro de las cuales tenemos:

- Cromatografía de adsorción: se tiene una fase móvil líquida o gaseosa y una fase estacionaria sólida, el soluto se adsorbe en la superficie de las partículas sólidas. La separación de los diferentes solutos se explica por el equilibrio entre las fases estacionaria y móvil.
- Cromatografía de reparto: la fase estacionaria es líquida y forma una película sobre la superficie de un soporte sólido. La separación se basa en un reparto del soluto en la fase móvil y la fase estacionaria.
- Cromatografía de intercambio iónico: en este caso, la fase estacionaria presenta una superficie con grupos de iones unidos a la superficie sólida, generalmente una resina. Con el fin de retener selectivamente a iones de carga opuesta que pasan a través de la fase móvil (líquido).
- Cromatografía de exclusión molecular: la fase estacionaria consta de un material poroso de tamaño específico, que separa de manera selectiva ciertas moléculas según su tamaño, las moléculas grandes pasan de largo sin entrar en los poros, mientras que las más pequeñas son retenidas un mayor tiempo.

Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (Tabla tomada de Skoog *et al.*, 2008).

Clasificación general	Método específico	Fase estacionaria
Cromatografía de gases	a) Cromatografía gas-líquido	Líquido absorbido o unido a una superficie sólida
	b) Cromatografía gas-sólido	Sólido
Cromatografía de líquidos	a) Líquido-líquido o reparto	Líquido absorbido o unido a una superficie sólida
	b) Líquido-sólido o adsorción	Sólido
	c) Intercambio de iones	Resina de intercambio iónico
	d) Exclusión por tamaño	Líquido en los intersticios de un sólido polimérico
	e) Afinidad	Grupo de líquidos específicos unidos a una superficie sólida
Cromatografía de fluidos súper críticos		Especies orgánicas unidas a una superficie sólida

2.8.1 Cromatografía de intercambio iónico

La separación de muestras a través de intercambio iónico ha sido utilizada desde el siglo XX, cuando se inventaron las resinas de intercambio iónico, sin embargo, la cromatografía iónica actual se formuló en los años setenta cuando se demostró que las mezclas de aniones o cationes se podían separar en columnas para HPLC (cromatografía de líquidos de alta eficiencia por sus siglas en inglés) rellenas con resinas de intercambio aniónico o catiónico. Estos intercambiadores son sólidos que tienen enlazados químicamente grupos cargados, a los que se les unen iones debido a las fuerzas electroestáticas y puede intercambiar dichos iones por iones de la solución acuosa.

Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una solución y los iones del mismo signo que están en la superficie de un sólido de elevada masa molecular, el cual es insoluble. Los sitios activos más comunes en las resinas de intercambio catiónico son los grupos de

ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) un ácido fuerte, y los grupos del ácido carboxílico ($-\text{COO}^-$ H^+) un ácido débil. Por su parte, las resinas de intercambio aniónico contienen grupos amino terciarios fuertemente básicos ($\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$) o grupos amino primarios débilmente básicos (NH_3^+OH^-).

En cromatografía de intercambio iónico las fases móviles suelen ser soluciones acuosas que pueden contener cantidades moderadas de metanol u otros solventes orgánicos miscibles con el agua. En general, los iones de la fase móvil compiten con los iones del analito por los sitios activos del intercambiador iónico.

Como ejemplo, cuando un intercambiador iónico de ácido sulfónico entra en contacto con un solvente acuoso que contiene un catión, se establece un equilibrio de intercambio.



Por su parte, cuando un intercambiador de base fuerte interacciona con el anión se establece su respectivo equilibrio.



3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Caracterizar químicamente los iones presentes en los distintos tamaños de partícula de los aerosoles en la zona costera de Sisal, Yucatán, a través del análisis cuantitativo por cromatografía de intercambio iónico con el fin de identificar las fuentes de emisión de los aerosoles y determinar si la concentración es perjudicial para la salud de la población y el desarrollo de los ecosistemas.

3.2 Objetivos particulares

- a) Determinar la concentración de los iones cloruro, nitrato, sulfato, amonio, potasio, calcio y sodio a través de la cromatografía de intercambio iónico.
- b) Determinar la abundancia de los iones analizados en los diferentes tamaños de partícula separados (0.18, 0.32, 0.56, 1, 1.8, 3.2, 5,6 y 10 μm).
- c) Identificar el modo (fino o grueso) en el que predominan los iones analizados y asociarlo con su fuente de emisión.
- d) Determinar cuál es el ion que se encuentra en mayor proporción en los aerosoles atmosféricos recolectados en Sisal, Yucatán.
- e) Comparar los resultados obtenidos experimentalmente en este estudio con otros realizados en otras zonas costeras alrededor del mundo.

4. Parte experimental

4.1 Sitio de muestreo

Durante el periodo comprendido del 21 de enero al 02 de febrero del 2017 se realizó una campaña de medición de contaminantes atmosféricos en la zona costera de Sisal, Yucatán. El lugar específico donde se llevaron a cabo las mediciones fue la Unidad Académica Sisal de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el cual se encuentra en las coordenadas latitud $21^{\circ} 09' N$, longitud $90^{\circ} 02' W$ (Figura 10), y se caracteriza por ser una zona con pocas fuentes de emisión de contaminantes antropogénicos.



Figura 10. UNAM, Unidad Académica Sisal, Yucatán (Google maps).

4.2 Equipo de muestreo

Los impactadores inerciales son instrumentos ampliamente utilizados para la selección de tamaño y recolección de aerosoles, un ejemplo de estos impactadores es el impactador de depósito uniforme de micro-orificios (Micro Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI), que es utilizado para fraccionar muestras de aerosoles y poder obtener información de los aerosoles en función de su tamaño.



Figura 11. Impactador de depósito uniforme de micro-orificios.

El impactador de depósito uniforme de micro-orificios utilizado funciona de igual manera que un impactador de cascada, en el que se utiliza una bomba de vacío, la cual succiona aire de la atmósfera y recoge los aerosoles del ambiente donde se realiza el muestreo (Figura 11). Esto ocasiona que una corriente de aire ingrese a alta velocidad al dispositivo, dicha corriente pasa por cada una de las ocho etapas que conforman el MOUDI, en donde existen discos con perforaciones de diversos tamaños que alteran la velocidad con la que circula el aire, causando que las partículas cuyo diámetro sea mayor que el diámetro de corte de esa etapa, impacten y se depositen, mientras que las partículas con menor tamaño siguen su camino a las siguientes etapas (Figura 12).

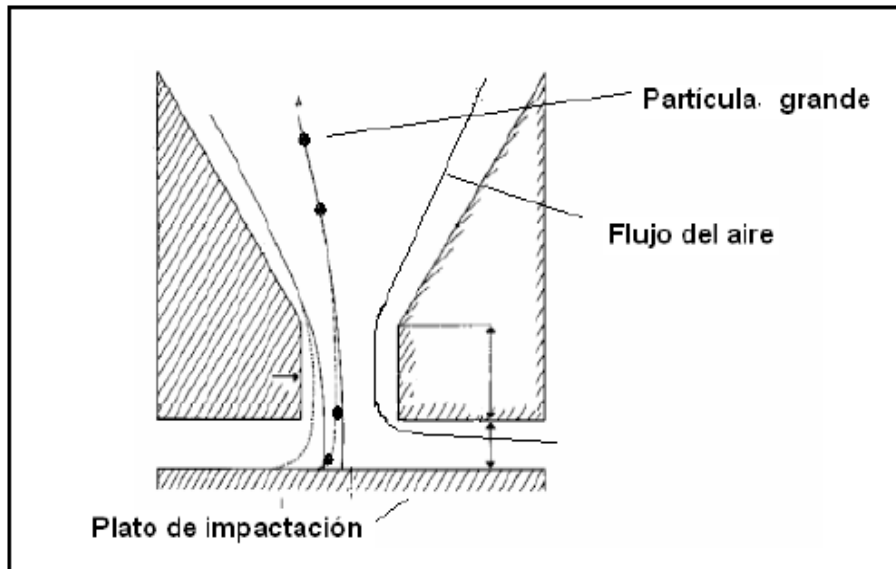


Figura 12. Mecanismo por el cual se van separando las partículas según su diámetro aerodinámico.

Generalmente se utilizan diversas boquillas muy pequeñas (micro orificios, 900 boquillas de 90 μm de diámetro en la fase final), debido a esto el tamaño de corte de la fase final puede ser tan pequeño como 0.18 μm con un flujo de 30 L/min. Además, en las etapas previas, se separan selectivamente los tamaños de 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56 y 0.32 μm hasta llegar a 0.18 μm (Tabla 2).

Tabla 2. Orificios por etapa en la separación de partículas usando un MOUDI.

Etapa	Tamaño nominal (μm)	Orificios por etapa
0	18.0	1
1	10.0	3
2	5.6	10
3	3.2	10
4	1.8	20
5	1.00	40
6	0.56	80
7	0.32	900
8	0.18	900

4.3 Campaña de muestreo

Con la finalidad de recolectar los aerosoles atmosféricos presentes en el sitio de muestreo y su posterior cuantificación de los diferentes iones inorgánicos solubles en agua en diferentes tamaños de partícula, se realizó un procedimiento de monitoreo utilizando un MOUDI y filtros de teflón.

Los filtros de teflón antes de ser usados fueron tratados. El procedimiento al que fueron sometidos consistió en lavarlos con agua desionizada por ambos lados, al igual que las cajas Petri que se utilizaron para almacenarlos, posteriormente, se colocaron en una campana de flujo laminar para secarlos en un tiempo de 3-5 horas, asegurando de esta manera la eliminación de impurezas. Después, se introdujeron en una cámara de acondicionamiento con el fin de estabilizarlos a las condiciones del laboratorio, para finalmente pesarlos y sellarlos (Figura 13).

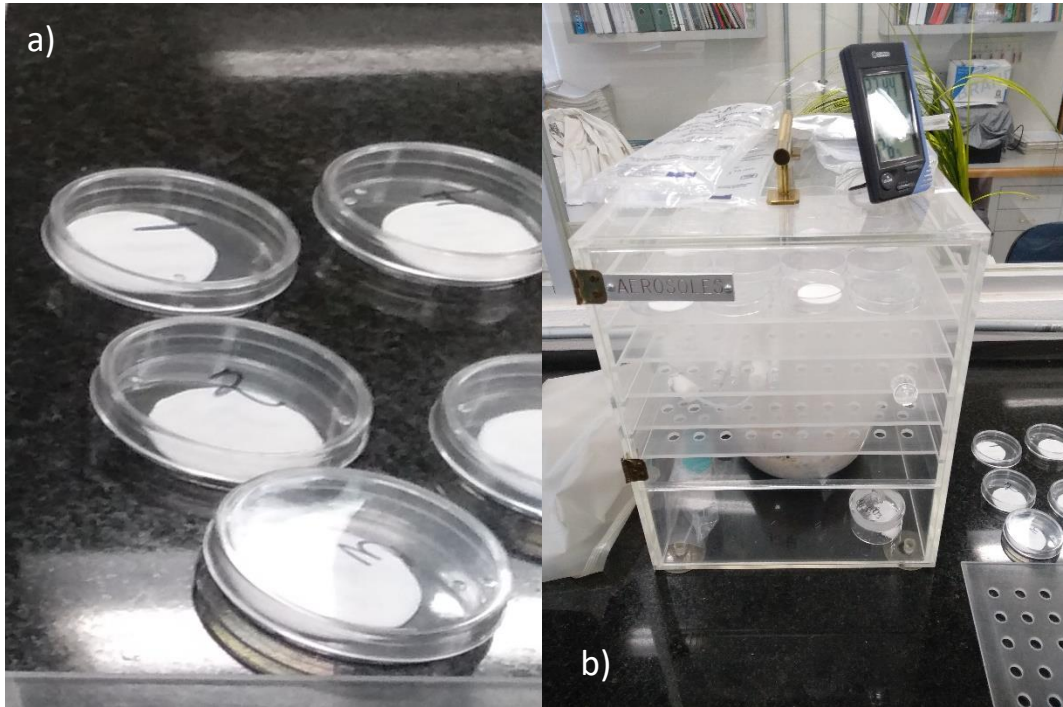


Figura 13. a) Los filtros son enumerados y sellados en cajas Petri; b) Los filtros son acondicionados a las condiciones de laboratorio antes de ser pesados.

Una vez los filtros fueron utilizados en la recolección de los aerosoles por medio del MOUDI, se colocaron nuevamente en las cajas Petri y fueron sellados con parafilm, evitando la contaminación de las muestras. Finalmente, los filtros con los aerosoles se colocaron nuevamente a las condiciones del laboratorio por un periodo de 24 horas para su posterior pesado. Una vez terminado el pesaje de los filtros, estos se colocaron nuevamente en las cajas Petri y se refrigeraron a 4°C hasta que se llevó a cabo la extracción de las muestras.

4.4 Análisis gravimétrico

La gravimetría es un método analítico cuantitativo que permite determinar el contenido de un analito mediante la medición de la masa. En este caso se realizó el análisis gravimétrico para determinar la concentración total de partículas para cada tamaño durante el periodo de muestreo. Para obtener la concentración se utilizó la diferencia entre la masa inicial y final de los filtros, así como el flujo de alimentación

de aire del MOUDI, el tiempo de muestreo y algunos factores de conversión, con el fin de obtener el resultado en las unidades deseadas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Para lo cual, se utilizó la siguiente ecuación.

$$C_{partículas} = \frac{m_{final} - m_{inicial}}{Flujo * Tiempo de muestreo} \quad \text{Ec. 12}$$

Dónde: $C_{partículas}$: es la concentración de partículas; m_{final} : es la masa final de los filtros (con las partículas) en μg ; $m_{inicial}$: la masa inicial de los filtros en μg ; $Flujo$: el flujo de alimentación de aire específico para el MOUDI (30 L/min); $Tiempo de muestreo$: el tiempo de funcionamiento del MOUDI (2880 min).

4.5 Extracción de los iones inorgánicos

Para la cuantificación de los iones inorgánicos presentes en los aerosoles atmosféricos recolectados en Sisal, Yucatán, primero se llevó a cabo el proceso de extracción, en el cual los filtros fueron introducidos en frascos de polietileno de alta densidad (PEAD), y se les agregó 10 mL de agua desionizada (Figura 14).

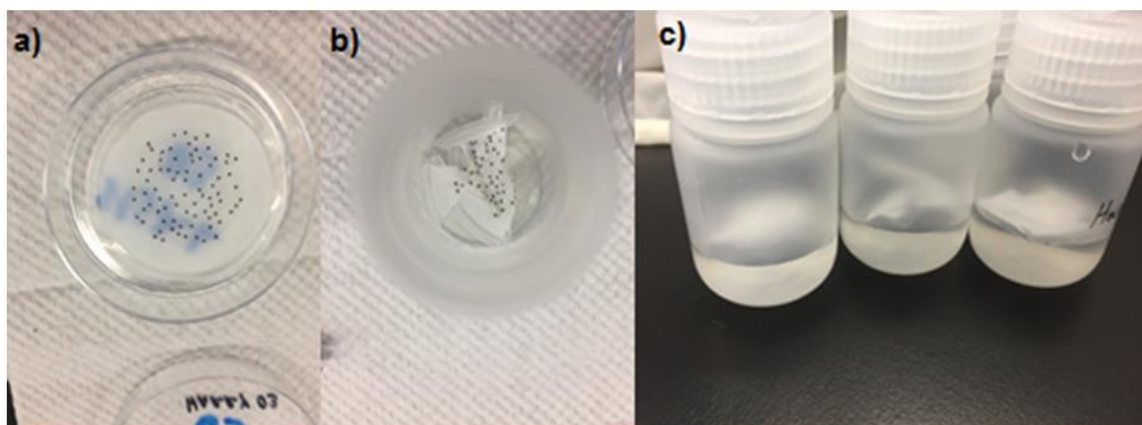


Figura 14. a) Filtro de teflón con la muestra; b) Filtro dentro del envase de PEAD; c) Todos los filtros fueron tratados de la misma forma.

Posteriormente, los frascos se sometieron a un proceso de sonicación utilizando un baño ultrasónico (Branson modelo 3510) durante una hora monitoreando que la temperatura se mantuviera menor a los 25 °C (Figura 15a), logrando de esta manera la fragmentación de las partículas y obteniéndose una mayor superficie de contacto, lo cual mejora la extracción. Una vez terminado el proceso de sonicación se sometieron a agitación orbital (GFL modelo 3005) durante 6 horas a 350 revoluciones por minuto (Figura 15b). Terminada la extracción, la solución fue filtrada utilizando acrodiscos (PALL IC Acrodisc Syringe Filter Membrane) de 0.2 μm de poro para eliminar impurezas y evitar daños a la columna cromatográfica (Figura 15c).

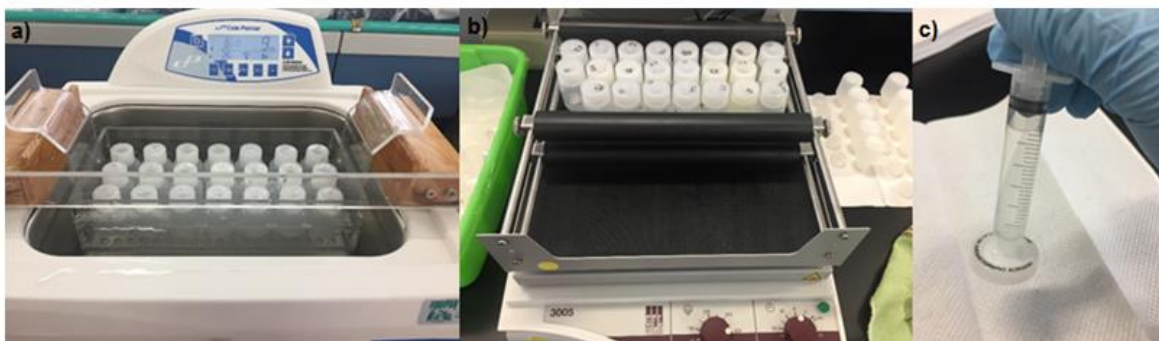


Figura 15. a) Baño ultrasónico (Branson Modelo 3510); b) Agitación orbital (GFL Modelo 3005); b) filtración de las muestras utilizando acrodiscos (PALL IC Acrodisc Syringe Filter Membrane de 0.2 μm de poro).

4.6 Determinación de la concentración de los iones por cromatografía de intercambio iónico.

Una vez realizada la extracción y filtración de las muestras, se llevó a cabo la determinación de los iones mediante el empleo de un cromatógrafo de intercambio iónico Dionex modelo ICS-1500, en el cual se establecieron las diferentes condiciones analíticas necesarias para llevar a cabo el análisis de aniones y cationes solubles en agua presentes en las muestras.

En el modo catiónico, se analizó la presencia de potasio, sodio, calcio, magnesio y amonio (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y NH_4^+) y en el caso de los aniones, se analizó la presencia de cloruro, sulfato y nitrato (Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-), en ambos análisis se manejaron distintas condiciones que son mostradas en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de aniones y cationes.

	Aniones	Cationes
Pre-columna	AG23 (4 x 50 mm)	CG12A (4 x 50 mm)
Columna	Dionex IonPac AS23 (4 x 250 mm)	Dionex IonPac CS12A (4 x 250 mm)
Supresor	ASRS 300 (4 mm)	CSRS 300 (4 mm)
Temp. columna	30 °C	30 °C
Volumen inyección	500 µL	500 µL
Fase móvil	Solución de carbonatos 0.045 mM (Na_2CO_3 4.5 mM; $NaHCO_3$ 0.8 mM)	Ácido metansulfónico 20 mM

En los dos tipos de análisis, las fases móviles fueron preparadas el mismo día en que se inyectaron las muestras, utilizando 1.25 mL de ácido metansulfónico 99 % para cationes y 10 mL del estándar AS23 (Na_2CO_3 4.5 mM; $NaHCO_3$ 0.8 mM) para aniones, ambos llevados a un volumen final de 1 L. Una vez preparadas se filtraron a través de una membrana de nylon de 0.45 µm de diámetro de poro (Millipore HNWP04700), con el fin de eliminar la presencia de partículas y evitar algún error en la obtención de los resultados. Posteriormente la fase móvil se desgasificó durante 30 minutos para evitar caídas de presiones posteriores.

Una vez aseguradas las condiciones ya mencionadas se colocaron 2 mL de cada una de las muestras y de los estándares en viales de 5 mL, posteriormente se colocaron en un carrusel para la inyección automática. Por último, se obtuvieron los cromatogramas correspondientes a cada estándar y muestra analizada, de los cuales se obtuvieron las áreas correspondientes para así poder realizar las curvas de calibración que permitieron determinar la concentración de cada ion analizado (Figura 16).

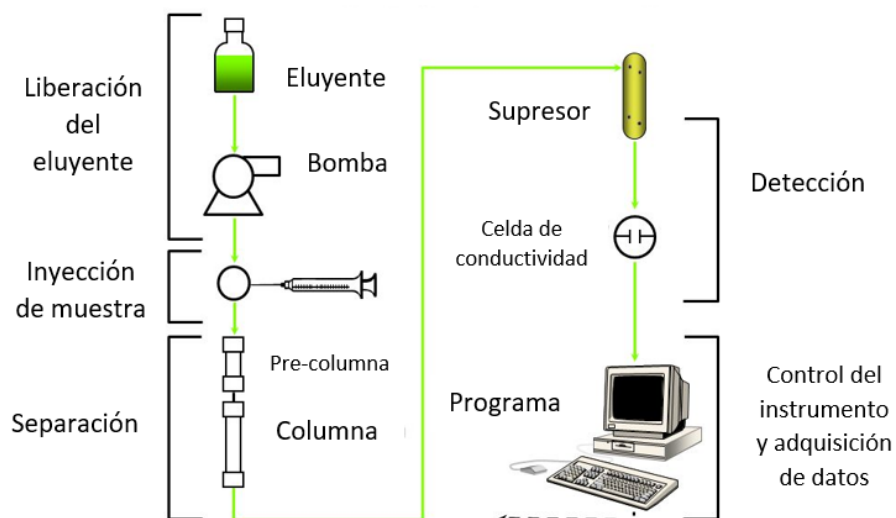


Figura 16. Proceso del análisis cromatográfico.

4.6.1 Curvas de calibración

Se realizaron curvas de calibración para cada periodo de muestreo, garantizando que el análisis fuera confiable ya que las condiciones del laboratorio podían variar entre días, y en consecuencia afectar los resultados. Los estándares utilizados se muestran en tabla 4, mientras que los tiempos de retención para el análisis de aniones y cationes se muestran en las figuras 17 y 18.

Tabla 4. Concentración para cada ion según el fabricante de los dos estándares utilizados.

Aniones (Thermo Scientific™ Dionex™ Seven Anion Standar II)		Cationes (Thermo Scientific™ Dionex™ Six Cation-II Standard)	
F ⁻	20 mg/L	Li ⁺	50 mg/L
Cl ⁻	100 mg/L	Na ⁺	200 mg/L
NO ₂ ⁻	100 mg/L	NH ₄ ⁺	250 mg/L
Br ⁻	100 mg/L	K ⁺	500 mg/L
NO ₃ ⁻	100 mg/L	Mg ²⁺	250 mg/L
PO ₄ ³⁻	200 mg/L	Ca ²⁺	500 mg/L
SO ₄ ²⁻	100 mg/L		

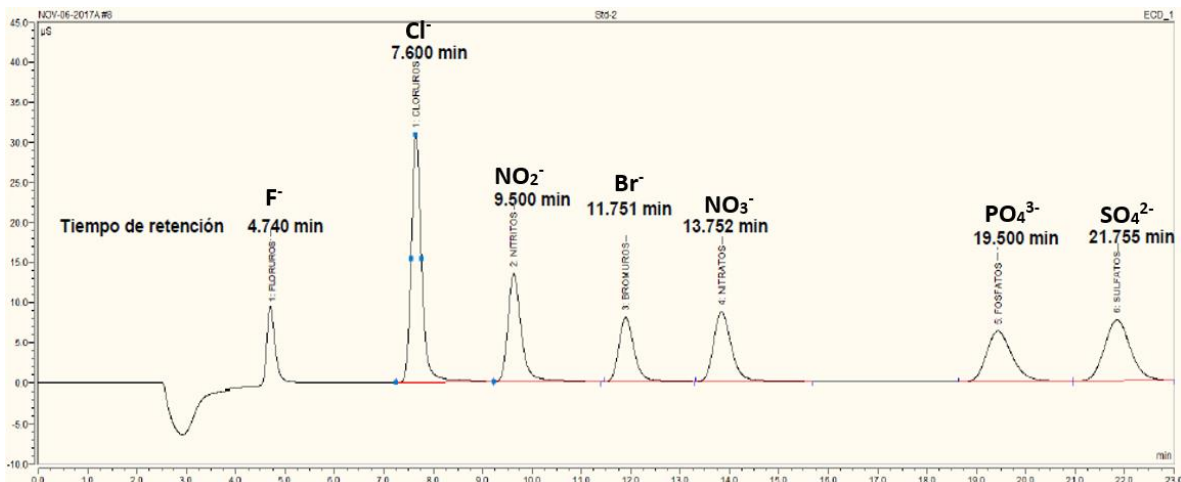


Figura 17. Cromatograma que muestra los tiempos de retención para los aniones.

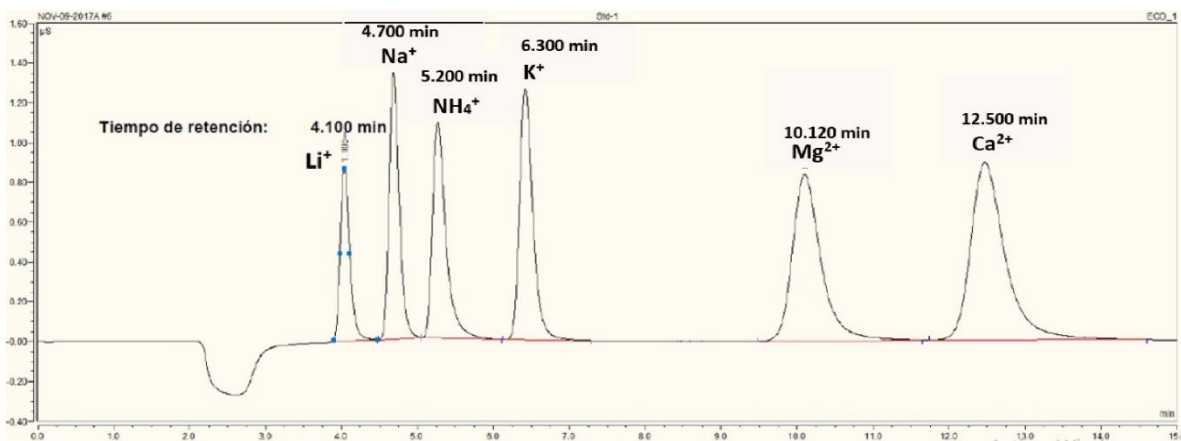


Figura 18. Cromatograma que muestra los tiempos de retención para los cationes.

4.6.2 Linealidad del sistema

Para determinar la linealidad del sistema, se elaboraron seis curvas de calibración, donde se midió la respuesta analítica bajo las mismas condiciones y se realizó una gráfica que muestra la relación entre la concentración del estándar vs área bajo la curva, posteriormente se realizó una regresión lineal con el fin de obtener el valor de la pendiente (b_1), la ordenada al origen (b_0), el coeficiente de

determinación (r^2) y el intervalo de confianza para la pendiente ($IC(\beta_1)$). Como criterio de aceptación $r^2 \geq 0.98$ y el IC (β_1) no debe incluir el cero.

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad n: \text{número de mediciones.} \quad \text{Ec. 13}$$

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n} \quad \text{Ec. 14}$$

$$r^2 = \frac{(n \sum xy) - (\sum x)(\sum y)^2}{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)} \quad r^2 \geq 0.98 \quad \text{Ec. 15}$$

$$IC(\beta_1) = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b1} \quad \text{Ec. 16}$$

$$S_{b1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}} \quad \text{Ec. 17}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n-2}} \quad \text{Ec. 18}$$

El valor que adopta el coeficiente de determinación se encuentra entre cero y uno, un valor cercano a uno representa un mayor ajuste del modelo a la variable que se intenta explicar, mientras que cuanto más cercano a cero, menos ajustado será el modelo y por tanto, menos fiable.

4.6.3 Precisión del sistema

La precisión del sistema o repetibilidad se estableció mediante el análisis de seis réplicas de una solución que contenía una concentración conocida de cada uno de los analitos. Mientras, la reproducibilidad (precisión del método o precisión intermedia) se evaluó mediante el análisis por triplicado de seis réplicas de una solución que contenía una concentración conocida de cada uno de los analitos las cuales fueron preparadas en dos días diferentes. Por tanto, se calculó la desviación

estándar (s) y el coeficiente de variación (CV) para evaluar la reproducibilidad y repetibilidad. Con un criterio de aceptación de $CV \leq 2 \%$

$$S = \sqrt{\frac{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}{n(n-1)}} \quad n: \text{número de mediciones} \quad \text{Ec. 19}$$

$$CV = \frac{s}{\bar{y}} * 100 \quad \bar{y}: \text{media aritmética} \quad \text{Ec. 20}$$

4.6.4 Límite de detección y límite de cuantificación

La evaluación del límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) se realizó mediante el cálculo de la desviación estándar (S_b) y la pendiente (b_1) obtenida a través de una regresión lineal de cinco blancos.

$$LD = \frac{3.3 * S_b}{b_1} \quad \text{Ec. 21}$$

$$LC = \frac{10 * S_b}{b_1} \quad \text{Ec. 22}$$

5. Resultados y discusión

5.1 Concentración por tamaño de partícula

A partir del análisis gravimétrico se encontró que durante el periodo del 21 – 23 de enero (Figura 19), se presentó un máximo de concentración en el diámetro aerodinámico de $3.2 \mu\text{m}$, mientras que, durante los días del 23 – 25 de enero, se observó un comportamiento bimodal con máximos en los diámetros de 0.32 y $3.2 \mu\text{m}$ (Figura 20), dicho comportamiento fue similar a los periodos comprendidos entre el 25 – 27 de enero y del 31 de enero al 02 de febrero (Figuras 21 y 24).

También se apreció un comportamiento bimodal para los días del 27 – 29 de enero y 29 – 31 de enero, pero en estos días, uno de los máximos ocurre en $3.2 \mu\text{m}$ y el otro en diferentes tamaños de partícula; para el primer periodo, el modo diferente fue en $0.56 \mu\text{m}$ (Figura 22), mientras que, durante el segundo periodo el máximo se presentó en $0.18 \mu\text{m}$ (Figura 23).

De manera general, se observó en todos los días de muestreo un comportamiento bimodal, con un máximo predominante en 3.2 μm , indicando que en el sitio de muestreo predomina la presencia de partículas gruesas (mayor a 1 μm), posiblemente sales emitidas del mar y/o partículas provenientes de la resuspensión de polvos, las cuales, son las dos principales fuentes emisoras de partículas en la zona. En cuanto al segundo pico, se puede decir que a pesar de que el tamaño no es el mismo, el máximo se encuentra en la fracción fina, que corresponde a partículas menores a 1 μm , que son partículas muy pequeñas y de origen primario principalmente asociadas a procesos de quema de biomasa.

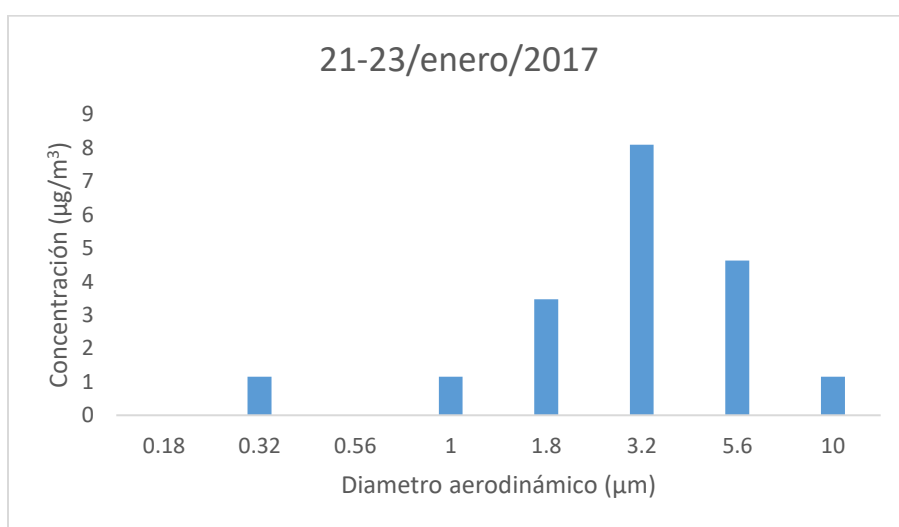


Figura 19. Concentración total promedio en función del tamaño de partícula en el periodo del 21 al 23 de enero del 2017.

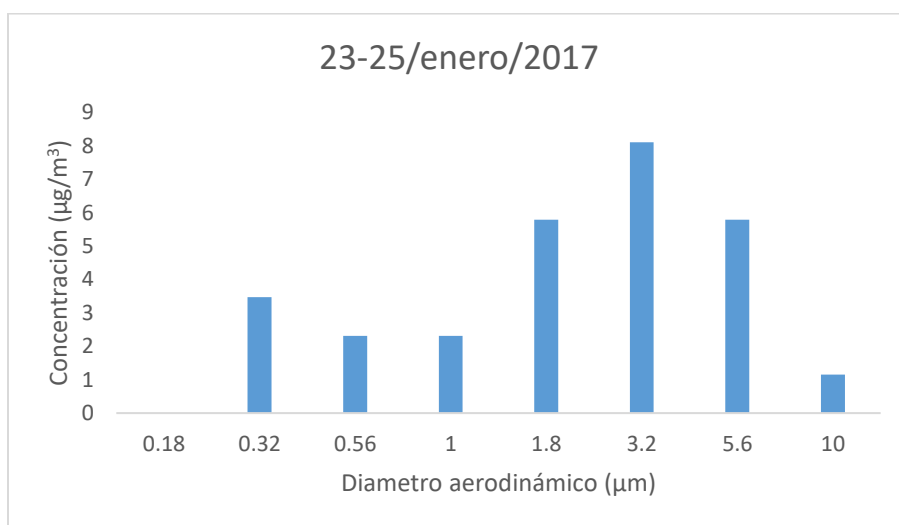


Figura 20. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 23 al 25 de enero del 2017.

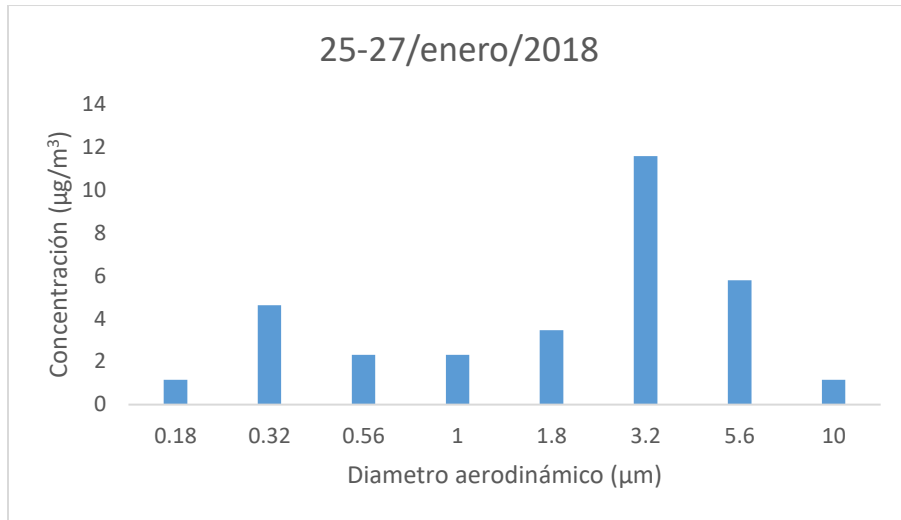


Figura 21. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 25 al 27 de enero del 2017.

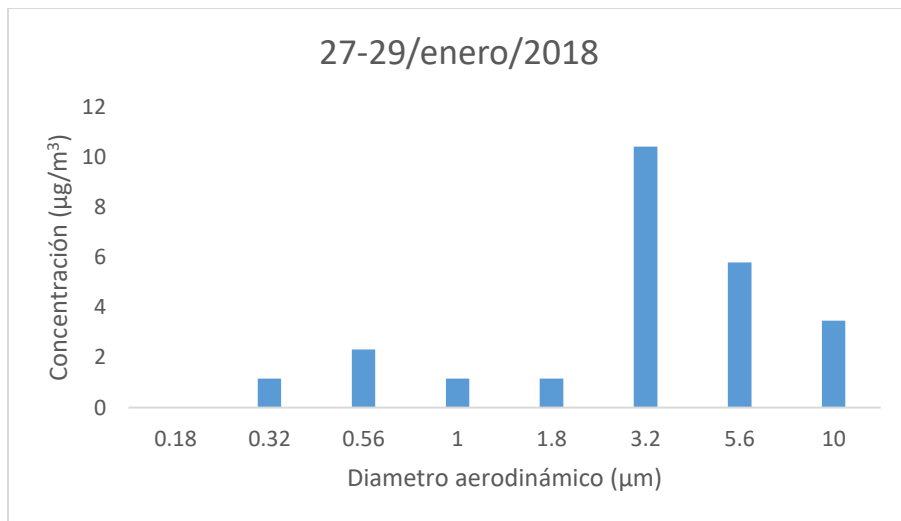


Figura 22. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 27 al 29 de enero del 2017.

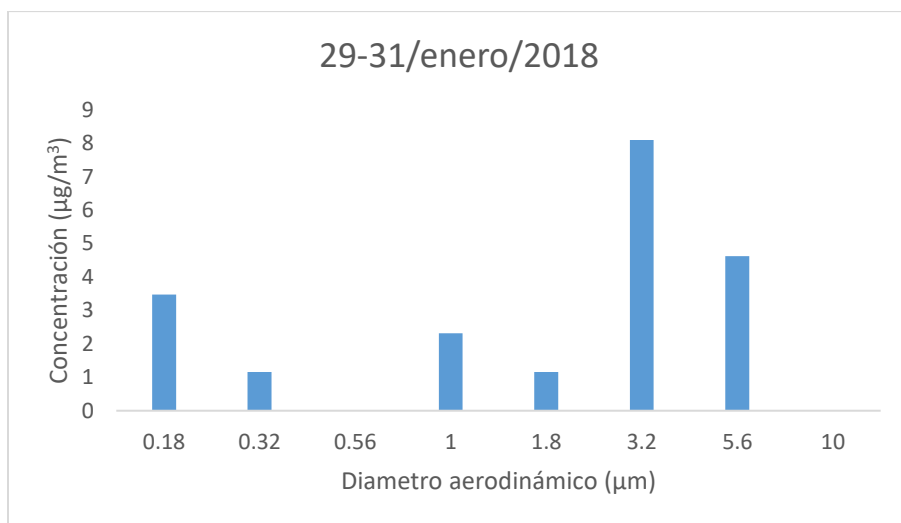


Figura 23. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 29 al 31 de enero del 2017.

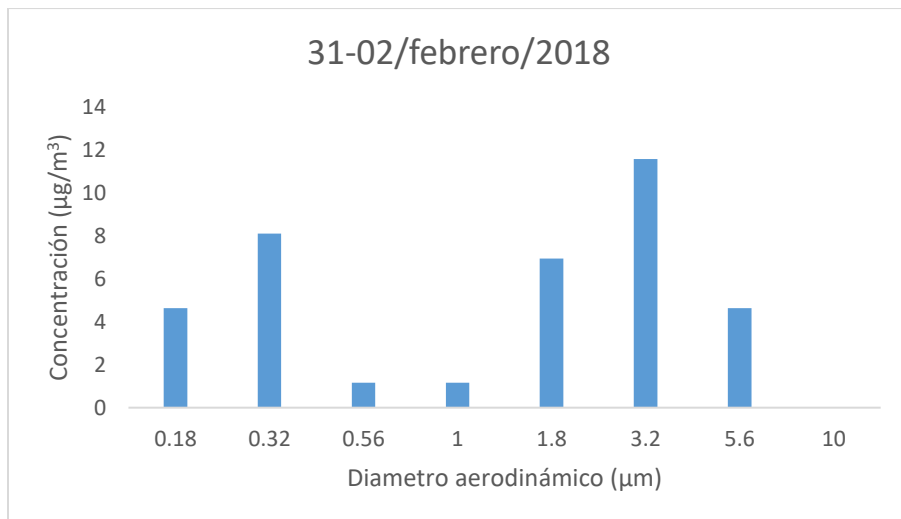


Figura 24. Concentración total promedio por tamaño de partícula en el periodo del 31 de enero al 02 de febrero del 2017.

5.2 Concentración total de partículas por día de muestreo

La Figura 25 muestra la concentración total de partículas $PM_{2.5}$, y la Figura 26 la concentración total de partículas PM_{10} durante todo el periodo de muestreo, encontrándose que para los dos tamaños de partículas mencionados, la mayor concentración se observó en los días del 31 de enero al 02 de febrero, esto puede ser debido a que durante el día 31 de enero se apreciaron grandes cantidades de humo que posiblemente eran producto de la quema de biomasa, lo cual incremento la concentración de partículas en dichos días. Por otro lado, la menor concentración la encontramos en los días 21 – 23 y 27 – 29 para $PM_{2.5}$ y los días 21 – 23 y 29 – 31 para PM_{10} , y esto se asocia a que durante estos días se registró la presencia de dos frentes fríos: el frente frío número 23 registrado entre los días del 22 – 24 de enero y el frente frío número 24 durante los días del 29 – 31 del mismo mes, los cuales provocaron la disminución en la concentración de partículas debido a los fuertes vientos y precipitaciones que limpian la atmósfera de partículas.

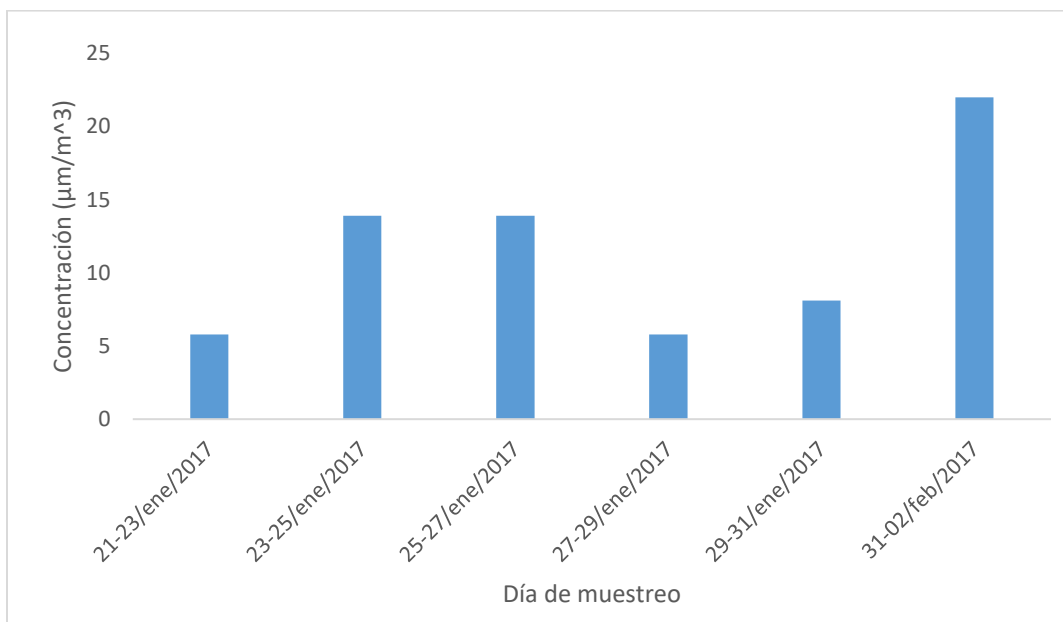


Figura 25. Concentración total ($PM_{2.5}$) de las partículas durante todo el periodo de muestreo.

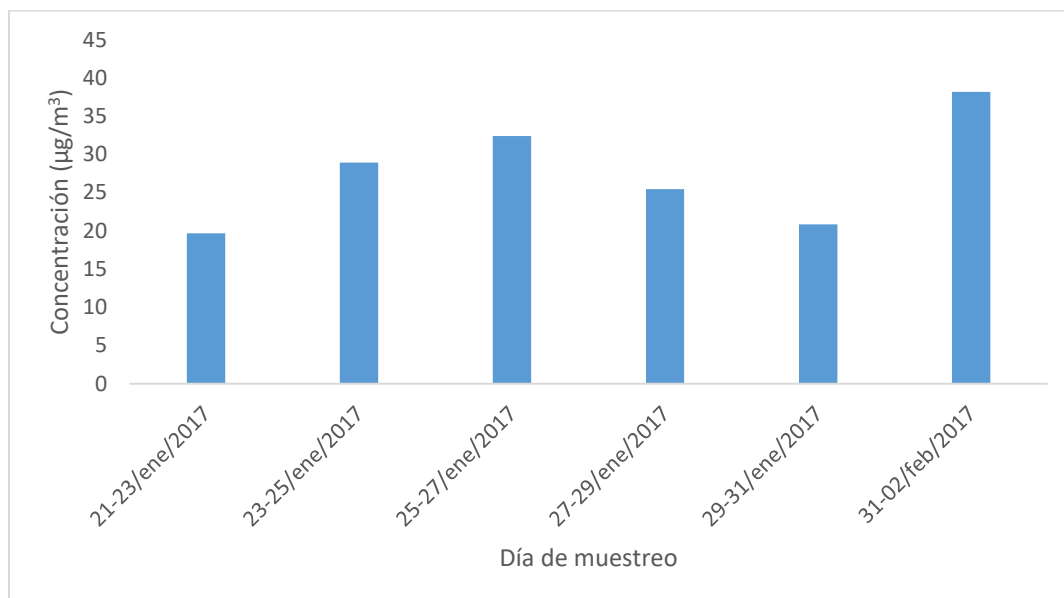


Figura 26. Concentración total (PM₁₀) de las partículas durante todo el periodo de muestreo.

Al comparar las concentración total de partículas PM_{2.5} y PM₁₀ obtenidas durante cada día de muestreo con la norma oficial mexicana NOM-025-SSA1-2014, que establece los valores límite permisibles de 75 µg/m³ para la partículas PM₁₀ y de 45 µg/m³ para PM_{2.5}, se pudo apreciar que en ninguno de los días de muestreo se sobrepasó la norma oficial, por lo cual, se podría decir que a pesar de las altas concentraciones que se presentaron en algunos de los días de muestreo la calidad del aire fue buena.

Adicionalmente se realizó un análisis del tamaño de partícula durante cada día de muestreo (Figura 27) y se determinó que el diámetro que predominó durante toda la campaña de medición fue el de 3.2 µm, seguido de los tamaños 5.6 y 0.32 µm, lo cual nos indica dos posibles orígenes, uno asociado a sales marinas y otro posiblemente debido a la quema de biomasa para la preparación de alimentos. Esta observación coincide con lo mencionado anteriormente en la sección 5.1.

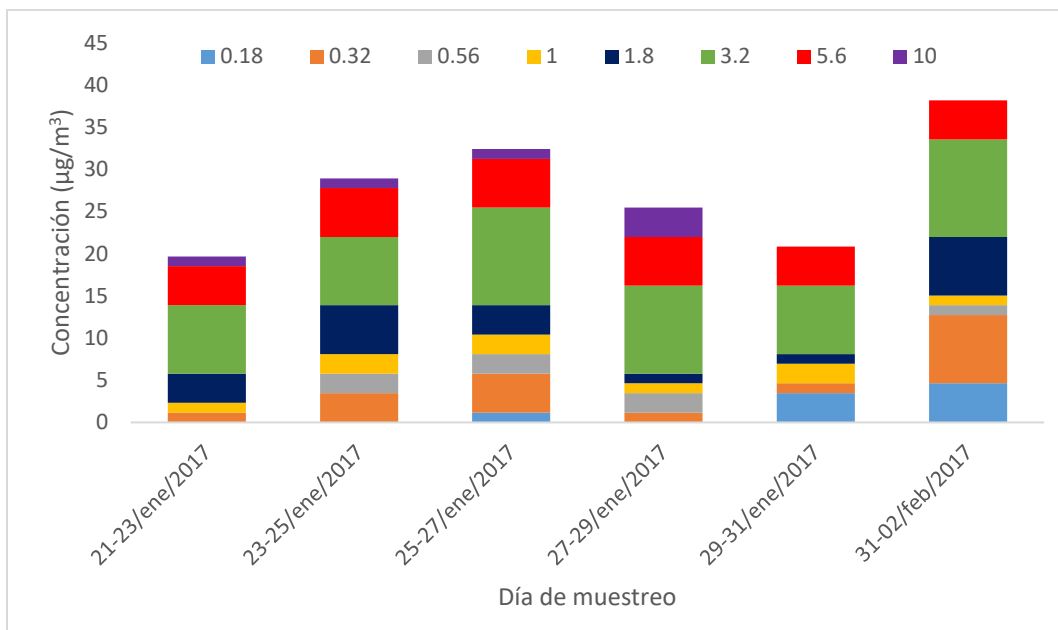


Figura 27. Concentración total de partículas durante todo el periodo de muestreo y su distribución por tamaño de partícula cada 48 horas.

5.3 Revalidación del método

La validación de un método analítico es el proceso en el cual queda establecido por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para las aplicaciones analíticas deseadas. Para la evaluación de un método analítico se llevan a cabo análisis de diferentes parámetros, en el presente trabajo al ser un método ya validado con anterioridad en el laboratorio de investigación, se realizó una revalidación de algunos parámetros basados en la Guía de Validación de Métodos Analíticos 2002, editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A.C.

5.3.1 Linealidad del sistema

La linealidad del sistema se determinó mediante la elaboración de 6 curvas de calibración, a través de una regresión lineal (Figura 28 y 29), en donde se determinó la pendiente (b_1), la ordenada al origen (b_0), el coeficiente de

determinación (r^2) y el intervalo de confianza para la pendiente ($IC(\beta_1)$), los cuales se representan en las tablas 5 y 6. Como se puede observar se cumple con los criterios de aceptación r^2 mayor a 0.98 y el $IC(\beta_1)$ no incluye el cero, demostrando que existe una relación lineal entre la concentración y la respuesta analítica obtenida en el intervalo de interés.

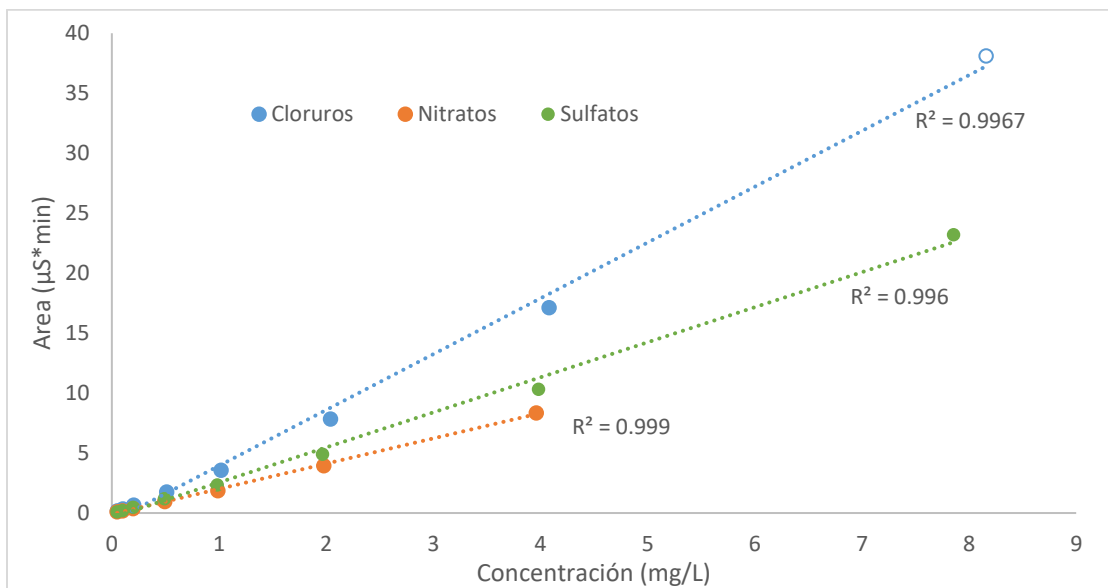


Figura 28. Curva de calibración para aniones.

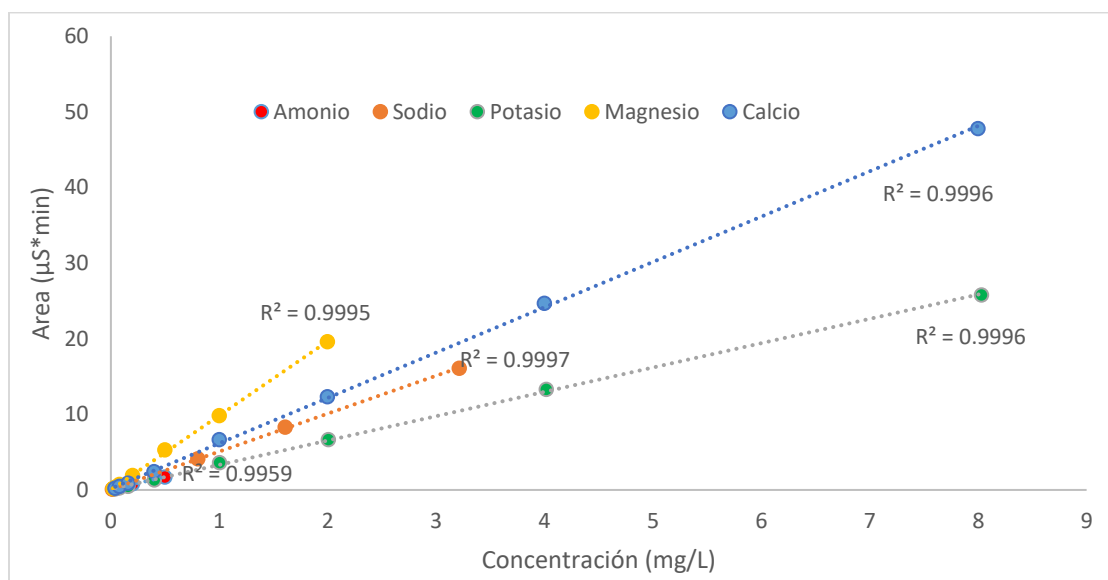


Figura 29. Curva de calibración para cationes.

Tabla 5. Parámetros estadísticos en la evaluación de la linealidad en aniones.

Parámetro estadístico	Cloruros	Nitratos	Sulfatos
Intervalo de trabajo de interés (mg/L)	0.051 – 8.160	0.049 – 3.960	0.049 – 7.860
Pendiente (b_1)	4.653	2.106	2.922
Ordenada al origen (b_0)	0.718	0.097	0.376
Coefficiente de correlación (r)	0.998	0.999	0.998
Coefficiente de determinación (r^2)	0.997	0.999	0.996
IC (β_1)	4.385 – 4.921	2.028 – 2.184	2.737 – 3.107

Tabla 6. Parámetros estadísticos en la evaluación de la linealidad en cationes.

Parámetro estadístico	Amonio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
Intervalo de trabajo de interés (mg/L)	0.020 – 0.500	0.016 – 3.216	0.040 – 8.032	0.020 – 2.000	0.040 – 8.000
Pendiente (b_1)	3.274	5.014	3.218	9.826	5.996
Ordenada al origen (b_0)	0.094	0.062	0.177	0.015	0.099
Coefficiente de correlación (r)	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999
Coefficiente de determinación (r^2)	0.996	0.999	0.999	0.999	0.999
IC (β_1)	2.888 – 3.660	4.189 – 5.839	2.888 – 3.548	8.387 – 11.265	5.664 – 6.327

5.3.2 Precisión del sistema

La precisión del sistema o repetibilidad se estableció mediante el análisis de seis réplicas de una solución que contenía una concentración conocida de cada uno de los analitos y cuya concentración estuvo incluida en el intervalo lineal de concentración. Mientras, la reproducibilidad (precisión del método o precisión intermedia) se evaluó mediante el análisis por triplicado de seis réplicas de una solución que contenía una concentración conocida de cada uno de los analitos y

cuya concentración estuvo incluida en el intervalo lineal de concentración y fue preparada en dos días diferentes.

Los resultados obtenidos de ambos parámetros se calcularon usando la ecuación 20 y los resultados se expresaron mediante el coeficiente de variación, el cual fue menor al 2% en todos los casos, tal como se aprecia en las tablas 7 y 8, lo cual nos indica que el método analítico a usar es repetible y reproducible.

Tabla 7. Resultados en la evaluación de la precisión del sistema para aniones.

Parámetro estadístico	Cloruros	Nitratos	Sulfatos
Reproducibilidad (CV)	0.199	0.244	0.218
Repetibilidad (CV)	0.234	0.250	0.239

Tabla 8. Resultados en la evaluación de la precisión del sistema para cationes.

Parámetro estadístico	Amonio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
Reproducibilidad (CV)	0.659	1.467	1.126	1.282	1.163
Repetibilidad (CV)	1.329	1.655	1.736	1.970	1.921

5.3.3 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección y el límite de cuantificación fueron evaluados usando las ecuaciones 21 y 22 para el LD y LC, respectivamente. Para realizar el cálculo se utilizaron las curvas de calibración de cada ion y la desviación estándar de 6 blancos. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 9 y 10, donde se puede observar que el método permite detectar y cuantificar concentraciones muy pequeñas (del orden de microgramos), de forma que nuestro intervalo de trabajo es adecuado para la cuantificación de los iones inorgánicos analizados en este proyecto de investigación.

Tabla 9. Límite de detección y cuantificación para aniones.

Parámetro estadístico	Cloruros	Nitratos	Sulfatos
Límite de detección (mg/L)	0.005	0.012	0.008
Límite de cuantificación (mg/L)	0.016	0.036	0.026

Tabla 10. Límite de detección y cuantificación para cationes.

Parámetro estadístico	Amonio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
Límite de detección (mg/L)	0.008	0.005	0.008	0.002	0.004
Límite de cuantificación (mg/L)	0.023	0.015	0.024	0.008	0.012

5.4 Análisis de iones

En las Figuras 30 y 31, se puede observar la concentración promedio de los iones analizados en función del tamaño de partícula y para llevar a cabo el análisis correspondiente se clasificaron en partículas finas (menor a 1 μm) y partículas gruesas (mayor a 1 μm), como se mencionó anteriormente. En la figura 30, se observó que las concentraciones menores de los aniones se dan en el tamaño de partícula fino en comparación con el grueso. También, se aprecia que en las partículas de tamaño de partícula fino el ion que predomina es el sulfato, con un diámetro aerodinámico de 0.32 μm , lo cual coincide con lo reportado en diversos estudios realizados en zonas costeras (Zhao *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2017). Mientras que en las partículas de tamaño grueso el ion que predomina es el cloruro con un máximo en 3.2 μm , que coincide con lo reportado por Zhao y colaboradores para la zona costera de Xiamen (Zhao *et al.*, 2011).

En la Figura 31, se presentan los resultados para los cationes de la misma manera que se realizó para los aniones, y se observa que el catión amonio es el que predomina en el tamaño de partícula fino con un máximo en $0.32\ \mu\text{m}$, mientras que el sodio predominó en el modo grueso con un máximo en $3.2\ \mu\text{m}$. Por lo tanto, al observar las Figuras 30 y 31 en conjunto se aprecia que el amonio y el sulfato predominaron en el modo fino ($0.32\ \mu\text{m}$) y el sodio y el cloruro en el modo grueso ($3.2\ \mu\text{m}$), lo cual indica que en estos iones realmente están presentes en la atmósfera como sales (sulfato de amonio y cloruro de sodio), y esto es común en sitios de muestreo cercanos a zonas costeras y con población cercana, tal como lo demostró Zhuang en 1999 en una zona costera de Hong Kong (H. Zhuang *et al.*, 1999).

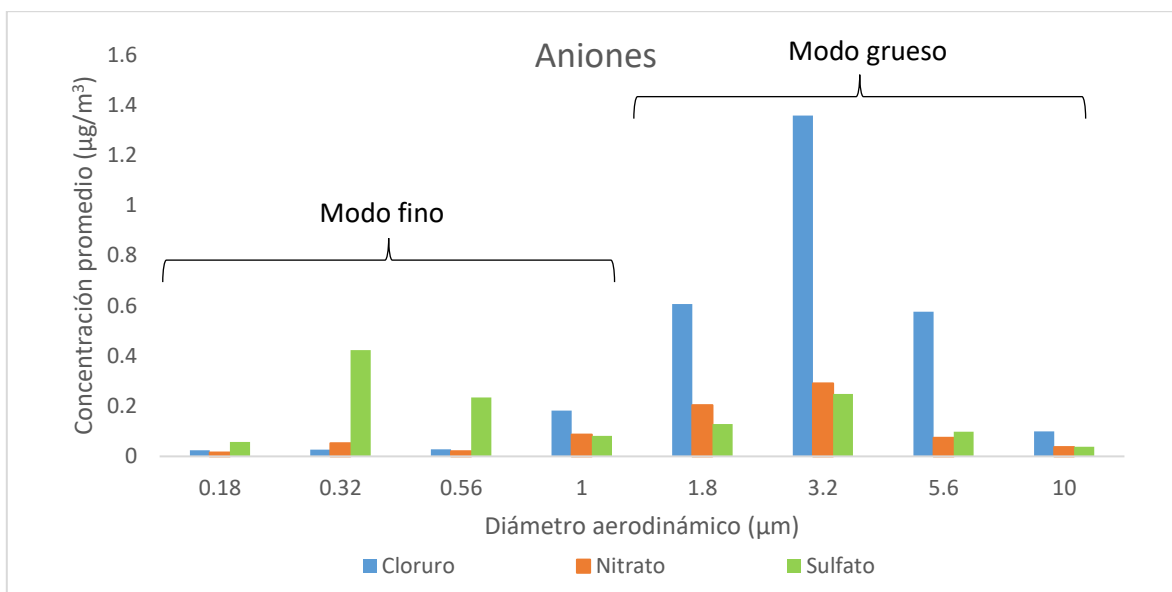


Figura 30. Concentración promedio de los aniones analizados en función del diámetro aerodinámico de partícula.

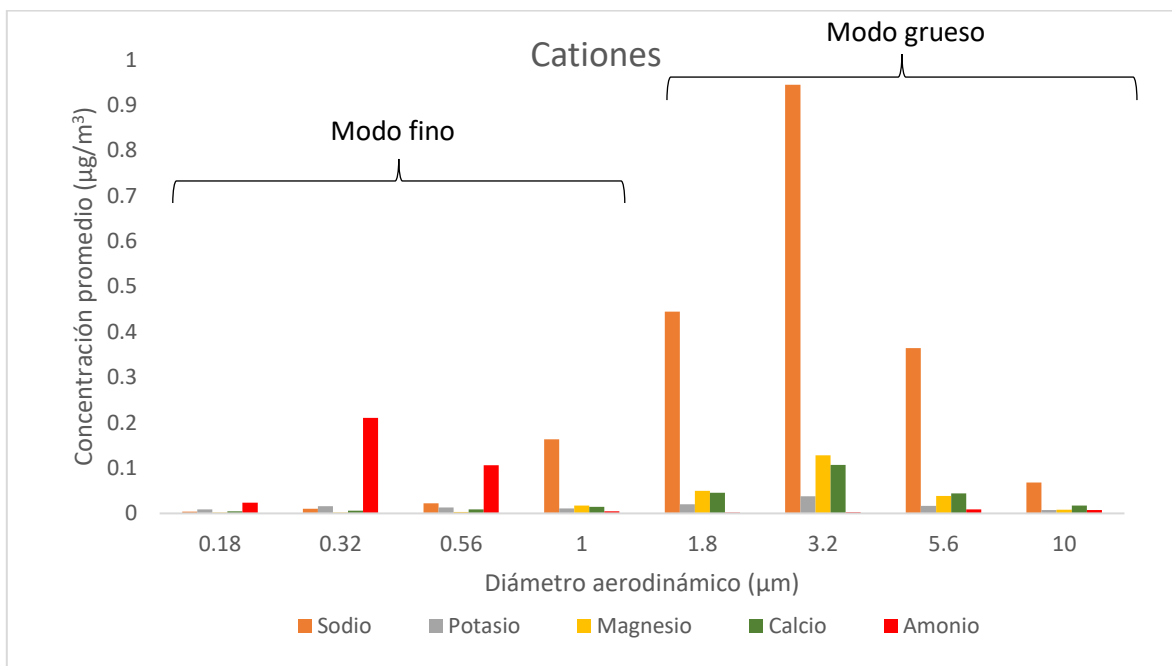


Figura 31. Concentración promedio de los cationes analizados en función del diámetro aerodinámico de partícula.

Las Figuras 32 – 39 presentan la variación en la concentración de los iones para los diferentes diámetros aerodinámicos a lo largo del periodo de muestreo, en donde se observó un comportamiento similar entre ellos, con un máximo en 3.2 µm para casi todos los días de muestreo, a excepción del periodo del 31 de enero al 02 de febrero en donde el pico fue 1.8 µm, tamaño de partícula atribuido a las grandes cantidades de humo proveniente de la quema de biomasa y parte del frente frío #24 registrado durante este periodo. En las Figuras 34 y 36 se observó un comportamiento bimodal con picos en 0.32 y 3.2 µm, con excepción del último periodo de muestreo, en el cual el máximo se presentó en 1.8 µm. Estos resultados y/o comportamiento son similares al estudio realizado por Maudlin en 2015 para zonas costeras en California y por Zhao para la zona costera de Xiamen, en donde encontraron que el cloruro y el sodio presentaron un máximo en 3.2 µm, y el nitrato y el amonio en 0.32 µm ((Zhao *et al.*, 2011; Maudlin *et al.*, 2015).

Las concentraciones correspondientes al sulfato obtenidas a lo largo del estudio en los diferentes periodos de muestreo están dentro del rango de diversos estudios en zonas costeras (Hering y Friedlander 1982; Jhon *et al.*, 1990; Zhang *et al.*, 2008; Zhao y Gao, 2008), mientras que el amonio está dentro del rango reportado por Wall y colaboradores (Wall *et al.*, 1988). Cabe destacar que cuando el sulfato y el amonio predominan en el tamaño fino, el nitrato puede ser encontrado tanto en tamaño fino como grueso, dependiendo fuertemente de la locación y condiciones de humedad (Zhuang *et al.*, 1999), por ejemplo, en zonas costeras de Finlandia (Pakkanen, 1996) y Estados Unidos (Savoice y Prospero, 1982), el nitrato se ha encontrado en el tamaño grueso, lo que permite corroborar que el comportamiento encontrado en este estudio es similar al esperado para zonas costeras.

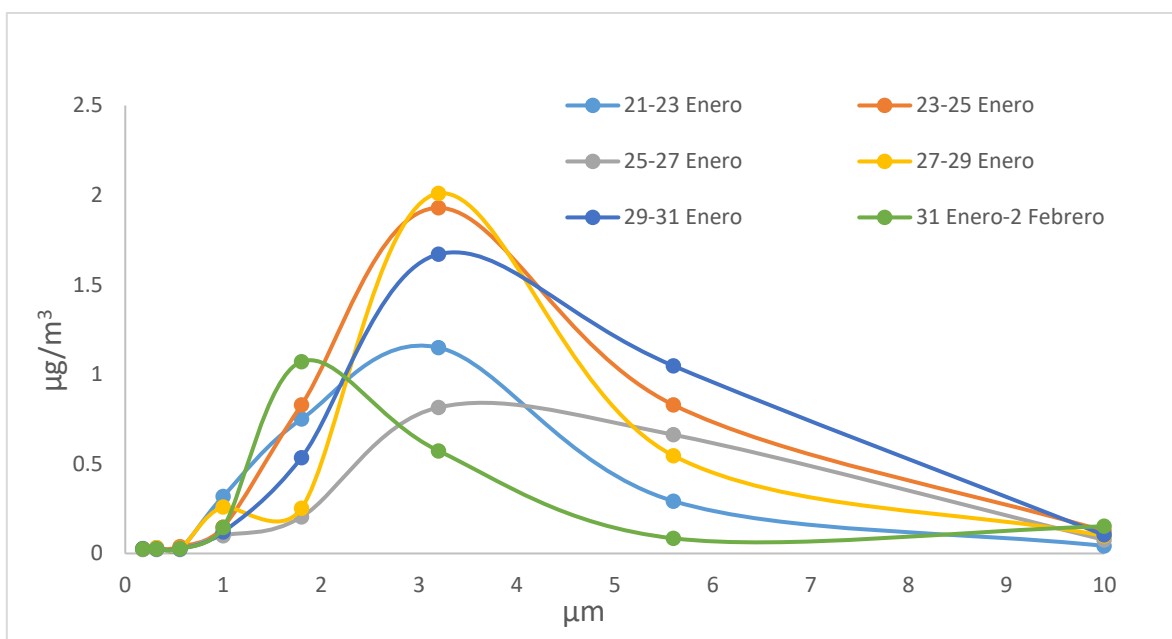


Figura 32. Distribución de la concentración del ion cloruro en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

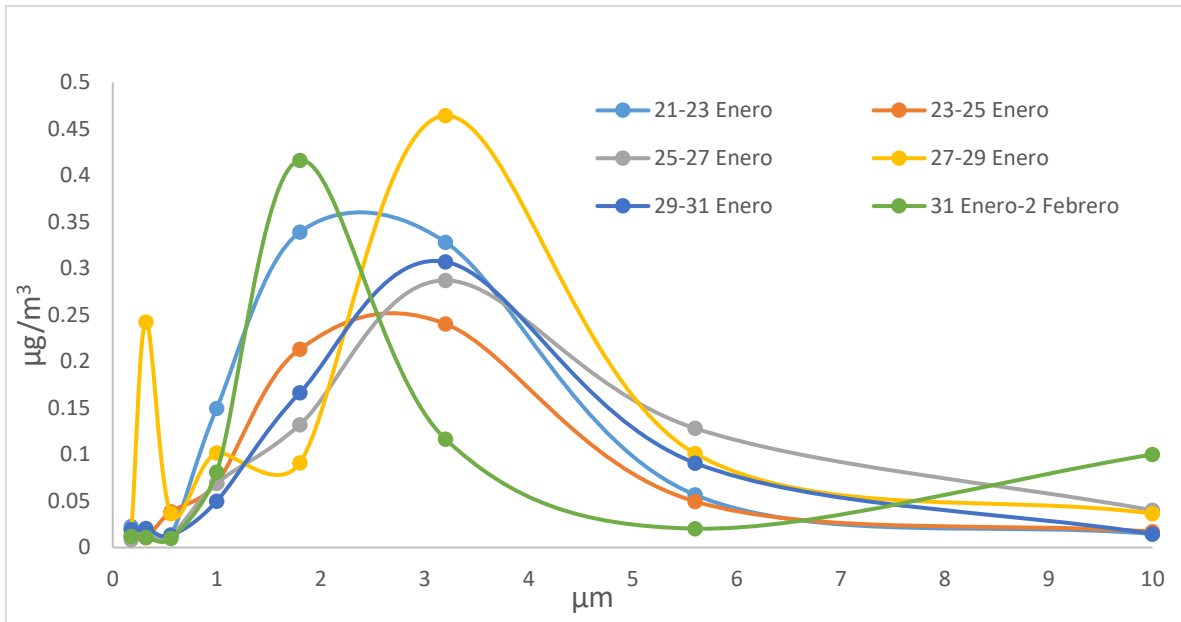


Figura 33. Distribución de la concentración del ion nitrato en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

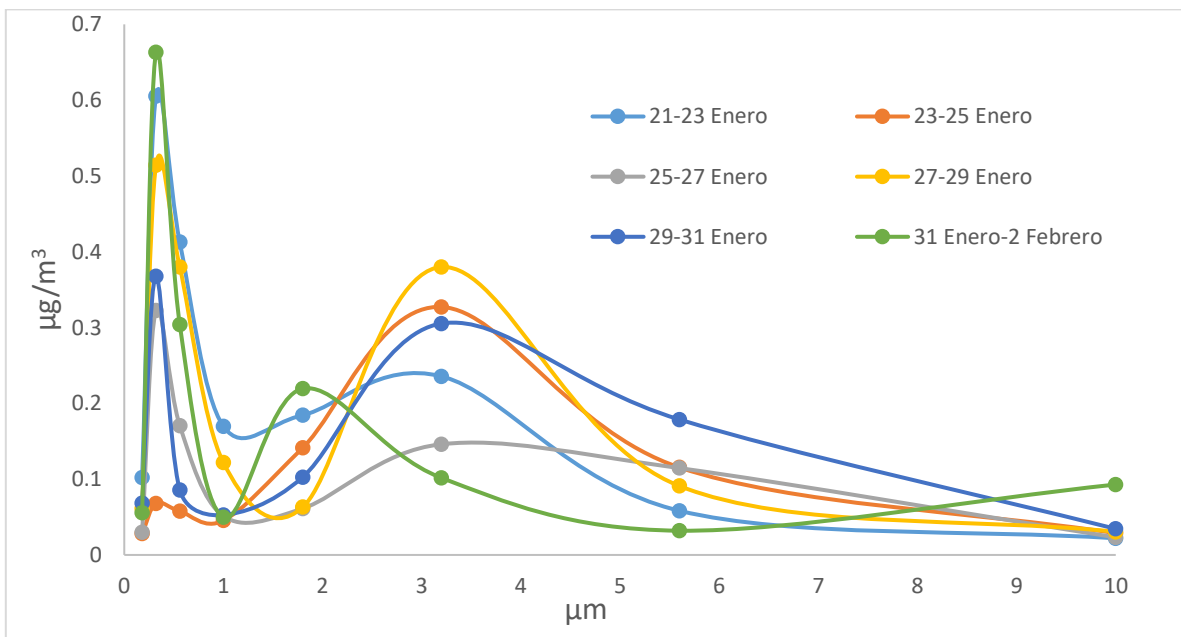


Figura 34. Distribución de la concentración del ion sulfato en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

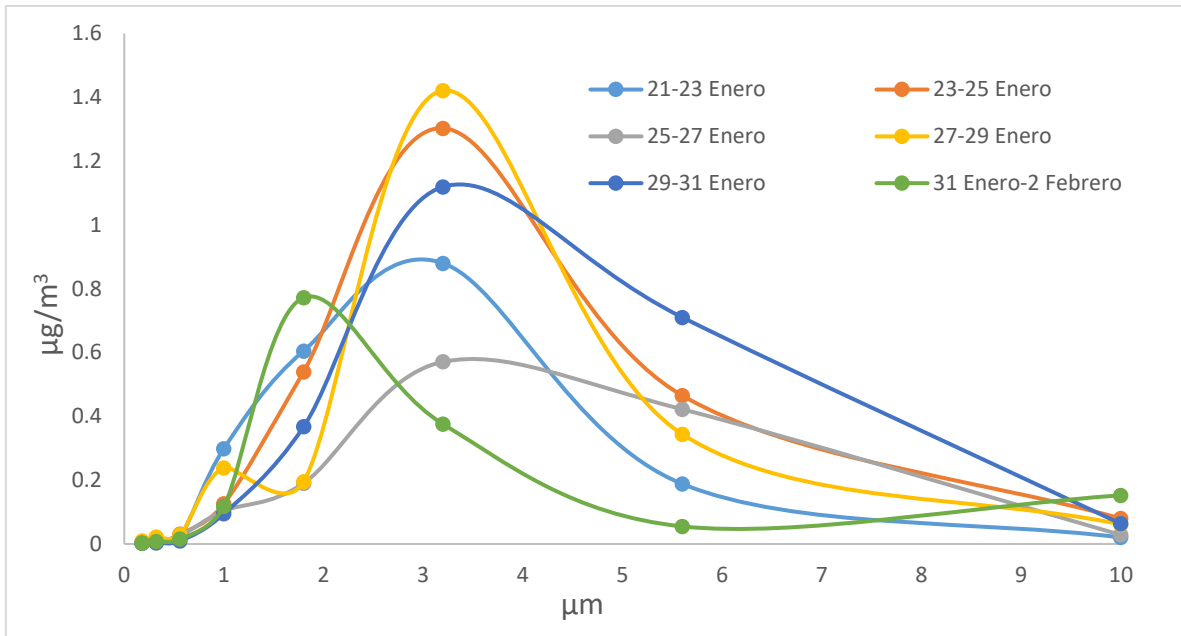


Figura 35. Distribución de la concentración del ion sodio en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

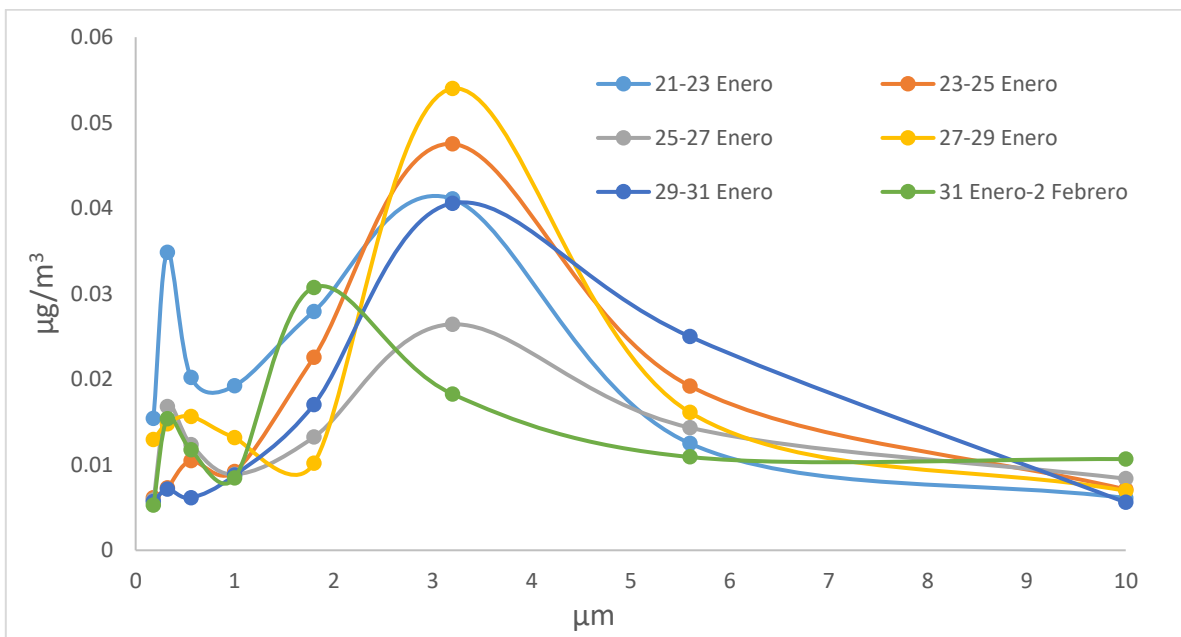


Figura 36. Distribución de la concentración del ion potasio en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

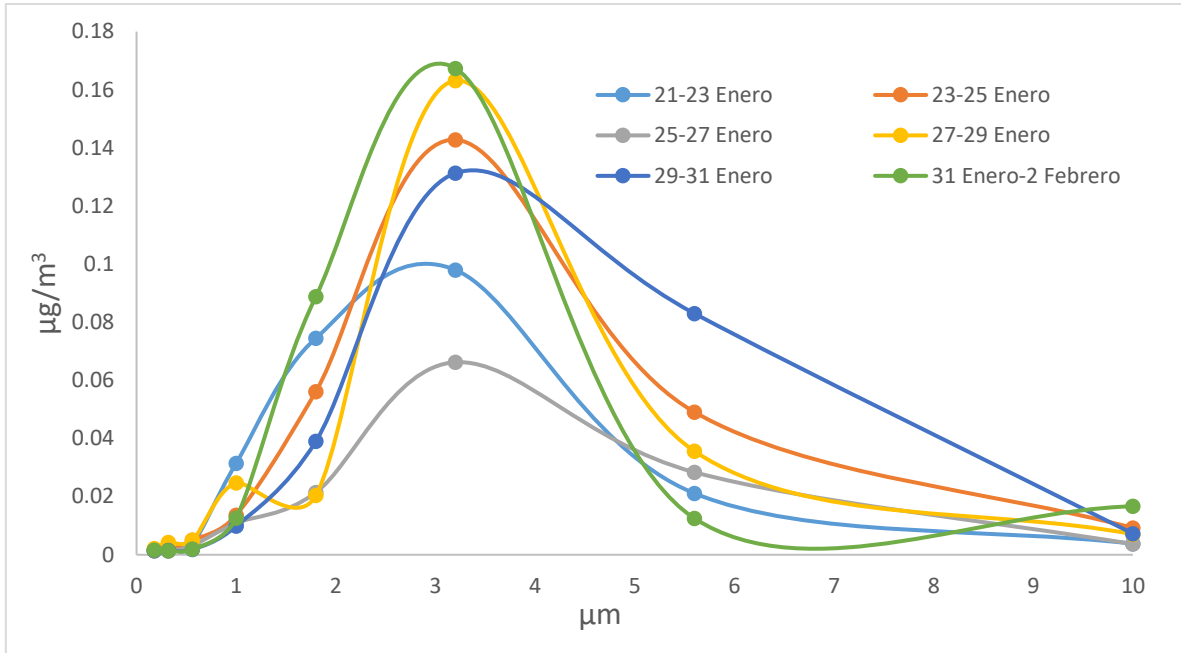


Figura 37. Distribución de la concentración del ion magnesio en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

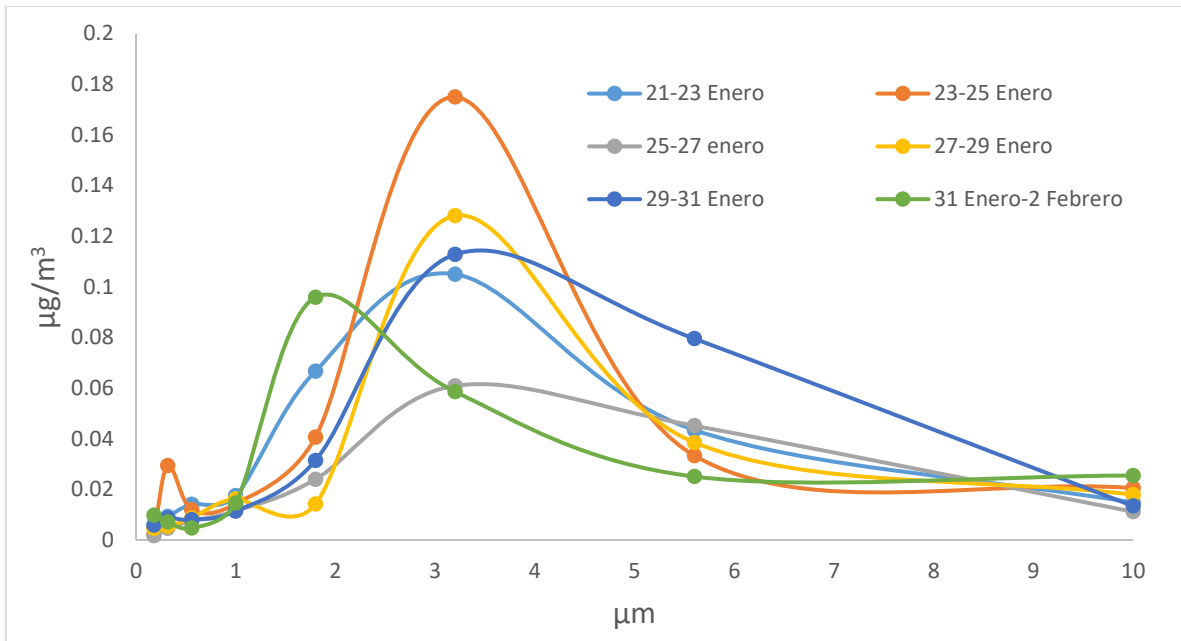


Figura 38. Distribución de la concentración del ion calcio en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

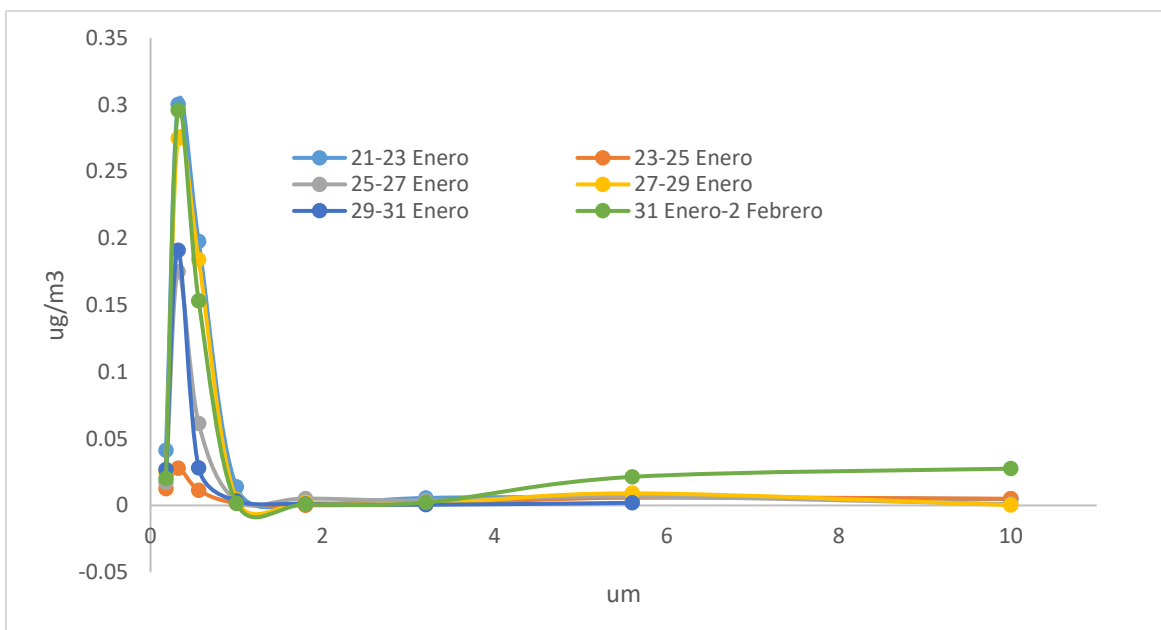


Figura 39. Distribución de la concentración del ion amonio en los diferentes diámetros aerodinámicos de partícula y su variación por periodo de muestreo.

5.5 Correlación entre los diferentes iones

En las tablas 11 y 12 se presenta la correlación entre los iones analizados para los diferentes tamaños de partícula que predominaron durante toda la campaña de medición (0.32 y 3.2 μm). Para el tamaño fino (0.32 μm) se encontró una fuerte correlación entre el sulfato y el amonio de 0.97, mientras que en el tamaño grueso (3.2 μm) la correlación fue deficiente, sugiriendo la presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el tamaño fino. La formación de amonio en el tamaño grueso depende de la disponibilidad de amoniaco después de la formación de amonio en el modo fino (Wall *et al.*, 1988). Además, como es mencionado por Zhuang *et al.*, 1999, el amoniaco prefiere reaccionar con el sulfato en el tamaño fino que en el grueso, pero en el caso de que aún quede disponible amoniaco, éste promueve que se lleve a cabo la reacción entre ambos compuestos en el tamaño grueso.

Por otro lado, se encontró una buena correlación para el sodio y el cloruro en ambos tamaños de partícula, lo que permite asegurar la presencia de NaCl, derivado de sales marinas (Quinn *et al.*, 2004; Kumar *et al.*, 2008). Además, se observó una buena correlación para los iones K^+/Na^+ , Ca^{2+}/Na^+ , K^+/Cl^- , K^+/SO_4^{2-} , Ca^{2+}/Cl^- , Ca^{2+}/SO_4^{2-} y Mg^{2+}/Cl^- , indicando que el origen de muchos de estos iones es el mismo, es decir a partir de sales que forman parte de la composición química del mar.

La fuerte correlación entre el sulfato y el cloruro en el tamaño grueso con un valor de 0.98, sugiere que ambos iones provienen de la misma fuente. Comúnmente el sulfato y el cloruro en los aerosoles puede provenir de fuentes marinas o de la quema, especialmente de carbón y biomasa, en donde las partículas finas son generadas por la quema de carbón, mientras que las de tamaño grueso provienen de sales de mar (Yan *et al.*, 2017), como posiblemente ocurrió en nuestro caso. Cabe destacar que el uso de carbón y biomasa para cocinar es una de las prácticas más comunes que usan los habitantes del sector para preparar sus alimentos.

La relación entre sulfato y nitrato es usada para evaluar el impacto de contaminantes generados por fuentes estacionarias y móviles (Gao *et al.*, 2009), en donde los valores altos de esta relación indican una mayor influencia por fuentes móviles (autos) que por fuentes estacionarias (quema de carbón y biomasa) (Arimoto *et al.*, 1996; Du *et al.*, 2011). En nuestro estudio se encontró que la correlación entre sulfato y nitrato fue baja, con un valor de **0.537** en el tamaño de partícula grueso (Tabla 12), lo cual se debe a que el sitio de muestreo es una zona con poco flujo de transportes. Este valor encontrado es ligeramente más alto al reportado en estudios realizados en zonas costeras (**0.43**, Yan *et al.*, 2017; **0.49**, Liu *et al.*, 2015; **0.44**, Zhang *et al.*, 2012).

Tabla 11. Correlación entre las diferentes partículas analizadas, para un diámetro aerodinámico de 0.32 μm .

Iones	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
K ⁺	1						
Na ⁺	0.2776						
Mg ²⁺	0.003	0.769					
Ca ²⁺	0.2771	0.037	0.0016				
NH ₄ ⁺	0.3901	0.3754	0.1186	0.6203			
Cl ⁻	0.4217	0.7994	0.5213	0.2213	0.4422		
NO ₃ ⁻	0.0027	0.6776	0.9701	0.0072	0.0969	0.3784	
SO ₄ ²⁻	0.366	0.2776	0.0625	0.5947	0.9697	0.3547	0.0443

Tabla 12. Correlación entre las diferentes partículas analizadas, para un diámetro aerodinámico de 3.2 μm .

Iones	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
K ⁺	1						
Na ⁺	0.9523						
Mg ²⁺	0.0452	0.0965					
Ca ²⁺	0.7265	0.7898	0.1035				
NH ₄ ⁺	0.0917	0.2466	0.4317	0.1882			
Cl ⁻	0.8943	0.9876	0.1221	0.8046	0.3391		
NO ₃ ⁻	0.6141	0.496	0.0111	0.1265	0.0013	0.416	
SO ₄ ²⁻	0.9499	0.9926	0.1044	0.7314	0.2465	0.9756	0.537

5.6 Porcentaje de abundancia

En la figura 40, se muestra el porcentaje de abundancia promedio para toda la campaña de muestreo, donde se aprecia que los iones más abundantes son el cloruro, el sodio, el sulfato y el nitrato, resultados que están en concordancia con los reportados por Maudlin en el 2015 en una zona costera de California. Sin embargo, al comparar las especies más abundantes de este trabajo con las de otros estudios de zonas costeras, se tiene una diferencia significativa, ya que en dichos estudios los iones mayoritarios son sulfato, amonio y nitrato (Yan *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017; Zhuang *et al.*, 1999). Estas diferencias se pueden explicar tomando como referencias tanto las distintas condiciones climáticas (humedad relativa, temperatura e incluso las corrientes de viento) que provocan tasas de emisión

diferentes, así como las regiones o poblaciones cercanas a los sitios de muestreo (ciudades grandes o industriales).

Por otro lado, en la figura 41 se muestran los porcentajes de abundancia de cada ion analizado tomando en cuenta la concentración total obtenida en los diferentes días de muestreo, observándose que el porcentaje de los iones se mantuvo constante, es decir, los iones más abundantes fueron los mismos sin importar el periodo de muestreo, el cloruro varió entre un 30 – 45 %, el sodio entre 21 - 29 % y el sulfato entre 9 – 22 %. Esta variación en la concentración se atribuye a las condiciones climatológicas y a la actividad humana, ya que como se mencionó anteriormente, hubo periodos en los que se presentaron frentes fríos y en los que la quema de biomasa o carbón era mayor a la de otros días.

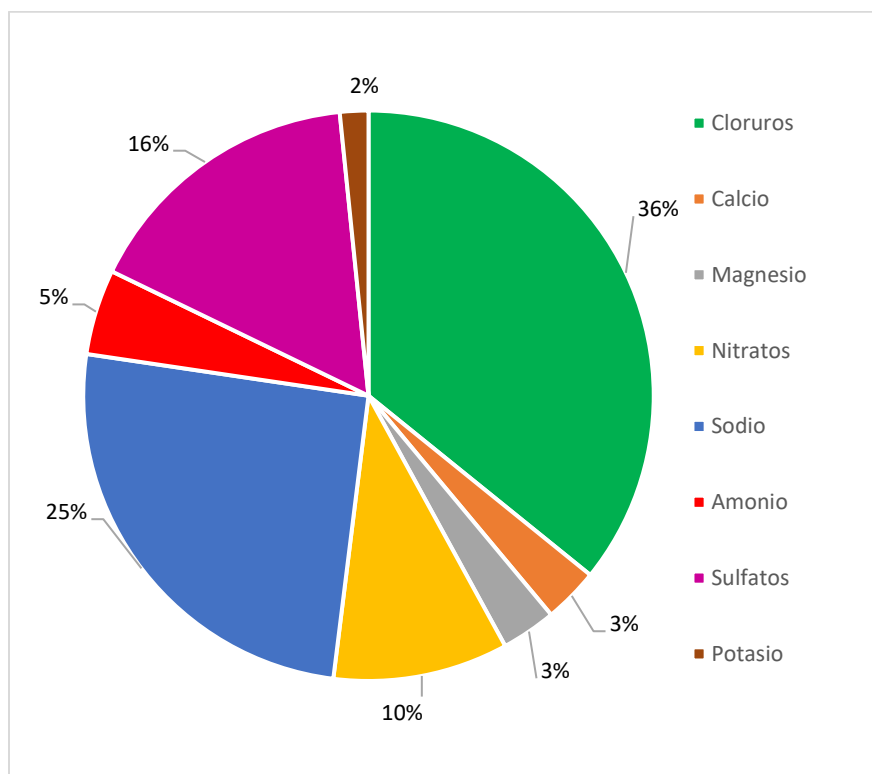


Figura 40. Porcentaje de abundancia promedio de la concentración de los iones analizados durante toda la campaña.

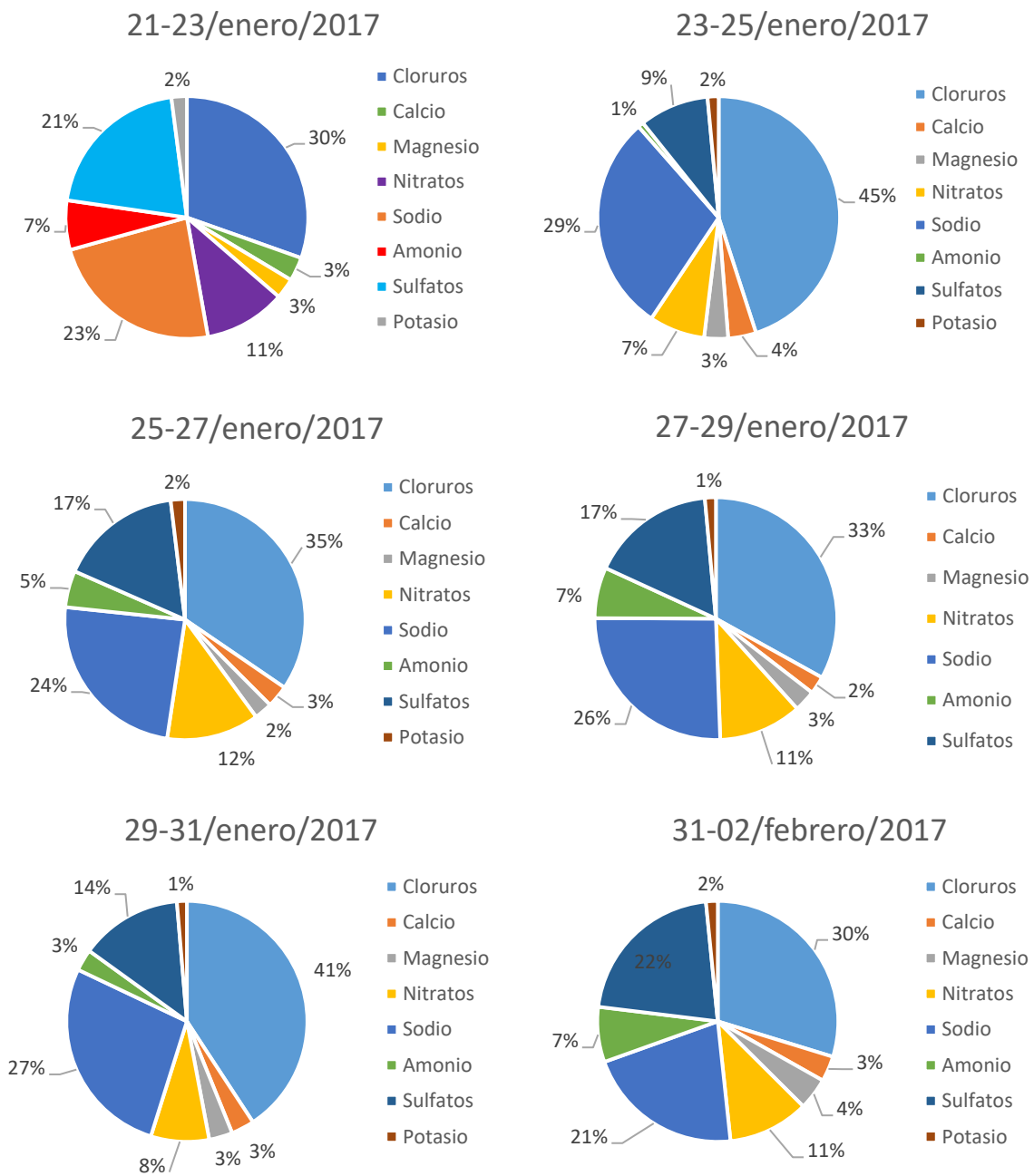


Figura 41. Porcentaje de abundancia de la concentración total de los diferentes iones analizados en los distintos periodos de muestreo.

5.7 Balance iónico

El balance iónico permite conocer si una atmósfera es ácida o básica. La forma en que se realiza este análisis es mediante la elaboración de una gráfica entre la suma de los equivalentes molares de los aniones (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) y la suma de los equivalentes molares de los cationes (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), siguiendo la relación de la ecuación 23.

$$\sum v_a n_a - v_c n_c = 0 \quad \text{Ec. 23}$$

Donde v es la carga del ion y n el número de moles. Los subíndices a y c representan los aniones y cationes respectivamente.

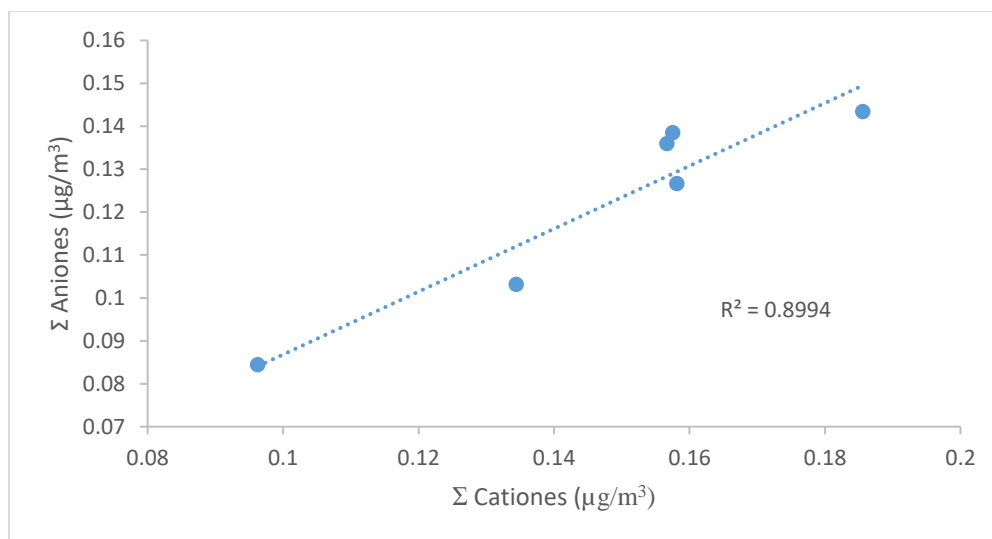


Figura 42. Balance iónico de la suma de cationes (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) vs la suma de aniones (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) para toda la campaña de muestreo.

A partir de la Figura 42, se obtuvo un R^2 de 0.8994, lo que nos indica que los iones solubles en agua presentes en la atmósfera del sitio de muestreo están neutralizados en un 89.94 %, sin embargo, este valor confirma que existe una mayor contribución de aniones, tal como se muestra en la figura 40, y esto es debido a que el cloruro, el sulfato y el nitrato se encuentran en mayor proporción en comparación a los demás iones, lo cual afecta a la neutralidad en la atmósfera en el sitio de muestreo.

También con la información obtenida en el presente estudio, se puede realizar una relación entre el amonio total y el sulfato total, con el objetivo de identificar las posibles especies que predominan en la atmósfera y esto se logra tomando como base la pendiente obtenida de esta relación, teniendo que:

1. Pendiente menor o igual a 0.5, las partículas de aerosol existen principalmente como de ácido sulfúrico (H_2SO_4).
2. Entre 0.5 – 1.25, existen como bisulfato de amonio (NH_4HSO_4).
3. Entre 1.25 – 1.5, predominan los compuestos NH_4HSO_4 y disulfato ácido de triamonio o letovicita ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), o como una solución de los iones HSO_4^- y NH_4^+ .
4. Si el valor es igual a 1.5, el sistema consiste exclusivamente de letovicita ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$).
5. Entre 1.5 – 2, la especie que predomina es el sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).
6. Mayor a 2, ambas especies son neutralizadas entre sí.

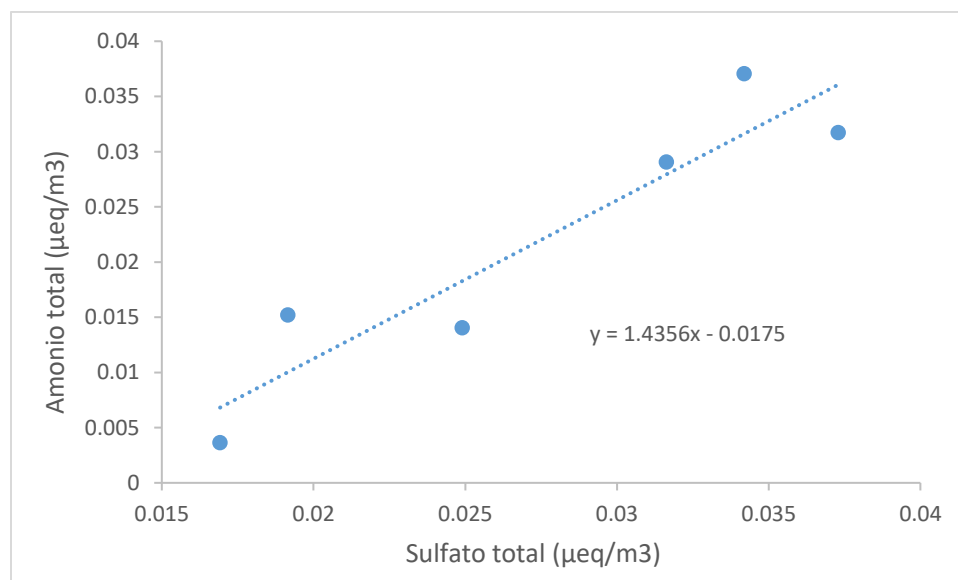


Figura 43. Relación entre el amonio total y el sulfato total para toda la campaña de muestreo.

Como se puede observar en la figura 43, el valor de la pendiente es 1.4356, el cual se encuentra dentro del intervalo de 1.25 – 1.5, por lo tanto, las especies que predominan en nuestro sitio de muestreo son HSO_4^- y NH_4^+ , que como ya se mencionó anteriormente existe una alta correlación entre ellos (Tabla 11).

5.8 Comparación con otros Estudios

Dado que el presente proyecto de investigación es inédito y no hay estudios previos que permitan evaluar un aumento o disminución tanto en la concentración másica como en la concentración de los iones inorgánicos, se decidió realizar una comparación de las concentraciones promedio de los iones, con los resultados de diversos estudios realizados alrededor del mundo en zonas costeras (Tablas 13 y 14).

A partir de la tabla 13, se puede apreciar que las concentraciones promedio de los iones cloruro y nitrato fueron mayores en nuestro estudio, mientras que las concentraciones de los iones sulfato y amonio fueron menores que los reportados en las zonas costeras de Arabia (Kumar *et al.*, 2008) y California (Maudlin *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2000). Dichos cambios se asocian a que algunas actividades se realizan en mayor o menor proporción que en Sisal, por ejemplo, iones como el sulfato y nitrato son producidos a través de sus precursores (SO_2 y NO_2) provenientes de emisiones de barcos, mientras, que el amonio puede provenir del amoniaco generado por combustion, quema de biomasa y actividades como la agricultura (Apsimon *et al.*, 1987). Por lo tanto, se puede decir que las variaciones se deben a la tasa de emisión.

En cuanto a la comparación de la suma de las concentraciones diarias de los iones analizados (Tabla 14) con otros estudios, se pudo encontrar que las concentraciones de amonio fueron menores, mientras que la de los iones cloruro fueron mayores y esto posiblemente se deba a la cercanía del sitio de muestreo con el mar.

Tabla 13. Comparación entre diversos estudios de la concentración promedio de cada ion.

	Este estudio	Kumar <i>et al.</i>, 2008	Maudlin <i>et al.</i>, 2015	Kim <i>et al.</i>, 2000
Iones	Conc. Promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
K⁺	0.13	0.12	-----	-----
Na⁺	2.05	1.92	1.11	2.41
Mg²⁺	0.25	0.20	-----	-----
Ca²⁺	0.25	0.85	-----	-----
NH₄⁺	0.39	-----	0.59	0.52
Cl⁻	2.90	2.16	1.30	2.20
NO₃⁻	0.80	0.40	0.45	1.54
SO₄²⁻	1.31	2.90	1.07	1.96

Tabla 14. Comparación entre diversos estudios de la concentración total de cada ion.

	Este estudio	Zhuang <i>et al.</i>, 1999	Zhang <i>et al.</i>, 2012	Zhaung, 2007	Liu <i>et al.</i>, 2015	Yan <i>et al.</i>, 2017
Iones	Conc. Total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
NH₄⁺	2.35	2.48	3.62	2.70	3.24	1.86
Cl⁻	17.41	-----	0.77	0.80	0.21	1.29
NO₃⁻	4.83	2.25	4.32	0.60	3.27	3.25
SO₄²⁻	7.88	9.67	9.85	6.80	6.57	6.12

Finalmente, a partir de los datos obtenidos en el presente estudio realizado en la zona costera de Sisal, Yucatán podemos afirmar que su atmósfera está fuertemente influenciada por sales de origen marino, ya que como se aprecia en las tablas 11 y 12 el mayor componente es el cloruro y que además este ion presenta una alta correlación con diversos iones como: Na⁺/Cl⁻, K⁺/Cl⁻, Ca²⁺/Cl⁻ y Mg²⁺/Cl⁻ que conforman diversas sales.

6. Conclusiones

En este trabajo de investigación se realizó la cuantificación de los iones inorgánicos solubles en agua (cloruro, nitrato, sulfato, potasio, calcio, magnesio, sodio y amonio) presentes en los aerosoles atmosféricos de la zona costera de Sisal, Yucatán, en diversos tamaños de partícula (0.18, 0.32, 0.56, 1.8, 3.2, 5.6 y 10 μm), y se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se compararon las concentraciones totales de partículas $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} obtenidas durante cada día de muestreo con la norma oficial mexicana NOM-025-SSA1-2014, que establece los valores límite permisibles de 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para la partícula PM_{10} y de 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2.5}$, y se pudo determinar que en ninguno de los días de muestreo se rebasó el valor de la norma oficial, por lo cual, se puede decir que, a pesar de las altas concentraciones encontradas, estas no representan un riesgo para la población.
- Se determinó que el tamaño de partícula que predomina en los aerosoles atmosféricos de Sisal fue el de 3.2 μm , seguido de 5.6 y 0.32 μm , indicando la presencia en mayor proporción de partículas gruesas.
- Los iones más abundantes en el estudio fueron el cloruro con 36 %, el sodio con 25 %, el sulfato con 16 % y el nitrato con 10%.
- Los iones que predominan en el modo fino son el sulfato y el amonio, mientras que en modo grueso predominan el cloruro y el sodio.
- El balance iónico permitió encontrar una deficiencia de cationes causando una atmósfera con carácter básico, debido a la alta abundancia de aniones como cloruro, sulfato y nitrato, en comparación a los cationes.
- Se encontró que los valores obtenidos en este estudio son similares a los reportados en diferentes zonas costeras del mundo, lo que nos indica que las fuentes de contaminación en zonas costeras son las mismas, emisiones directas del mar y emisiones antropogénicas.

7. Bibliografía

- Adedokun, J. A., Emofurieta, W. O., & Adedeji, O. A. (1989). Physical, mineralogical and chemical properties of harmattan dust at Ile-Ife, Nigeria. *Theoretical and Applied Climatology*, 40(3), 161–169.
- Aitken J, (1880). On dust, fogs and clouds. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* 30, 337-368.
- Alfaro S.C., Gaudichet A., Gomes L. y Maillé M, (1998). Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters* 25, 991-994.
- Alfara, M.R., Coe, H., Allan, J.D., Bower, K.N., Boudries, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Garforth, A.A., Li, S.M., Worsnop, D.R., (2004). Characterization of urban and rural organic particulate in the lower fraser valley using two aerodyne aerosol mass spectrometers. *Atmospheric Environment* 38, pp. 5745-5758.
- Andreae, M. O. (1990). Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry*, 30, 1–29.
- Andreae, M. O. y Crutzen P. J. (1997). Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 276(5315), 1052–1058.
- Apsimon, H.M., Kruse, M., Bell, J.N.B., 1987. Ammonia emissions and their role in acid deposition. *Atmos. Environ.* 21, 1939-1946.
- Arimoto, R., (2001). Non-sea Salt Sulfate and Other Aerosol Constituents at the South Pole during ISCAT. *Geophysical Research Letters*, Vol. 28, No. 19, pp. 3645-3648.
- Arimoto, R., Duce, R.A., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Talbot, R., Cullen, J.D., Tomza, U., Lewis, N.F., y Ray, B.J., (1996). Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West. *J. Geophys. Res.* 101, pp. 2011-2023.

- Avila, A., Queralt-Mitjans, I., & Alarcón, M. (1997). Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D18), 21977–21996.
- Billet S, Guillaume Garçon, Zeina Dagher, Anthony Verdin, Frédéric Ledoux, Fabrice Cazier, Dominique Courcot, Antoine Aboukais, Pirouz Shirali, (2007). Ambient particulate matter (PM2.5): Physicochemical characterization and metabolic activation of the organic fraction in human lung epithelial cells (A549). *Environmental Research* 105, pp. 212-223.
- Brook, R.D., Brook, J.R., Vincent, R., Rajagopalan, S., Silverman, F., (2002). Inhalation of fine particulate air pollution and ozone causes acute arterial vasoconstriction in healthy adults. *Circulation* 105, pp. 1534-1536.
- Buonanno, G., Stabile, L., Morawska, L., Russi, A., (2013). Children exposure assessment to ultrafine particles and black carbon: The role of transport and cooking activities. *Atmos. Environ.* 79, pp. 53-58.
- C. Arden Pope III & Douglas W. Dockery (2006) Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56:6, 709-742.
- Calderón-Garcidueñas, L., Reed, W., Maronpot, R. R., Henriquez-Roldán, C., Delgado-Chavez, R., Calderón-Garcidueñas, A. Swenberg, J. A. (2004). Brain Inflammation and Alzheimer's-Like Pathology in Individuals Exposed to Severe Air Pollution. *Toxicologic Pathology*, 32(6), 650–658.
- Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.-C., & Chatenet, B. (1998). Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophysical Research Letters*, 25(7), 983–986.
- Colbeck, I. (Ed.). (2014). *Aerosol Science: Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
- Colegio Nacional de Quimicos Farmaceuticos biologos, A.C. (2002). *Métodos Analíticos, Guía de Validación*. Edición 2002.
- Dockery D. y Pope A, 1996. Epidemiology of acute health effects: Summary of timeseries studied. En *Particles in our air: concentration and health effects* (ed. Spengler J.D. Wilson R.), pp. 123-147. Harvard University Press.

- Douglas W. Dockery, C. Arden Pope III, Jhon D. Spengler, James H. Ware, Martha E. Fay, Benjamin G. Ferris y Frank E. Speizer (1993). An Association Between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *The New England Journal of Medicine*, Volumen 329, No. 24, pp. 1753-1759.
- Du, H., Kong, L., Cheng, T., Chen, J., Du, J., Li, L., *et al.*, (2011). Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. *Atmospheric Environment*, 45(29), 5131–5137.
- Environmental Protection Agency (2009), “Integrated Science Assessment for Particulate Matter”. EPA/600/R-08/139F.
- Environmental Protection Agency. Consultado 17 de marzo, 2019. <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>.
- Fernández A. (2001). Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. pp. 48-51.
- Gao, J., Wang, T., Zhou, X.H., Wu, W.S., Wang, W.X., (2009). Measurement of aerosol number size distributions in the Yangtze River delta in China: Formation and growth of particles under polluted conditions. *Atmos. Environ.* 43, pp. 829-836.
- Garcia-Suastegui, W. A., Huerta-Chagoya, A., Carrasco-Colin, K. L., Pratt, M. M., John, K., Petrosyan, P., Gonsebatt, M. E. (2010). Seasonal variations in the levels of PAH-DNA adducts in young adults living in Mexico City. *Mutagenesis*, 26(3), 385–391.
- Glaccum, R. A., & Prospero, J. M. (1980). Saharan aerosols over the tropical North Atlantic — Mineralogy. *Marine Geology*, 37(3-4), 295–321.
- Harrison, R. M., & Yin, J. (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Science of The Total Environment*, 249(1-3), 85–101.
- Hering, S. V., & Friedlander, S. K. (1982). Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* (1967), 16(11), 2647–2656.

- Hong Zhuang, Chak K. Chan, Ming Fang, Anthony S. Wexler (1999). Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33, pp. 843-853.
- <https://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/UCM073381.pdf> (acceso marzo 2019).
- ICH. 2005. Text on Validation of Analytical Procedures. Harmonized Tripartite Guideline [Q2(R1)]. International Conference on Harmonization: Geneva;
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., Winklmayr, W., (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos. Environ.* 24^a, 2349-2359.
- Junge, C. E. (1963). Sulfur in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 68(13), 3975–3976.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Brnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myrhe, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., y Wilson, J., (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5, pp. 1053-1123.
- Kang, C.M., Lee, H.S., Kang, B.W., Lee, S.K., Sunwoo, Y., (2004). Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea. *Atmos. Environ.* 38, pp. 4749-4760.
- Kim, K.W., Kim, Y.J., Bang, S.Y., (2008). Summer time haze characteristics of the urban atmosphere of Gwangju and the rural atmosphere of Anmyon, Korea. *Environ. Monit. Asses.* 141, pp. 189-199.
- Kumar, A., Sarin, M. M., & Sudheer, A. K. (2008). Mineral and anthropogenic aerosols in Arabian Sea–atmospheric boundary layer: Sources and spatial variability. *Atmospheric Environment*, 42(21), pp. 5169–5181.
- Liu Zirui, Yuzhu Xie, Bo Hu, Tianxue Wen, Jinyuan Xin, Xingru Li, Yuesi Wang., (2017). Size-resolved aerosol wáter-soluble ions durin the summer and Winter seasons in Beijing: Formation mechanisms of secondary inorganic aerosols. *Chemosphere* 183, pp. 119-131.

- Marticorena B., Bergametti G. y Aumont B. (1997) Modeling the atmospheric dust cycle 2. Simulation of Saharan dust sources. *Journal of Geophysical Research* 102, pp. 4387-4404.
- Maudlin, L. C., Wang, Z., Jonsson, H. H., & Sorooshian, A. (2015). Impact of wildfires on size-resolved aerosol composition at a coastal California site. *Atmospheric Environment*, 119, 59–68.
- Mészáros E. (1999) *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.
- Pakkanen, T. A., (1996). Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. *Atmospheric Environment*, 30(14), pp. 2475–2482.
- Prather, K.A., (2009). Our current understanding of the impact of aerosol on climate change. *ChemSusChem* 2, pp. 377-379.
- Quinn, P. K. (2004). Aerosol optical properties measured on board the Ronald H. Brown during ACE-Asia as a function of aerosol chemical composition and source region. *Journal of Geophysical Research*, 109(D19).
- Savoie, D. L., & Prospero, J. M., (1982). Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 9(10), pp. 1207–1210.
- Schütz, L., & Sebert, M. (1987). Mineral aerosols and source identification. *Journal of Aerosol Science*, 18(1), 1–10.
- Seinfeld J.H. (1978) *Contaminación atmosférica: fundamentos físicos y químicos*. Instituto de Estudios de la Administración Local. Madrid.
- Seinfeld J.H. y Pandis S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., pp 1323.
- Unfried, K., Albrecht, C., Klotz, L.-O., Von Mikecz, A., Grether-Beck, S., & Schins, R. P. F. (2007). Cellular responses to nanoparticles: Target structures and mechanisms. *Nanotoxicology*, 1(1), 52–71.
- Wall, S.M., Jhon, W., Ondo, J.L. (1988). Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmos. Environ.* 18, 977-981.
- Warneck P. (1988) *Chemistry of the natural atmosphere*. International Geophysics Series. Wiley & Sons. Vol. 41. Academy Press, pp. 757.

- Working Group I Report : The Physical basis. IPCC Report 2007.
- Yan, J., Chen, L., Lin, Q., Zhao, S., Li, L., (2017). Pollutants identification of ambient aerosols by two types of aerosol mass spectrometers over southeast coastal area, China. *Journal of Environmental Sciences* 64, pp. 252-263.
- Yan, J., Chen, L., Lin, Q., Zhao, S., Zhang, M., (2016). Effect of typhoon on atmospheric aerosol particle pollutants accumulation over Xiamen, China. *Chemosphere* 159, pp. 244-255.
- Yang, L., Bao, J., Liu, J., Song, S., Fan, F., (2010). Removal of fine particles in wet flue gas desulfurization system by heterogeneous condensation. *Chemical Engineering Journal* 156, pp. 25-32.
- Zhang, F., Xu, L., Chen, J., Yu, Y., Niu, Z., & Yin, L. (2012). Chemical compositions and extinction coefficients of PM_{2.5} in peri-urban of Xiamen, China, during June 2009–May 2010. *Atmospheric Research*, 106, 150–158.
- Zhang, L., Vet, R., Wiebe, A., Mihele, C., Sukloff, B., Chan, E., Moran, M.D., Iqbal, S., (2008). Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight Canadian rural sites. *Atmos. Chem. Phys.* 8, pp. 7133-7151.
- Zhao, J., Zhang, F., Xu, Y., Xu, L., (2011). Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen. *Atmos. Res.* 99, pp. 546-562.
- Zhao, Y.L., Gao, Y., (2008). Mass size distributions of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast. *Atmospheric Environment.* 42, pp. 4063-4078.