

DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DE CARBONO ELEMENTAL Y ORGANICO EN LAS PARTICULAS ATMOSFERICAS \leq 10 μ m EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MEXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

RICARDO PÉREZ PALMA



MEXICO, D.F. A 20 DE NOVIEMBRE DE 2012





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: PROFESOR: GUILLERMO SEGURA ESPINOSA

VOCAL: PROFESOR: ALFONSO DURAN MORENO

SECRETARIO: PROFESOR: OMAR AMADOR MUÑOZ

1er. SUPLENTE: PROFESOR: OSCAR PERALTA ROSALES

2do. SUPLENTE: PROFERSOR: ANTONIETA PORTILLA ROSSIER

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE CROMATOGRAFIA DE GASES/ MUTAGENESIS AMBIENTAL, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: OMAR AMADOR MUÑOZ

SUPERVISOR TECNICO: OSCAR PERALTA ROSALES

SUSTENTANTE: RICARDO PÉREZ PALMA





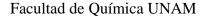
INDICE

	Pagina
RESUMEN	1
JUSTIFICACION	3
OBJETIVOS	5
HIPOTESIS	6
1 ANTECEDENTES	7
1.1 La atmósfera	8
1.2 Contaminación Atmosférica	11
1.2.1 Clasificación y tipo de contaminantes atmosféricos	12
1.2.2 Fuentes de Contaminación atmosférica	14
1.2.3 Contaminantes criterio normados en México	16
1.2.4 Partículas atmosféricas	16
1.2.4.1 Tamaño	16
1.2.4.2 Impacto de las PM ₁₀ en la salud	20
1.3 Morbilidad y mortalidad causada por las PM ₁₀	21
1.3.1 Composición química de las aeropartículas	25
1.3.2 Carbono orgánico y elemental	26
1.3.3 Impacto del carbono elemental en el clima	29
1.3.4 Impacto en la salud por el carbono elemental	31
1.3.5 Análisis de carbono elemental y orgánico	33
1.3.6 Interacción de especies químicas en análisis termográficos	34
1.3.7 Técnicas térmicas de análisis de carbono	35
1.4 La Zona Metropolitana del Valle de México	37
2. Método	39
2.1 Muestreo de partículas ≤ 10μm (PM10)	39
2.2 Analizador de emisión de gases (AEG)	42
2.3 Materia orgánica extraída	47





2.4 Análisis estadístico	47
3. Discusión de Resultados	49
3.1 PM ₁₀	49
3.2 MOE	51
3.3 MOE/PM ₁₀	53
3.4 Carbono	55
3.5 Carbono Elemental	58
3.6 Carbono Orgánico 1	60
3.7 Carbono Orgánico 2	62
3.8 Correlación	65
3.8.1 Asociación entre PM ₁₀ , carbono y MOE	65
3.8.2 Asociación entre PM ₁₀ , carbono y MOE con los contaminantes criterio	70
3.8.3 Asociación entre PM ₁₀ , carbono y MOE con los parámetros meteorológicos	76
3.9 Comparación de otros estudios	78
3.9.1 Vinculación de nuestro estudio con la sociedad	79
4. Conclusiones	81
5. Recomendaciones	82
6. Referencias	82







Resumen

Se llevaron a cabo 102 muestreos de partículas \leq 10 µm (PM₁₀) de febrero 2003 a enero 2004 en el suroeste de la Ciudad de México. La concentración de PM₁₀ en todo el año no rebasó la norma mexicana (NOM-025-SSA-1993) establecida en 120 µg m⁻³ para 24 h, ni tampoco el promedio anual establecido en 50 µg m⁻³, cuyo valor en este estudio fue 39.7 \pm 15.8 µg m⁻³, con una mediana anual (percentiles 10 y 90) de 36.7 µg m⁻³ (22.4 y 57.8 µg m⁻³, respectivamente).

La materia orgánica extraída (MOE) presentó una mediana anual (percentiles 10 y 90) de $5.3 \ \mu g \ m^{-3}$ ($3.0 \ y \ 8.8 \ \mu g \ m^{-3}$), lo que representó una contribución anual de la MOE respecto a las PM₁₀ de $14.0 \ \%$ ($10.1 \ y \ 21.4 \ \%$). Mayores concentraciones de PM₁₀ fueron observadas solamente entre la segunda temporada de secas (noviembre y diciembre) respecto a la de lluvias (mayo-octubre). La MOE presentó un comportamiento estacional similar a la de PM₁₀, con mayores concentraciones en la segunda temporada de secas respecto a la de lluvias.

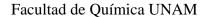
En el caso de la MOE no hay una norma que limite su concentración en el aire. El carbono orgánico 1 (COrg1) (fracción volátil) presentó una mediana anual (percentiles 10 y 90) de 0.8 μg m⁻³ (0.4 y 1.3 μg m⁻³), el carbono orgánico 2 (COrg2) (fracción semivolátil) de 3.7 μg m⁻³ (2.2 y 6.0 μg m⁻³) y el carbono elemental (CE) de 1.6 μg m⁻³ (0.7 y 3.5 μg m⁻³). Similar patrón estacional que PM₁₀ y MOE presentaron tanto CE como COrg1, con mayores concentraciones en la temporada de secas 2 respecto a lluvias. Sin embargo, la mediana de la concentración del COrg2 fue mayor en secas 1 (febrero-abril) que en lluvias.

La proporción de CE respecto a las PM_{10} mostró una mediana anual (10 y 90 percentiles) de 4.8 % (2.0 y 12.1 %), de COrg1 de 2.2 % (0.76 y 4.4%) y de COrg2 de 10.1 % (1.5 y 17.6 %). Se encontraron correlaciones significativas entre los valores desestacionalizados de PM_{10} , MOE y los tres tipos de carbono. El análisis de correlación entre las PM_{10} y los COrg1 y COrg2 sugiere que las PM_{10} estuvieron formadas por compuestos orgánicos tanto de origen primario como secundario. La correlación no significativa entre MOE y monóxido de carbono podría indicar que los





compuestos orgánicos contenidos en ella no provienen únicamente de fuentes vehiculares. Mayores correlaciones entre ozono y COrg2 comparadas con COrg1 sugieren que el COrg2 contiene mayor proporción de compuestos orgánicos secundarios, con carácter hidrofílico por la presencia de sustancias oxidadas y cuya depositación húmeda fue evidente por la correlación negativa y significativa con la humedad relativa. Se lograron identificar cuatro principales fuentes de emisión clasificadas como: primarias de combustión y de formación secundaria, vehiculares, industriales y de origen secundario.







JUSTIFICACION

A medida que el hombre ejerce más presión sobre la naturaleza para suplir sus necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el ambiente que lo rodea se deteriora cada vez más. El comportamiento social del hombre, que lo condujo a comunicarse por medio del lenguaje y que posteriormente formó la cultura humana, le permitió diferenciarse de los demás seres vivos. Pero mientras ellos se adaptan al ambiente para sobrevivir, el hombre adapta y modifica ese mismo medio según sus necesidades.

El progreso tecnológico, por una parte y el acelerado crecimiento demográfico, por la otra, producen la alteración del ambiente, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio biológico de la Tierra. No es que exista una incompatibilidad absoluta entre el desarrollo tecnológico, el avance de la civilización y el mantenimiento del equilibrio ecológico, pero es importante que el hombre sepa armonizarlos. Para ello es necesario que proteja los recursos renovables y no renovables y que tome conciencia de que el saneamiento del ambiente es fundamental para la vida sobre el planeta.

Es visible que la alteración que se ha hecho a la atmósfera es innegable y que el aire que respiramos a cada momento es un aire de mala calidad, en otras palabras es un aire contaminado con diversas sustancias generadas principalmente por las actividades humanas, donde las partículas suspendidas y algunos de sus constituyentes como el carbono elemental y el orgánico afectan el sistema respiratorio y cardiovascular en los seres humanos (Schwartz *et al.* 1996, Dockery y Pope 1996, Donaldson y MaCnee 1999), principalmente en la población adulta y en los niños, además, tienen efectos adversos sobre el clima y la radiación, disminuyen la visibilidad, alteran la microfísica de las nubes y contribuyen al calentamiento atmosférico (Jacobson 2001, Cope *et al*, 2004).





Las partículas ≤ 10 μm (PM₁₀) llamada fracción respirable no se retienen en las vías respiratorias superiores, cerca de un tercio penetra hasta los pulmones. Su efecto depende de su composición química, pueden producir irritación de estas vías, agravar el asma y favorecer las enfermedades cardiovasculares. Se relacionan con la enfermedad de los pulmones negros en mineros, silicosis y asbestosis. En el corto plazo la contaminación por PM10 puede causar el deterioro de la función respiratoria. En el largo plazo se asocia con el desarrollo de enfermedades crónicas, el cáncer o la muerte prematura. De acuerdo con estudios realizados en México, se estima que el riesgo de morir prematuramente se incrementa en 2% por cada incremento de 10 μg m⁻³ de PM₁₀. De esta forma es importante determinar su concentración y de aquellas sustancias que las conforman en sitios donde la población está expuesta de manera crónica y/o aguda como es el caso de la Ciudad de México.







OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la concentración de carbono elemental y orgánico en las partículas suspendidas en el aire ambiental \leq 10 µm (PM₁₀), en el suroeste de la Ciudad de México.

Objetivos específicos

- Elucidar el comportamiento temporal de las PM₁₀, de la materia orgánica extraída (MOE) y de los carbonos orgánico y elemental de febrero 2003 a enero 2004.
- 2. Determinar la contribución de la MOE y los carbonos elemental y orgánico respecto a las PM₁₀.
- 3. Observar la correlación ente PM₁₀, MOE, carbono elemental y orgánico, parámetros meteorológicos y contaminantes criterio.
- 4. Comparar las concentraciones de carbono elemental y orgánico con otros estudios.
- 5. Determinar las principales fuentes de emisión de las PM₁₀, del carbono elemental y del orgánico.





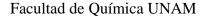


HIPÓTESIS

Es bien conocido que la concentración de los contaminantes atmosféricos se incrementa en la temporada de secas y disminuye en la de lluvias. Igual comportamiento se espera encontrar para las PM₁₀, la MOE y los carbonos elemental (CE) y orgánico (CO). No obstante, la contribución de la MOE, del CE y del CO respecto a las PM₁₀ pudiese presentar diferente comportamiento temporal debido a sus afinidades con el vapor de agua en el aire.

Diversos estudios han indicado que el porcentaje de carbono orgánico respecto a la concentración de PM₁₀ se encuentra entre 10 y 30 % (Ramanathan y Crutzen 2003); por su parte, la contribución del carbono elemental (CE) respecto a las PM₁₀ ha sido reportada alrededor del 20 % (Hitzenberger 1993), siendo más abundante en zonas con fuentes de emisión de combustiones incompletas principalmente de diesel. Debido a que el suroeste de la Ciudad de México se encuentra dentro de una zona urbana, se espera que los porcentajes de carbono elemental y orgánico estén dentro de los valores considerados por la literatura.

La composición entre la masa del carbono orgánico determinado térmicamente con aquella determinada con disolventes orgánicos producirá una diferencia que representará el material orgánico no carbonoso soluble que esperamos sea similar al observado por otros autores.







1. ANTECEDENTES

A través del tiempo el ser humano ha relacionado sus actividades sociales y económicas con el ambiente, sin embargo, el inadecuado uso de agua, suelo, flora y fauna, ha afectado el bienestar del hombre. Desde la época de Hipócrates ya era reconocida la asociación entre las enfermedades y el ambiente (Molina 2002). La motivación fundamental que ha permitido la sobrevivencia del hombre ha sido la búsqueda de la satisfacción de sus necesidades esenciales. En la búsqueda de suplir sus necesidades sociales, el ser humano, ha perseguido generalmente el máximo beneficio, con el menor costo y esfuerzo lo que ha resultado en un enorme avance tecnológico en nuestra actual sociedad. Por tanto, el establecimiento de industrias, la generación de automóviles y de otras fuentes de contaminación ha cumplido con aumentar la producción de bienes, pero a un enorme costo social, ya que ha originado un ambiente contaminado que es incompatible con la salud y el desarrollo sustentable del ecosistema en que vivimos. Sin comida, podemos vivir cerca de un mes, sin agua, sólo unos cuantos días, pero sin aire, moriremos en minutos. Un aire envenenado es tan nocivo como la ausencia del mismo. En lugar de llevar oxígeno a nuestras células, la hemoglobina transporta veneno.

Uno de los casos más notorios en la historia de la contaminación, ocurrió la semana del 4 al 10 de diciembre de 1952, cuando una masa de aire frío cubrió la ciudad de Londres debido a la baja temperatura, gran parte de la población prendió sus estufas de carbón aunándose a ello, la industria y la circulación de vehículos que no se detuvieron. El día 6, la luz solar apenas penetraba la densa nube de contaminantes, que no podía salir del valle del Támesis debido a la menor temperatura de la masa superior de aire. La incidencia de ataques al corazón y las dificultades respiratorias crecieron. Cuando al fin el viento despejó el cielo, se estima que unas 4000 personas habían muerto por razones atribuibles al fenómeno (Wilkins 1954). Vale la pena aclarar que la mano del hombre y la era tecnológica no son los únicos culpables de la impureza del aire. Se





estima que cuatro erupciones volcánicas (Krakatoa en 1883, Katami en 1912, Hekla en 1947 y Chichón, 1982) han arrojado más gases y partículas a la atmósfera que el hombre a lo largo de su historia. Sin embargo la emisión desmedida, incontrolada y continua por actividades no naturales, en regiones urbanas que agrupan a cientos de personas, genera un desequilibrio ecológico que modifica la composición del ambiente con repercusiones sobre éste y sobre la salud humana.

1.1 La atmósfera

Observaciones con radiosondas y satélites meteorológicos han demostrado que la atmósfera esta dividida en una serie de capas, casi esféricas, caracterizadas por su propia distribución vertical de temperatura (**Fig. 1**) (Griffin 1994). La capa inferior de la atmósfera, caracterizada por la disminución de la temperatura con la altura, recibe el nombre de tropósfera. Esta capa tiene un espesor variable, con una altura de 8 Km en los polos y 16 Km en el Ecuador y un gradiente medio de temperatura de -6.5 °C Km⁻¹. En esta capa se encuentra aproximadamente el 75 % de la masa total de aire y prácticamente todo el vapor de agua y los aerosoles. En sus primeros 1000 m, la influencia del relieve topográfico terrestre, aumenta la velocidad del viento hasta su valor máximo o geostrófico¹ originando la aparición de turbulencias mecánicas que favorecen la dispersión de contaminantes. Sin embargo, estos procesos ocurren en una escala de tiempo, del orden de meses en cada hemisferio y de uno a dos años entre los dos hemisferios (Molina y Molina 1992, 1998).

La tropósfera queda limitada en su parte superior por una zona prácticamente isotérmica, llamada tropopausa, sobre la que se extiende hasta 50 Km una nueva capa, llamada estratósfera, en la que la temperatura aumenta con la altura. Esta distribución

_

¹ El viento geostrófico es una aproximación física al viento real. En él se considera que existe un equilibrio entre la fuerza de Coriolis y la fuerza generada por el gradiente de presión o fuerza bárica (a esto se le llama aproximación geostrófica o equilibrio geostrófico) mientras que, para simplificar el problema, se eliminan de las ecuaciones la aceleración centrípeta y las fuerzas de rozamiento.





de temperatura está asociada a los procesos de absorción de radiación ultravioleta, procedente del sol, por el ozono que se encuentra entre los 20 y los 50 Km.

La temperatura llega a un valor máximo en la estratopausa, comparable a la temperatura terrestre, siendo esta la zona de mayor exposición. A partir de la estratopausa, la temperatura vuelve a descender con la altura hasta unos -90 °C a 80 Km, en la capa llamada mesósfera. En ella, las velocidades del viento alcanzan valores de hasta 150 m s⁻¹ y las presiones descienden desde 1 mbar a 50 Km hasta 0.01 mbar a 80 Km.

El límite de la mesósfera, donde empieza aumentar la temperatura, se llama mesopausa y en ella se pueden observar las "nubes luminosas" durante las noches de verano, debidas a pequeñas cantidades de vapor de agua arrastradas por movimientos convectivos y condensadas sobre partículas de polvo meteórico.

A partir de los 80-90 Km la temperatura aumenta con la altura, en la llamada termósfera, hasta los 600-2000 K a 500 Km donde las densidades atmosféricas son extremadamente bajas, llevándose a cabo la disociación e ionización de las moléculas constituyentes del aire y el predominio de la difusión frente a los procesos de mezcla. Alrededor de los 200 Km la mayor parte del oxígeno se encuentra en forma atómica, predominando como constituyente frente al nitrógeno, y aumentando la temperatura con la altura, por la absorción de los rayos ultravioleta del sol por el oxígeno molecular.





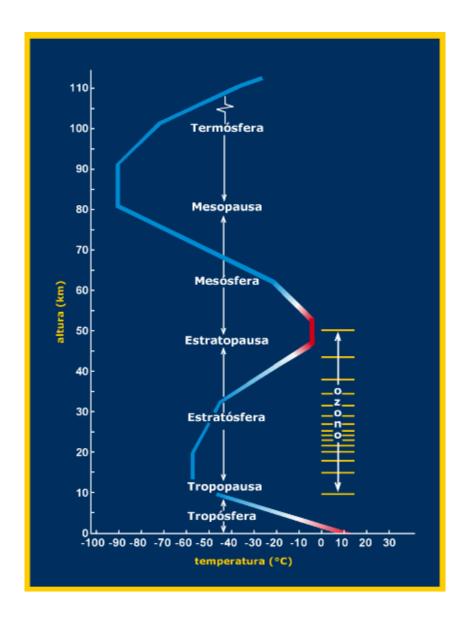


Figura 1. Capas que forman a la atmósfera y distribución de las temperaturas medias.

Las auroras boreales y australes se originan en la termósfera por la penetración de partículas ionizadas a través de la atmósfera. Más allá de la termósfera, desde los 500 Km, se extiende la exósfera donde la atmósfera esta formada por átomos de oxígeno, hidrógeno y helio.

El aire contenido principalmente en la troposfera, es una mezcla de nitrógeno, oxígeno, y de otros gases que pueden ir variando de acuerdo al lugar en la Tierra (Griffin 1994). En la Tabla I se muestra la composición del aire atmosférico a nivel del mar.





Tabla I Composición típica del aire atmosférico limpio al nivel del mar (Griffin 1994)

Componentes gaseosos	Fórmula	% en volumen	ppm
Gases permanentes			
Nitrógeno	N ₂	78.084	
Oxígeno	O_2	20.946	
Argón	Ar	0.934	
Neón	Ne		18.2
Helio	Не		5.2
Kriptón	Kr		1.1
Hidrógeno	H_2		0.5
Oxido nitroso	N ₂ O		0.3
Xenón	Xe		0.09
Gases variables			
Vapor de agua	H ₂ O	0.01 – 7	
Dióxido de carbono	CO ₂	0.035	
Metano	CH ₄		1.5
Monóxido de carbono	СО		0.1
Ozono	O ₃		0.02
Amoniaco	NH ₃		0.01
Dióxido de nitrógeno	NO ₂		0.001
Dióxido de sulfuro	SO ₂		0.0002
Acido sulfhídrico	H ₂ S		0.0002

La frecuencia de la ionización va aumentando con la altura, de manera que mas allá de los 2000 Km, en la magnetósfera, sólo existen protones y electrones. A estas alturas las partículas más ligeras pueden escapar del campo gravitatorio terrestre, mientras que la pérdida de los gases más pesados es prácticamente despreciable.





1.2 Contaminación atmosférica

Tradicionalmente el ambiente se ha dividido, para su estudio y su interpretación, en esos tres componentes que parecerían independientes el uno del otro, que son: aire, agua y suelo. Sin embargo, esta división es teórica, ya que la mayoría de los contaminantes interactúa con más de uno de los elementos del ambiente.

La contaminación del aire se define, como la introducción o la adición de material perjudicial e indeseable para los seres vivos, que cambia la composición de la atmósfera de la Tierra (Turk *et al.* 2004). El aire se compone principalmente de nitrógeno (78%), oxígeno (20.94%) y argón (0.93%) (Tabla I), los cuales, bajo circunstancias normales no reaccionan entre sí, sin embargo existen, otros gases (reactivos y raros o no reactivos) que interactúan con la biósfera, la hidrósfera y entre ellos mismos (Strauss y Mainwaring 2001). La contaminación se presenta cuando los gases ó partículas se producen (por el hombre o eventos naturales) en cantidades que exceden la composición y concentración normal del aire (Ross 1972).

Los contaminantes del aire se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño, origen, estado físico o naturaleza química. Pueden ser compuestos, orgánicos o inorgánicos; iones o radicales libres, mezclas o agregados; partículas o emulsiones, físicas, químicas o biológicas, de origen natural o antrópica; generados por fuentes móviles (por ejemplo vehículos automotores) o estacionarias (por ejemplo industria, incendios), primarias (directamente de la fuente de emisión) o secundarias (por interacciones químicas entre contaminantes) y presentes en extramuros o en intramuros (Huber 1989).

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro mundo y surge cuando se produce un desequilibrio, como resultado de la adición de cualquier sustancia al ambiente, en cantidad tal, que cause efectos adversos en el hombre, en los animales, en los vegetales y aún más en materiales expuestos a dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza. Puede surgir a partir de





ciertas manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales) o bien debido a las diversas actividades productivas realizadas por el hombre (fuentes antrópicas) que forman parte de las actividades de la vida diaria.

Dentro de estas últimas se pueden mencionar el uso de frigoríficos, las actividades minera y petrolera y los trabajos de tenerías y rastros, entre otros, como ejemplo de fuentes industriales de contaminación. Así mismo, el uso de envolturas y empaque en el ámbito comercial. Los desperdicios agroquímicos en la rama agrícola. Y en el caso de ambientes domésticos los envases plásticos, toallas y pañales desechables, restos de jardinería entre los más evidentes. Finalmente gases de combustión vehicular dentro de las fuentes móviles.

Como fuente de emisión se entiende el origen físico o geográfico donde se produce una liberación del contaminante al ambiente, ya sea al aire, al agua o al suelo.

1.2.1 Clasificación y tipo de contaminantes atmosféricos

El comportamiento fisicoquímico de los contaminantes desempeña un papel crucial en la contaminación atmosférica. Las sustancias emitidas se dispersan en el aire, donde pueden interactuar químicamente entre sí, con los componentes naturales de la atmósfera y con los materiales de la superficie terrestre.

A través de estos procesos, determinados por la naturaleza química de los contaminantes y por las condiciones meteorológicas, tales como la intensidad de la radiación solar o la lluvia, la atmósfera los puede depurar, pero también, dar origen a otros contaminantes secundarios o de segunda generación. La **tabla II**, ilustra algunos contaminantes primarios, su tiempo de residencia en la atmósfera y sus efectos en la salud humana.





En la atmósfera se encuentra presente una amplia variedad de sustancias, entre las que evalúan la calidad del aire llamadas contaminantes criterio:

- Partículas suspendidas totales (PST)
- Partículas menores o iguales a 10 μm (PM₁₀)
- Partículas menores o iguales a 2.5 µm (PM_{2.5})
- Monóxido de carbono
- Óxidos de azufre
- Óxidos de nitrógeno
- Hidrocarburos
- Plomo
- Ozono

Las primeras ocho, son sustancias emitidas en forma directa por la combustión incompleta de motores y otros procesos industriales, así como por la erosión y los incendios, entre otros fenómenos naturales. Por ello se les conoce como contaminantes primarios, aunque PM_{2.5} también se forman por procesos secundarios (reacciones de oxidación y procesos de condensación y coagulación).

Los contaminantes secundarios, se producen en la atmósfera como resultado de reacciones (coagulación, condensación, oxidación, etc.) entre los primarios y compuestos ya presentes en la atmósfera. El ozono pertenece a estos y se forma principalmente entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos.





Tabla II. Contaminantes primarios y sus impactos (Arey 2000)

Contaminante	Fuente	Tiempo de Residencia	Efectos y Consecuencias	
1,3 butadieno	Escape de vehículos	2 horas	Probable carcinógeno, precursor de ozono	
Formaldehído	Escape de vehículos	4 horas	Irritante al sistema respiratorio, probable carcinógeno.	
Benceno	Escape de vehículos	10 días	Carcinógeno	
Alcanos, hidrocarburos, aromáticos	Escape de vehículos, Disolventes	horas a días	Precursores de ozono	
Óxidos de nitrógeno (NO _X)	Escape de vehículos, Combustión incompleta	1 día	Incrementa enfermedades respiratorias, precursores de lluvia ácida y ozono	
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Combustión incompleta de combustibles	Horas a días	Algunos son carcinógenos	
Dióxido de azufre (SO ₂)	Carbono y otros combustibles fósiles que contienen azufre	1-7 días	Incrementa enfermedades respiratorias; precursor de lluvia ácida	
Amoniaco (NH ₃)	Fertilizantes, escape de vehículos, desperdicio animal	5 a 10 días	Irritante al sistema respiratorio, cido neutralizador	
$\begin{array}{c} \text{Materia particulada respirable} \\ \text{(PM$_{10}$)} \end{array}$	Resuspensión de polvo, erosión, combustión incompleta	5 a 10 días	Incrementa enfermedades respiratorias, reduce visibilidad	
Materia particulada fina (PM _{2.5})	Combustión de combustibles, escape de diesel, polvo en el viento	5 a 10 días	Incrementa enfermedades respiratorias y cardiovasculares, reduce la visibilidad	
Plomo	Plomo en la gasolina, pinturas	5 a 10 días	Daño al riñón y cerebro, incapacidad de aprendizaje	
Monóxido de carbono (CO)	Combustión incompleta	2 meses	Enfermedades cardiovasculares y del sistema nervioso	
Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustibles fósiles y quema de biomasa	3 a 4 años	Calentamiento global	
Metano (CH ₄)	Escapes de gas natural	8 a 10 años	Calentamiento global	
Clorofluorocarbonoos (CFCs)	Aire acondicionado, refrigeradores, "sprays"	50 a 100 años	Disminución de la capa de ozono	

1.2.2 Fuentes de contaminación atmosférica

De acuerdo con el Gobierno de la Ciudad de México, en 1990 las fuentes de emisión generaron a la atmósfera alrededor de 11,000 toneladas de contaminantes al día (SEMARNAT /INE), se calcula que en un año, la Ciudad de México arroja al aire alrededor de 5 millones de toneladas de contaminantes entre los que destacan el bióxido de azufre (SO₂), el bióxido de nitrógeno (NO₂) y los hidrocarburos aromáticos, estos dos últimos precursores del ozono (O₃) y una gran variedad de partículas de origen natural de tamaño diverso.

La **figura 2** muestra diversas fuentes naturales y artificiales de los contaminantes emitidos a la atmósfera.





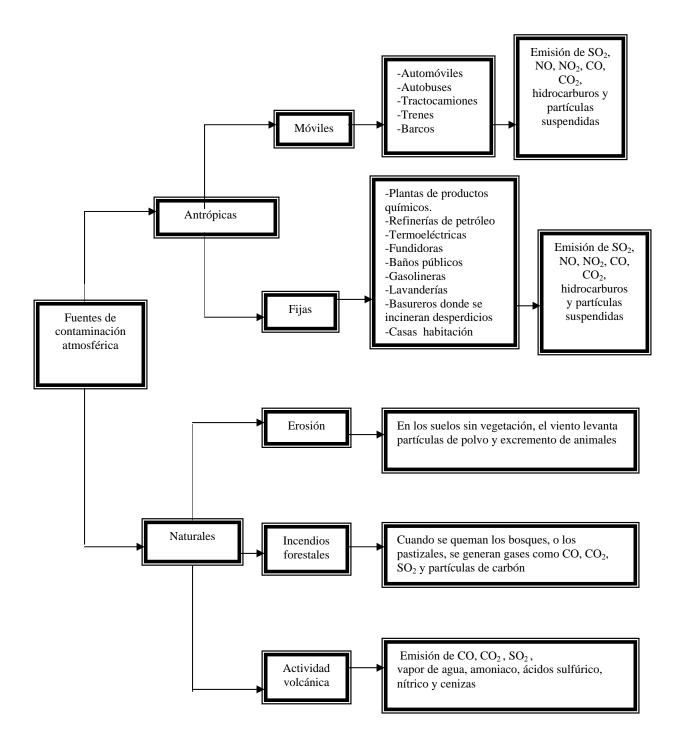


Figura 2. Fuentes naturales y artificiales de la contaminación atmosférica.





1.2.3 Contaminantes criterio normados en México

Diversas organizaciones gubernamentales han establecido límites permitidos de algunos contaminantes llamados criterio con el objeto de proteger a la salud humana. En la actualidad se miden regularmente siete contaminantes criterio (**Tabla III**), evaluados para México y Estados Unidos por la "Ambient Air Quality Standard" (NAAQS), la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los EUA y aceptados por la Organización Mundial de la Salud (WHO) (Molina 2002).

Tabla III. Estándares de calidad para el aire en EUA y México (concentraciones máximas permitidas)

Organización	CO	SO_2	O_3	NO_2	PST	PM_{10}	PM _{2.5}
	ppm	ppm	Ppm	ppm	µg m ⁻³	µg m⁻³	µg m ⁻³
	1 h (26)	24 h (0.13)	1 h (0.08)	1h (0.21)			
WHO ¹							
	8 h (9)		8 h (0.06)				
	1 h (35)	24 h (0.14)	1 h (0.12)	1h (0.21)	24h (260)	24 h (150)	24 h (65)
EUA ²							
	8 h (9)		8 h (0.08)				
	8 h (11)	24 h (0.13)	1 h (0.11)	1h (0.21)		24 h (120)	24 h (65)
México ³							
	2						

Fuentes: ¹ – WHO (2000), ² – CARB (2001), ³ – INE (2000).

1.2.4 Partículas atmosféricas

1.2.4.1 Tamaño

Las partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas forman lo que se conoce como aerosol atmosférico. Una de las propiedades físicas de las partículas ligada a los procesos de contaminación, es su tamaño. La **tabla IV** muestra algunos diámetros de partículas





Tabla IV. Clasificación de las partículas

Denominación	Diámetro y composición
Núcleos de Aitken	<1 µm
Partículas medias	1 a 10 µm
Partículas sedimentables	> 10 µm
Polvos	Partículas de origen mineral o materia
	sólida dispersada por el viento.
Humos industriales	Partículas sólidas o líquidas generadas por
	volatilización de metales, con oxidación o
	no por el aire o vapores.
Humos de combustión	Constituidos por partículas de carbón e
	hidrocarburos no quemados y cenizas
	volantes.

Fuente: Figueruelo (2001)

Los diámetros de las aeropartículas se pueden clasificar en tres modas: nucleación ($d_p < 0.1~\mu m$), acumulación ($0.1~\mu m < d_p < 1~\mu m$) y gruesas ($d_p > 1~\mu m$) sin embargo para observar su impacto en la salud humana se pueden clasificar como: partículas gruesas $PM_{10}~(d_p \le 10~\mu m)$, finas $PM_{2.5}~(1~\mu m < d_p \le 2.5~\mu m)$ y ultrafinas $PM_{0.1}~(d_p \le 0.1~\mu m)$. La razón de la clasificación de las partículas por tamaños y la especificación de éstos en las normas de la calidad del aire, se basa en la importancia que juegan estas partículas sobre la salud, donde el diámetro de la partícula es inversamente proporcional al grado de penetración en el sistema respiratorio humano (**figura 3, Tabla V**).

Las partículas suspendidas totales (PST) están constituidas por gran diversidad de sustancias de origen natural, provenientes principalmente del suelo y de origen biológico (restos orgánicos de plantas y animales, esporas, virus, etc.). Las PST se dispersan y se depositan en la superficie terrestre, de acuerdo con sus propiedades sedimentables y con los patrones meteorológicos que prevalecen en un momento determinado. La reactividad y participación de las PST en los procesos fotoquímicos es poco significativa pero, representan el agente antrópico mas relevante en la disminución de la visibilidad.





Las PST que entran al organismo humano, ya sea que permanezcan en las fosas nasales o lleguen a la región pulmonar superior pasando por los conductos traqueales, pueden ser removidos naturalmente, a través del estornudo, la expectoración o la higiene cotidiana.

Sin embargo, desde el punto de vista de la salud humana, las partículas que llaman más la atención son aquellas con diámetro de 10 µm o menores, llamadas partículas respirables o PM₁₀, éstas son generadas por la agricultura, la minería, el tráfico terrestre y la combustión incompleta de combustibles.

Las partículas finas, con diámetro menor o igual a $2.5 \mu m$ (PM_{2.5}) han mostrado tener un gran impacto en la salud humana. Ya que desde el momento en que alcanzan la zona de los alvéolos (**Figura 3**), el riesgo de padecer alguna enfermedad respiratoria o cardiaca aumenta.

Las PM_{2.5} se forman principalmente por la combustión incompleta o a partir de contaminantes secundarios por la condensación de algunas especies en fase gas. Según sus tamaños, las partículas tienen un tiempo variable de residencia en la atmósfera, pueden permanecer desde unos segundos hasta meses, dependiendo de la velocidad de sedimentación, del tamaño y de la turbulencia del aire.

Tabla V. Penetración de las partículas en el sistema respiratorio humano en función de su diámetro aerodinámico (Hinds 1982, Lippmann 1989, HEI 2002).

Etapa	Tamaño de la partícula, µm	Área de depositación
0	> de 11	
1	7 a 11	Nariz
2	4.7 a 7	Faringe
3	3.3 a 4.7	Traquea y bronquios primarios
4	2.1 a 3.3	Bronquios secundarios
5	1.1 a 2.1	Bronquiolos
6	0.65 a 1.1	Alvéolos





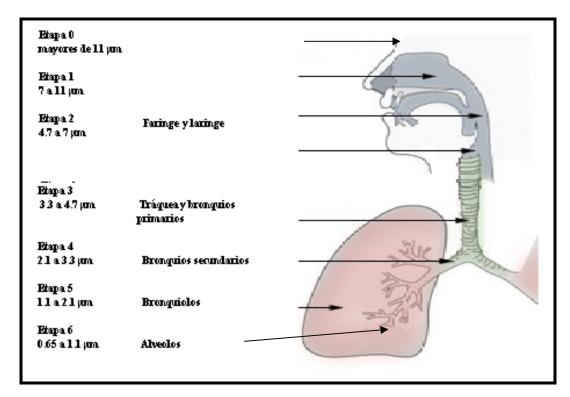


Figura 3. Esquema del sistema respiratorio

Las PM_{2.5} tienden a permanecer en el aire por espacios de tiempo más prolongados mientras que las de tamaños mayores a 10 µm tienden a estar menos tiempo en el aire, aunque debido a los movimientos del aire, éstas a veces pueden quedar suspendidas durante largos periodos de tiempo.

Cuando las partículas > 5 µm se inhalan, éstas quedan detenidas y depositadas en la nariz y garganta. El sistema respiratorio desde la nariz a través de la región traqueobronquial está recubierto por una capa de mucosa en movimiento continuo en dirección ascendente, causado por el movimiento de los cilios. Las partículas grandes depositadas en la mucosa se transportan fuera del sistema respiratorio hasta la garganta, donde son tragadas con la saliva.

Las que penetran hasta los pulmones, frecuentemente no van más allá de los bronquios y pronto se expulsan por la acción ciliar. Las partículas provenientes de la combustión de los combustibles suelen tener tamaños en el intervalo de 0.5 a 5 µm y están dentro





del rango de las partículas respirables. La mayoría de ellas se depositan en los bronquios y son retiradas por los cilios en unas horas. No obstante, algunas llegan a alvéolos, como ocurre con las de tamaños inferiores a 0.5 µm y el tiempo de residencia es mucho mayor, incrementando los potenciales efectos dañinos a la salud. De esta forma, las partículas pequeñas tienen mucho mayor efecto sobre la salud que lo que se podría esperar observando únicamente su masa (Hinds 1982).

Así mismo, las partículas con diámetros menores difunden fuertemente la radiación solar, produciendo, entre otros efectos, reducción de la visibilidad en áreas contaminadas por partículas. Se ha observado que cuando aumenta la visibilidad en áreas contaminadas, disminuye la depositación de partículas en alvéolos (Hinds 1982). Es importante notar que entre más pequeñas sean las partículas, más perderán su efecto contaminante local, ya que los mecanismos de transporte, tanto vertical con la lluvia, como horizontal con el viento, se encargan de distribuirlas ampliamente (Hinds 1982). El control de las aeropartículas en extramuros no sólo depende de la fuente que las genera, sino también de la dinámica atmosférica. Puede observarse que en la época de secas frías (noviembre-enero), la incidencia y duración de las inversiones térmicas provocará mayor permanencia de las partículas cerca del suelo. En cambio durante la época de lluvias (mayo-octubre), las partículas grandes son removidas, y las pequeñas quedan en suspensión alterando la calidad del aqua de lluvia.

1.2.4.2 Impacto de las PM₁₀ en la salud

En distintas partes del mundo se ha investigado el efecto de las aeropartículas sobre la salud, y se han encontrado importantes asociaciones entre los niveles registrados en ambientes extramuros con aspectos de morbilidad y mortalidad en la población expuesta. Asímismo, los experimentos en cámaras de exposición, tanto en humanos como en animales y las respuestas en experimentos in situ, como in vitro, señalan el riesgo que estas partículas tienen sobre la salud, al considerar distintos niveles de exposición y tiempo (Schwartz 1989, Pope 1991, Schwartz y Dockery 1992).





Es por ello que se intenta limitar la presencia de partículas en la atmósfera, en ambientes intramuros (ocupacionales) y extramuros, pues su composición esta asociada en parte, con su origen y por consiguiente con su tamaño. Los modelos de experimentación llevados a cabo tanto en animales como en humanos, señalan que el impacto de las partículas a lo largo del tracto respiratorio depende en gran parte de su tamaño, siempre y cuando las partículas sean insolubles y la respiración se realice por la nariz (Schwartz 1989, Pope 1991, Schwartz y Dockery 1992). Aunque debe considerarse que en este proceso de impactación no se contemplan los mecanismos de defensa del organismo en cuestión. La alteración que producen las partículas en el óptimo funcionamiento del cuerpo humano, es difícil de comprender ya que contienen una mezcla muy compleja de compuestos, tanto solubles como insolubles. Los efectos agudos ocurren en pocas ocasiones, comúnmente se producen a largo plazo, ésto conlleva a una permanencia en el cuerpo de mayor duración, de ahí que se corra el riesgo de patologías irreversibles (Schwartz y Dockery, 1992).

Clasificar a las partículas por su acción resulta difícil ya que este proceso no ha sido entendido del todo. Sin embargo, algunos efectos de tipo inmunológico, inflamatorio, transformación celular, muerte celular, etc. han sido reconocidos (Schwartz y Dockery 1992). Por lo anterior, ha resultado interesante conocer el efecto que causa la inhalación de endotoxinas asociadas con las aeropartículas pequeñas, de tal forma que su contacto con diversas células principalmente en macrófagos, pueden activarlas eficientemente (Borback y Wieslander 1994).

1.3 Morbilidad y mortalidad causada por las PM10

Si bien es cierto que numerosos estudios han encontrado una asociación significativa entre la exposición a partículas con ciertos indicadores de efectos nocivos a la salud, como son mortalidad y morbilidad, es un hecho que no se ha podido establecer qué propiedades de las partículas son las responsables de su toxicidad, lo que sí, es que





intervienen su tamaño, su número, su masa, su forma, su composición y su reactividad. De hecho la toxicidad también puede asociarse con la mezcla de contaminantes que se encuentran en la atmósfera, ya que las partículas contienen mezclas de otros contaminantes que a su vez interactúan con otros contaminantes como ozono, bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos, metales, iones, etc. (HEI 2002).

Existen estudios recientes que aunque no permiten establecer de manera definitiva la secuencia de eventos que ocurren, una vez que las partículas se depositan en las vías respiratorias, presentan un escenario creíble sobre cómo las partículas pueden alterar los sistemas cardiovascular y pulmonar, sobre todo en individuos susceptibles, aún en concentraciones bajas. Estos mecanismos se refieren principalmente a la inducción de una respuesta inflamatoria en las vías respiratorias, repuestas vasculares sistémicas y cambios en el control neuronal de las funciones cardiacas. Se piensa que estas respuestas del organismo pueden desarrollar ciertos síntomas o condiciones de salud en individuos susceptibles, como asmáticos, individuos con padecimientos pulmonares crónicos, con arteriosclerosis o cardiopatías preexistentes y en adultos mayores (HEI 2002).

Para comprender mejor los mecanismos de interacción con el organismo, se trabaja con nuevos instrumentos y diseños que permiten mejorar el entendimiento de las asociaciones entre la composición de las partículas y el funcionamiento y las respuestas inmunológicas de las vías respiratorias (HEI 2002). Los efectos de la contaminación atmosférica en la salud de la población se han documentado ampliamente durante más de 70 años. Las primeras evidencias surgieron con los episodios de contaminación del Valle del Mosa, Bélgica (1931), Donora, Pensilvania, E.U.A. (1948) y Londres, Inglaterra (1952); en éstos se hizo obvia la asociación entre exposiciones extremadamente elevadas a partículas y/o bióxido de azufre y morbilidad y mortalidad por causas cardiovasculares (Schwartz 1994, USEPA 1996). Estos episodios desencadenaron la aplicación de medidas y programas de control y





prevención de la contaminación, gracias a los que, la calidad del aire ha mejorado en muchas ciudades del mundo. No obstante los hallazgos de estudios epidemiológicos siguen encontrando asociaciones entre la concentración de partículas en el ambiente y la mortalidad total, relacionada con problemas cardiovasculares, pulmonares y de cáncer de pulmón, así como con indicadores de morbilidad, tales como admisiones hospitalarias, visitas a las salas de emergencias, exacerbación de síntomas en asmáticos y disminución de la función pulmonar (Pope et al. 1991, Dockery et al. 1993, Pope et al. 1995, Schwartz et al. 1996, Borja Aburto et al. 1997, Loomis et al. 1999).

A nivel mundial se han realizado dos tipos de estudios epidemiológicos para evaluar la asociación entre indicadores de morbilidad o mortalidad prematura y la contaminación atmosférica: los estudios de *series de tiempo* y los estudios de *cohorte o longitudinales*. Los estudios de series de tiempo generalmente se utilizan para evaluar la exposición aguda a las partículas, ya que dichos estudios, permiten evaluar la asociación entre cambios en los niveles de contaminación y fluctuaciones diarias en el número de incidencias de padecimientos seleccionados, como en admisiones hospitalarias o defunciones. Por su parte, los estudios longitudinales consisten en dar seguimiento a un grupo previamente seleccionado de individuos a través del tiempo (muchos años), para evaluar la relación entre la exposición crónica a las partículas y la incidencia de indicadores de morbilidad o la tasa de mortalidad en el grupo (Evans *et al.* 2002, Molina y Molina 2002).

Los indicadores de morbilidad y mortalidad más utilizados en estudios de series de tiempo para partículas, son la mortalidad diaria (total y por causas cardiacas, cardiovasculares, respiratorias y pulmonares), admisiones hospitalarias (totales o por complicaciones de enfermedades respiratorias o cardiovasculares), episodios de tos en asmáticos, fluctuaciones en el uso de broncodilatadores, etc. (WHO 2000).

De los cinco estudios de series de tiempo que se han llevado a cabo en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), la mayoría de ellos, muestra una asociación





significativa entre las partículas y la mortalidad total, lo cual da como resultado en conjunto un incremento de la mortalidad diaria de 1.4 % correspondiente a un aumento de 10 µg m⁻³ en las concentraciones de PM10 (Evans et al. 2002). Resultados de diferentes estudios muestran un incremento promedio de 0.27 % en la mortalidad total cada vez que incrementa en 10 µg m⁻³ la concentración de PM10, medida el día previo a la defunción, manteniéndose la asociación aún al incluir otros contaminantes, como NO₂, CO, SO₂, O₃ o el clima (Johns Hopkins University 2002). Tanto en este estudio como en un meta-análisis – que es una metodología que permite comparar resultados de diferentes estudios realizados con series de tiempo efectuados en los años 80 y 90 en América, Europa, Asia y Oceanía-, se encontró que los incrementos en mortalidad por causas cardiovasculares y mortalidad por causas respiratorias son mayores que los obtenidos para la mortalidad total (Rosales et al. 2001, Johns Hopkins University 2002). Expertos a nivel mundial afirman que la información disponible a la fecha no permite establecer el valor de un umbral de exposición bajo el cual, no se presenten efectos a la salud. Otros estudios y análisis recientes, sugieren que, aún niveles bajos de partículas suspendidas, ya sean partículas suspendidas totales a 100 µg m⁻³ o PM10 por debajo de los límites máximos permitidos, se asocian con efectos sobre la salud (WHO 2000).

Una preocupación de las autoridades encargadas del control de la calidad del aire en el mundo es el identificar a los grupos poblacionales que son más sensibles o vulnerables a la exposición de los contaminantes atmosféricos. En este sentido, se tienen evidencias de que la población vulnerable se constituye por individuos con enfermedades respiratorias agudas y crónicas, cardiopatías y enfermedades cardiovasculares, adultos mayores e infantes. En este mismo tenor, un estudio realizado en Montreal, Canadá, evaluó la mortalidad por causas específicas utilizando información médica de los individuos estudiados hasta cinco años atrás, previos a la defunción para definir grupos sensibles. La asociación entre mortalidad por causas de enfermedades respiratorias y otras causas, incluyendo diabetes y excluyendo accidentes, con el nivel promedio de contaminación medido el mismo día y dos días previos al deceso, resultaron generalmente más fuertes para individuos mayores de 65





años. Así mismo, para los individuos con enfermedades agudas del sistema respiratorio bajo, fallas cardiacas y enfermedades cardiovasculares, la tasa de mortalidad aumentó con incrementos respectivos de concentraciones de partículas suspendidas. Estos resultados dan la pauta para profundizar en la investigación de la posible asociación entre la exposición a partículas y enfermedades que no habían sido evaluadas previamente, como cáncer y diabetes (Goldberg *et al.* 2000).

De la misma manera, se han realizado algunos estudios que proporcionan evidencias de la vulnerabilidad de la población infantil; en la Ciudad de México (Loomis *et al.* 1999), en Estados Unidos de América y en la República Checa (Bobak y León 1992, Woodruff *et al.* 1997). Los tres sugieren que el riesgo de la mortalidad es mayor para la población infantil que para el resto de las poblaciones que se han evaluado; así, el estudio de México reporta un incremento de 3.9 % en la mortalidad para los menores de un año con un incremento de 10 μg m⁻³ de PM10 (Evans *et al.* 2002). Debido a que son pocos los estudios con este grupo poblacional, aún se requiere de mayor investigación para descartar que los hallazgos mencionados se deban al azar.

1.3.1. Composición química de las aeropartículas

La composición química de las partículas puede ser función de su origen (HEI 2002, Hinds 1982). Por ejemplo las mayores fuentes naturales de partículas, incluyen el polvo resuspendido de la tierra por los vientos, las emisiones biogénicas, la espuma marina pulverizada y las erupciones volcánicas. El polvo tiene un tamaño superior a 2 μm y esta constituido principalmente por los elementos de la corteza terrestre, entre ellos, Si, Al, Fe, Na, K, Ca y Mg. Las partículas generadas en la superficie del océano por la ruptura de burbujas y las generadas por el choque de las olas contra las rocas son principalmente arrastradas tierra adentro por el viento y suelen ser de tamaño > 3 μm y constituidas principalmente por Cl, Na, Mg, Ca, sulfatos y material biogénico orgánico, como virus y bacterias (Spengler y Wilson 1996).





Las emisiones biológicas son las producidas por plantas y árboles; algunos componentes volátiles como los terpenos reaccionan en la atmósfera formando partículas. Los incendios forestales por su parte, producen también cantidades significativas de partículas, constituidas primordialmente por carbono elemental y diversas sustancias orgánicas y minerales. Por su parte, las actividades humanas también contribuyen considerablemente a la contaminación por partículas, ejemplos son la formación de polvos producidos en la construcción, cenizas volátiles de fundiciones y operaciones mineras, humos derivados de procesos de combustión incompleta como ya se ha mencionado con anterioridad (Spengler y Wilson 1996).

Las partículas pueden tener una composición química homogénea o estar constituidas por diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. Entre los componentes orgánicos se encuentran: fenoles, ácidos, alcoholes y material biológico (polen, protozoarios, bacterias, virus, hongos, esporas y algas). Entre los compuestos inorgánicos se encuentran nitratos, sulfatos, polímeros, silicatos, metales pesados (fierro, plomo, manganeso, zinc o vanadio) y elementos derivados de pesticidas y plaguicidas. En un estudio llevado a cabo en la Ciudad de México aproximadamente el 50 % de las PM10 están constituidas por PM_{2.5}, carbono elemental y orgánico, sulfatos, nitratos, amonio y componentes de la corteza terrestre (Chow et al. 2002). Para las PM10 en la Ciudad de México durante el invierno de 1997, el material geológico representó un 48 % de la masa, seguido por aerosoles carbonosos con 32 % (23.1 % carbono orgánico y 8.4 % carbono elemental), aerosoles secundarios inorgánicos con 19 % (11.5 % sulfato de amonio y 7.5 % nitrato de amonio), elementos no crustáceos (2.3 %) y sales (1.2 %). Los principales componentes de las PM2.5 fueron los aerosoles carbonosos (45 % de la masa), con un porcentaje mayor atribuido al carbono orgánico (31 %) que al elemental (14 %); los aerosoles inorgánicos secundarios (29 %), entre los que predominaron el sulfato (19 %) y el nitrato (10 %) de amonio y finalmente, el material geológico (14 %), elementos no crustáceos (2.4 %) y sales (0.8 %) (Chow et al. 2002).





1.3.2 Carbonos orgánico y elemental

Como se ha mencionado, las partículas están constituidas por cientos de compuestos tanto inorgánicos como orgánicos. Dentro de ellos, el carbono orgánico y el elemental adquieren gran relevancia por su impacto sobre salud, clima, radiación solar y química atmosférica (Nunes y Pío 1993). Los aerosoles con carbono pueden ser primarios o secundarios, dependiendo de las fuentes de emisión o de los mecanismos de formación. La combustión primaria genera aerosoles de carbono conocidos como hollín. El diccionario Webster define hollín como "sustancia negra formada principalmente por partículas de carbón que proceden de la combustión incompleta o la quema de materia." El término "smoke" fue asociado particularmente a la quema de carbón mineral y en el pasado fue usado como sinónimo de hollín. El hollín está compuesto por gran número de componentes individuales, algunos de ellos solubles en disolventes orgánicos y otros insolubles y resistentes a la oxidación a temperaturas inferiores a los 400 °C. También es conocido como "carbono elemental", "carbono grafito", o "carbono negro".

El término carbono elemental (CE) se usa de acuerdo a la determinación térmica que se haga de él. El carbono grafito, sugiere la presencia de estructuras microcristalinas de carbono. El término "carbono negro", señala que proviene del hollín y es uno de los principales responsables de la absorción de la luz visible (Yasa *et al.* 1979, Rosen *et al.* 1980). Sin embargo, esta terminología es aceptada y frecuentemente los términos son intercambiables. En este trabajo se usará el término carbono elemental (CE), sabiendo que no deja de ser sinónimo de carbono negro ó del grafito.

Los materiales de carbono son una fracción significante en el ambiente urbano y rural. Diversos estudios han indicado que el porcentaje de carbono orgánico respecto a la concentración de PM₁₀ es mayor en áreas urbanas que en las rurales, contribuyendo entre 10 y 30 % de su masa (Ramanathan y Crutzen 2003). Los aerosoles orgánicos pueden ser emitidos directamente en forma particulada (del aerosol primario) o





formados en la atmósfera por productos en fase qas o por reacciones fotoquímicas (aerosol secundario) (Goldberg 1985). Por su parte, la contribución del carbono elemental (CE) respecto a las PM₁₀ ha sido reportada alrededor del 20 % (Hitzenberger 1993), siendo más abundante en zonas con fuentes de emisión de combustiones incompletas principalmente de diesel. Lo complejo de los aerosoles de carbono ha hecho que muchos investigadores los hayan clasificado en carbono orgánico (CO) y carbono elemental (CE), este último se forma principalmente por los procesos de combustión incompleta tanto de combustibles fósiles como de los vegetales (Séller y Crutzen 1980, Goldberg, 1985, Cacaillet et al. 2002, Cochrne 2003) y como producto del desgaste del carbono grafito en las rocas, emitiéndose a la atmósfera en forma particulada. Las características del CE varían, pero en general tienen una estructura tridimensional compuesta de capas aromáticas como se aprecia en la figura 4 (Goldberg 1985, Middelburg et al. 1999, Schmidt y Noack 2000, Allen-King et al. 2002, Morawska y Zhang 2002, Schmidt et al. 2002, Huang et al. 2003). Por ejemplo los tamaños de partículas están en el rango de nm-µm, con una alta variabilidad en el área superficial específica (ASE) en un rango de 2 hasta 776 m² g⁻¹ (Braida et al. 2003, Sander y Pignatello 2005) y una porosidad < 10 Á (Rockne et al. 2002, Fernández et al. 2003, Cornelissen et al. 2004). Por ejemplo la combustión incompleta de combustibles fósiles lleva a reacciones de re-condensación en la fase gas, esto produce estructuras aromáticas globulares en agregados semejantes a racimos de uvas (hollín) (Goldberg 1985).

Es también menester tener en consideración que durante el siglo pasado se incrementó la quema de biomasa y el consumo de combustibles fósiles, aumentando drásticamente la aparición de CE en el ambiente (Griffin y Goldberg 1983). Debido a la circulación atmosférica, el CE se ha dispersado a lo largo y ancho de los hemisferios (Novakov et al. 1974, Cochrane 2003), en la tierra (Glaser et al. 2000, Bucheli et al. 2004), en el hielo (Chylek et al. 1992, Hanzen y Nazarenko 2004), en sedimentos de agua fresca (Gustafsson et al. 1997, Song et al. 2002, Van den Heuvel et al. 2005) y en sedimentos marinos (Dickens et al. 2004).





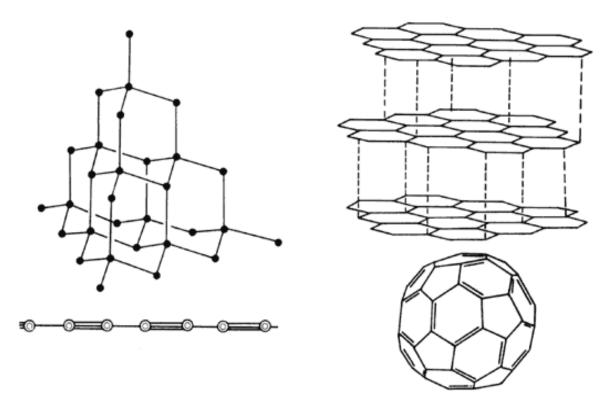


Figura 4. Distintas estructuras del hollín (Goldberg 1985).

Los ríos descargan considerables fracciones de CE anualmente a los océanos (Mitra *et al.* 2002, Mannino y Harvey 2004). Durante las décadas pasadas se reportaron efectos negativos al ambiente producidos por el CE reconocido como catalizador de varias reacciones químicas en la atmósfera (Ammann *et al.* 1998, Buseck 1999, Cochrane 2003), contribuyendo a la formación fotoquímica de ozono y smog. El CE es un importante constituyente de los aerosoles, tiene que ver con la absorción de la radiación solar que a su vez influye sobre el clima (Charlock y Sellers 1980, Jacobson 2001, Ramathan *et al.* 2001). Recientemente se ha demostrado que la depositación de hollín sobre la nieve sea probablemente responsable del 25 % del calentamiento global observado en el siglo pasado, reduciendo la reflección de la luz solar en el hielo ártico (Hansen y Nazarenko 2004).







1.3.3 Impacto del carbono elemental en el clima

Se ha sugerido que la reducción en la concentración de emisiones de CE contribuirá a prevenir el calentamiento global (Jacobson 2002). A continuación se mencionan cuatro efectos climáticos provocados por el CE, que favorecen el calentamiento global:

- 1. Efecto directo: El CE dispersa y absorbe la radiación solar, de tal modo que el incremento de CE hace que disminuya el albedo² planetario y reduzca la radiación solar hacia la tierra en 25 Wm⁻² (alrededor del 5%) (Krishan y Ramanathan 2002) llamado "oscurecimiento global" (Stanhill y Cohen 2002). Esto conduce a modificar los flujos de calor y la humedad en la superficie (Ramanatahan et al. 2001), la dinámica de las fronteras de las capas atmosféricas y la radiación en la superficie que puede ser 3 veces el máximo de la atmósfera.
- 2. **Efecto indirecto**: La nucleación del CE o la mezcla, altera la microfísica de las nubes, por ejemplo cambiando el tamaño de las gotas.
- 3. Efecto semi-directo: Estudios sobre el Océano Indico en Sudamérica, sugieren que la capa de CE incrementa la tasa de calentamiento atmosférico de 1 a 3 K por día (Ackerman et al, 2000, Jonson et al. 2004, Koren et al. 2004) y altera los perfiles de humedad, lo que afecta la presencia de nubes.
- 4. **Efecto indirecto del albedo superficial**: La depositación de CE sobre la nieve y cristales de hielo provoca deshielo y calentamiento.

² El **albedo** es la relación, expresada en porcentaje, de la radiación que cualquier superficie refleja entre la que incide. Las superficies claras tienen valores de albedo superior a las oscuras, y las brillantes más que las mates. El albedo medio de la **Tierra** es del 30-32 % de la radiación que proviene del **Sol**.





Pocos estudios consideran el efecto indirecto del CE en la microfísica de las nubes. El CE recién emitido, tiende a ser hidrofóbico; sin embargo, se mezcla rápidamente (en pocas horas) con material condensado (Abel *et al.* 2003) y puede subsecuentemente activar e incorporar gotas dentro de la nube. El efecto indirecto en los aerosoles es negativo, no obstante no todos los estudios están de acuerdo en cuanto a la magnitud de la negatividad (Jensen *et al.* 2002, Hendricks *et al.* 2004).

Las evidencias convencionales del efecto indirecto en relación a las gotas que se forman dentro de la nube y el tiempo de vida de la nube, tienen que ver con algunos aerosoles que pueden condensar el núcleo de la nube, calentar las gotas en la nube e incidir sobre la absorción y la radiación solar. Esto es sin embargo una pequeña contribución al total de la fuerza radiativa indirecta (Jensen 2002). Las definiciones del "efecto semi-directo" difieren entre los diferentes estudios. Los modelos experimentales sugieren que los cambios en las nubes por el efecto semi-directo puede incrementar (Cook y Haighwood 2004) o reducir (Roberts y Jones 2004) el calentamiento producido por el efecto directo. Los resultados son particularmente sensitivos a la distribución espacial, o a la altitud del aerosol y a las capas de las nubes (Jonson et al. 2004), este efecto puede ser responsable de la aparición de la temperatura global en la superficie y ésto responde a la diferencia en el incremento de CO₂, que es similar al incremento de CE (Hansen *et al.* 1997, Cook y Highwood 2004).

Un nuevo enfoque en los modelos del cambio del clima es el impacto colectivo de los efectos del CE en los flujos superficiales del calor latente³ y sensible⁴, en los efectos en el ciclo hidrológico y lo concerniente al crecimiento del impacto en la agricultura. Estos

-

³ Calor latente de fusión o calor de cambio de estado, es la energía absorbida por las sustancias al cambiar de estado, de sólido a líquido (calor latente de fusión) o de líquido a gaseoso (calor latente de vaporización). Al cambiar de gaseoso a líquido y de líquido a sólido se devuelve la misma cantidad de energía.

⁴ Calor sensible es aquel que recibe un cuerpo y hace que aumente su temperatura sin afectar su estructura molecular y por lo tanto su estado. En general, se ha observado experimentalmente que la cantidad de calor necesaria para calentar o enfriar un cuerpo es directamente proporcional a la masa del cuerpo y el número de grados en que cambia su temperatura. La constante de proporcionalidad recibe el nombre de calor específico.





mecanismos incluyen cambios en la temperatura, en los patrones de precipitación y alteración de la radiación solar en la superficie. Muchos modelos del clima aun no incluyen modelos sobre la vegetación, sólo valoraciones del impacto directo del aerosol en la agricultura. Una vez en la atmósfera, el CE puede alterar las propiedades de la atmósfera y esas partículas pueden absorber y reflejar la radiación solar (Holben *et al.* 1991, Andreae 1991, Kuhlbusch y Crutzen 1996) como lo hacen algunos el CO₂ y el CH₄ que contribuyen al efecto invernadero. Andreae *et al.* (1996) estimaron que la quema de biomasa es la responsable del 45 % de la emisión global de CE a la atmósfera, la cual es altamente eficiente en la absorción de la radiación solar (Kuhlbusch y Crutzen 1996, Martins *et al.* 1998). Otra característica importante, es que las partículas de humo pueden actuar como núcleos de condensación de la nube (CNN), esta propiedad puede ser el camino que indirectamente cambie la radiación solar de la Tierra y dé como resultado la alteración en el ciclo hidrológico de las regiones tropicales (Crutzen y Andreae 1990, Cachier y Aucret 1991, Hallett *et al.* 1989, Radke *et al.* 1991).

1.3.4 Impacto en la salud por el carbono elemental

Desde hace décadas se sabe que la inhalación de partículas contaminantes causa un efecto adverso a la salud humana. Históricamente se conocen los daños que en la industria de la minería y del carbono negro (el carbono negro es usado en la manufactura de pigmentos y conductores), sufren los mineros por los días expuestos a concentraciones, en el orden de miligramos por metro

cúbico de aire, incidiendo en enfermedades pulmonares, incluyendo bronquitis crónica y cáncer de pulmón (Brimblecombe 2002).

Para la población del Reino Unido, por dar un ejemplo, el momento crítico en la historia de la contaminación del aire fue el "smog" de Londres en diciembre de 1952, con 1 mg m⁻³, causando entre 4000 y 10000 muertes prematuras. Lo que obligó a introducir el programa Hagamos Aire Limpio en 1956, disminuyendo los niveles de material





particulado (Brimblecombe 2002). Actualmente las concentraciones atmosféricas de partículas son típicamente unas décimas de microgramos por metro cúbico aunque aun los estudios epidemiológicos continúan mostrando el vínculo entre las concentraciones atmosféricas de partículas y la tasa de muertes (Pope y Dockery 1999). Algunas causas de morbilidad y mortalidad provienen de enfermedades pulmonares como el asma, enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) y cáncer de pulmón. Esto implica que las partículas tienen un impacto en los tejidos desde que se depositan en el sitio inicial (Pope y Dockery 1999).

La organización mundial de la salud (OMS) ha reportado que la combustión genera aerosoles que son particularmente significativos en términos de efectos a la salud. Diversos estudios han explorado la relativa toxicidad de las fracciones gruesa, fina y ultrafina de las PM₁₀ (Schins et al. 2004). Las fracciones gruesa y fina inducen inflamación in vitro, pero como fue sugerido, cada una por diferentes razones. La fracción gruesa se lo debe a la relativa riqueza de endotoxinas, una familia de los lipopolisacáridos conocida por su habilidad inflamatoria. Estudios toxicológicos in vitro muestran que las partículas del humo de madera y de carbono negro manufacturado, son capaces de iniciar la producción de radicales libres (Knaapen et al. 2004). Típicamente partículas de carbono en la atmósfera tienen en su estructura un núcleo de esferas de grafito entre 20 y 40 nm de diámetro, aglomeradas en agregados fractales. Las partículas resultantes tienen una gran área superficial para la producción de radicales libres. De este modo las partículas ultrafinas de CE tienen gran potencial para causar inflamación. Adicionalmente, la rapidez de depositación en los pulmones se incrementa con el decremento del tamaño de la partícula (< 100 nm) donde las partículas ultrafinas muestran incremento en el grado de inhibición de fagocitos, que son removidos de las partes profundas de los pulmones (Boro et al. 2004). Los aerosoles con partículas de carbono tienen muy baja solubilidad, resultando en una alta concentración de partículas ultrafinas en el pulmón. Cuando las partículas ultrafinas penetran en el pulmón y entran en la sangre, pueden causar múltiples efectos como: incremento de la viscosidad en el plasma y elevación de proteína "clotting fibrinogen";





incremento en afecciones por trombosis (Gilmour *et al.* 2004), mostrado especialmente por la inhalación de la combustión del diesel (Nemmar *et al.* 2004). Además, la acumulación de partículas en otros órganos como el hígado y el transporte vía nerviosa a las conexiones del cerebro pueden ser usados por los virus en las partículas y causar efectos directos en el sistema nervioso autónomo, con modificación en el ritmo del corazón, provocando disritmias fatales (Wilson *et al.* 2002). Debido a éstos efectos y aunado a la preexistencia de afecciones pulmonares y cardiacas, la ocurrencia de la entrada a los hospitales durante episodios de contaminación del aire se ve exacerbada (Pope y Dockery 1999).

1.3.5 Análisis de los carbonos orgánico y elemental Carbono orgánico (CO)

Las sustancias orgánicas que componen las muestras abarcan gran variedad de compuestos con propiedades físicas y químicas muy diferentes, por lo que se clasifican en compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles (Falcovich 2001, Chow 1993). Los compuestos orgánicos generalmente provocan esparcimiento de la luz que incide en ellos y se detectan a temperaturas inferiores a los 500 °C (Petzold 1995, Seinfeld 1998, Pan 2001).

Las definiciones termo-ópticas mencionan que el carbono orgánico es la fracción de carbono que emana de la muestra bajo una atmósfera de N_2 o He a temperaturas inferiores a los 600 $^{\circ}$ C. Muchas técnicas analíticas determinan sólo algunas de las especies de carbono o corresponden a definiciones propias del método empleado.

Carbono negro (CN)

Este tipo de carbono se detecta con métodos ópticos que miden la negrura de la muestra, como etalómetros y fotómetros, y corresponde a la fracción que absorbe luz visible de una partícula (Pender 1993, Pender y Novakov 1996). Algunos autores





utilizan indistintamente los términos carbono negro y hollín, pese a que las naturalezas del hollín y del carbono negro son distintas (Fuller 1999).

Carbono elemental (CE)

El carbono elemental suele detectarse a temperaturas superiores a los 450 °C. Es una estructura de carbono derivada directamente de la reacción de combustión o de procesos secundarios, que soporta o enlaza a otros compuestos. Dada la complejidad estructural que puede llegar a tener, algunos autores consideran que el carbono elemental se puede identificar como tal, si la razón de átomos de hidrógeno-oxígeno es muy pequeña con respecto a los de carbono. Sin embargo, tampoco hay un acuerdo general sobre la relación hidrógeno-oxígeno y carbono que debe contener la especie para ser considerada como carbono elemental. Además, muchos compuestos están adheridos a la estructura de carbono elemental por enlaces débiles de Van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, etc., que impiden establecer sus límites físicos. Algunos autores que utilizan métodos termo-ópticos para determinarlo, mencionan que el carbono elemental es el principal contribuyente de la absorción de la luz de una partícula (Chow 1993). En estos métodos, el CE es la fracción que emana de la muestra bajo una atmósfera de He y O₂ a temperaturas superiores a los 650 °C.

1.3.6 Interacción de especies químicas en análisis termográficos

Aunque los compuestos orgánicos constituyen entre el 10 y el 70 % de la composición total seca de las aeropartículas finas, sus concentraciones y mecanismos de formación son poco conocidos (Turpin 2000). De hecho, la composición de carbono de las aeropartículas con frecuencia se reporta en términos más sencillos, como CT, CO y CE. Puesto que hay una gran diversidad de compuestos que forman una partícula atmosférica, no es extraño que las especies de los diferentes componentes interactúen entre sí, acelerando o inhibiendo el desarrollo de las reacciones de descomposición





térmica con una participación catalítica, alterando la velocidad a la que se establece el equilibrio de reacción y permitiendo que reactivos y productos se intercambien por nuevas rutas que utilizan una energía de activación menor.

La presencia de los diferentes componentes en la muestra, puede promover o inhibir la descomposición térmica de las sustancias orgánicas con el desplazamiento a temperaturas fuera de su intervalo (Vollhardt 2003). Las reacciones de descomposición térmica dependen de fenómenos termodinámicos, como la difusión de calor dentro de la estructura de la muestra, la presión del sistema, la tasa de calentamiento, etc., así como de fenómenos cinéticos, como la relación entre el oxígeno y el gas de transporte, la concentración de la muestra y la presencia de sustancias con propiedades catalíticas. Por otro lado, la combustión y la pirólisis son reacciones exotérmicas que se presentan durante el análisis termográfico y pueden aumentar la temperatura de la muestra más allá de lo indicado por el analizador. Este proceso puede acelerar la desintegración de compuestos que generalmente se descomponen a temperaturas elevadas y promover errores en la cuantificación de las especies.

1.3.7 Técnicas térmicas de análisis de carbono

Según la Confederación Internacional sobre Análisis Térmico y Calorimétrico (ITAC), el análisis térmico involucra a un grupo de técnicas que mide una propiedad de una muestra contra el tiempo o la temperatura, en una atmósfera específica. El programa puede involucrar calentamiento o enfriamiento a una tasa fija de cambio de temperatura o mantener la temperatura constante o cualquier secuencia de éstas. La muestra se interpreta como una sustancia colocada en el aparato al comienzo del experimento, así como sus productos de reacción. El resultado gráfico se llama "curva de análisis térmico" o "termograma" o con el nombre específico del método utilizado.

El análisis térmico es una técnica en la que una propiedad de la muestra se registra en función del tiempo o la temperatura, mientras que la temperatura de la muestra se programa. Generalmente presenta resultados gráficos y en equipos muy sofisticados se





puede hablar en términos termoanalíticos. La **tabla VI** muestra los principales métodos térmicos utilizados en laboratorios e industrias. Entre estas técnicas, la termogravimetría (TG) es la más empleada, en ella los cambios de masa se registran en función del tiempo o de la temperatura de la muestra. La termogravimetría detecta cambios donde la masa de la muestra cambia por deshidratación, vaporización, alteraciones químicas o porque cambian las propiedades físicas al interactuar con fuerzas externas (termodeformación). Se emplea en resistencia de materiales, análisis de mezclas, estudios de resistencia térmica de polímeros, así como en investigaciones sobre equipos electrónicos dopados con carbono. También se emplea en la industria alimenticia y farmacéutica para determinar el contenido de agua en los productos.

Tabla VI. Métodos térmicos

Técnica	Abreviación	Propiedad	Usos	
Termogravimetría	TG	Masa	Descomposición	
			Deshidratación	
			Oxidación	
Análisis térmico diferencial	ATD	Diferencia de	Cambios de fase	
		temperaturas	Reacciones	
Calorimetría diferencial	CD	Diferencia de calor	Capacidad calorífica	
			Cambios de fase	
			Reacciones	
			Calorimetría	
Análisis termomecánico	ATM	Deformaciones	Cambios mecánicos	
			Expansión	
Análisis térmico dieléctrico	ATDE	Permitividad	Cambios de fase	
Análisis mecánico dinámico	AMD	Módulos	Cambios de fase, cura de polímeros	
Análisis de emisión de gases	AEG	Gases	Polimorfismo, descomposición,	
			catálisis y reacciones en superficie	
Termoptometría	TP	Optica	Cambios de fase	
			Reacciones en superficie	
			Cambio de color	

El análisis térmico diferencial (ATD) y el calorimetríco (CD) son procesos en los que se mide la diferencia de temperaturas o flujo de calor, entre una muestra y un material de





referencia. Suele emplearse para medir cambios físicos de las muestras, como su punto de fusión, evaporación o propiedades de poliformismo y cristalización. También se emplea en estudios de fases cristal-líquido. En termodinámica se emplean los calorímetros para determinar diagramas de fase de sustancias, así como para establecer la capacidad calorífica de diversos materiales v para estimar las temperaturas de transición de cristales y sus propiedades pirotécnicas (Haines 1995). Los métodos termomecánicos (ATM), mecánicos (AMD) y dieléctricos (ATDE) se especializan en medir deformaciones del material bajo la acción de un esfuerzo y la temperatura. Estos equipos se emplean para determinar la resistencia térmica de materiales y con frecuencia miden los coeficientes de expansión, así como temperaturas de transición, ablandamiento, compactación, cura de polímeros, etc. Los equipos ATDE son empleados en la industria de la construcción y electrónica, pues miden los cambios en la propiedad dieléctrica del material, ya sea para emplearse como aislante o conductor. El análisis de emisión de gases (AEG) junto con otras técnicas simultáneas, como la TG-ATD, TG-AEG y TG-FTIR, tienen en común el empleo de técnicas complementarias para determinar el fenómeno a medir durante la descomposición térmica. Estos aparatos se emplean para medir los efectos de la reactividad en diversas atmósferas, la cantidad de agua en la muestra, las propiedades físicas y químicas de compuestos, la estabilidad de cementos, minerales, aleaciones y polímeros, la determinación de los productos químicos de reacciones a altas temperaturas, la composición mineral y orgánica de sustancias, la corrosión de acero, etc.

1.4 La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM)

La ZMVM esta formada por el Distrito Federal y 17 municipios del Estado de México. Tiene una extensión aproximadamente de 1200 km². Actualmente ocupa un área 50 veces mayor que hace 50 años. Su población ha crecido también a un ritmo acelerado y actualmente está constituida por más de 18 millones de habitantes. Esto representa una





población 10 veces mayor que en los años cuarenta y el 18.75 % de la población total del país. En la ZMVM se consume el 17 % de la energía total producida en el país y 42 319 000 litros de combustibles (gasolina, diesel, gas y gas natural) diariamente. El número de industrias asciende aproximadamente a 30 000 y la planta vehicular a 4 millones 200 mil autos (INEGI 2003).

Un ejemplo de urbanización en donde no se han tomado en consideración factores climáticos, ni de ningún otro tipo lo constituye la ZMVM. El ritmo de crecimiento y la falta de planeación resultan obvios, por lo que es indispensable establecer los mecanismos adecuados para que no continúe creciendo a este ritmo vertiginoso, con la consecuente alteración del ambiente y de la salud de sus habitantes. El Área Metropolitana de la Ciudad de México es la región geográfica que reúne la mayor cantidad de fuentes naturales y artificiales de contaminación como: áreas erosionadas, basura, falta de drenaje, filtraciones al subsuelo de aguas no tratadas, termoeléctricas, refinerías, industrias químicas, del cemento y de fertilizantes, fundidoras, baños públicos, incineradores y ~4 millones de vehículos automotores de combustión interna (Sánchez 1994).

Si bien el clima de la cuenca es benigno para la comodidad humana, algunos factores son desfavorables para la dispersión de los contaminantes. Por ejemplo durante el año se presenta una alta incidencia de aire en calma, sobre todo en la temporada seca (nov-ene). Por otro lado, ocurren aproximadamente 240 inversiones térmicas por año (Jáuregui 1971) que provocan estancamientos temporales de las capas bajas de la atmósfera, sobre todo en las mañanas, lo cual dificulta la dispersión de los contaminantes hasta que ocurre el rompimiento de la inversión. En la actualidad la cuenca de México presenta severas alteraciones hidrológicas y ecológicas; prácticamente tres cuartas partes de sus bosques de coníferas y encinos han desaparecido y se han secado casi la totalidad de sus lagos originales, mientras que dos tercios de sus tierras no urbanizadas presentan un avanzado proceso de erosión (Jáuregui 1971). Esta situación ha traído como consecuencia cambios en las condiciones climáticas a nivel regional y microregional; por ejemplo, menor humedad y un incremento en las variaciones diarias y estacionales de temperatura.





2. Método

2.1 Muestreo y determinación de las partículas ≤ 10 µm (PM₁₀)

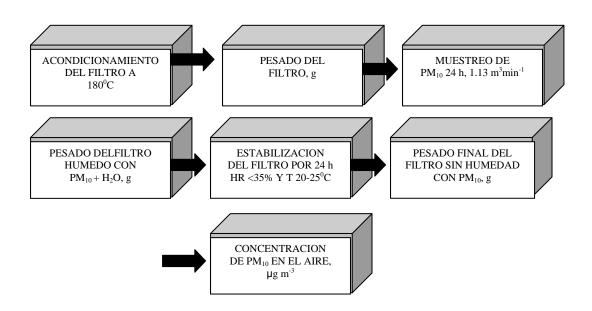


Diagrama 1. Etapas de la fase de muestreo de las PM₁₀

Las colectas se realizaron en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) ubicado en Ciudad Universitaria (CU) (**Figura 5**), al suroeste de la Ciudad de México, a una altura de siete metros sobre el nivel del suelo, los muestreos se llevaron a cabo cada 3 días, de enero a diciembre del 2003 en un equipo de PM₁₀ de altos volúmenes, Andersen General Metals Works (modelo SA/G 321-b), calibrado a un flujo de 1.13 m³ min⁻¹ ± 10%, programado para muestrear por un periodo de 24 h, iniciando a las 0:00 h y finalizando a las 24:00 h.

El área de muestreo está rodeada por un complejo de edificios y áreas verdes con tráfico vehicular, excepto en la parte sur que está ocupada por una reserva ecológica donde crece el pasto durante la época de lluvias sobre la piedra volcánica. Ciudad Universitaria esta rodeada por zonas residenciales y centros comerciales. Las colectas de PM₁₀ se llevaron a cabo sobre filtros de fibra de vidrio (FV) (Graseby GMW) de 20.3





x 25.4 cm previamente acondicionados en un horno (Felisa), a una temperatura de 180°C, por un periodo mínimo de 24 h envueltos en papel aluminio para eliminar la mayor cantidad de impurezas orgánicas (**Fig. 6a**).



Figura 5. Mapa de localización del CCA

Posteriormente, se colocaron en un desecador obscuro con drierita (**Figura 6b**) para trasladarlos al área de pesado (20-25 0 C) (**Figura 6c**). Una vez pesado el filtro se colocó en el equipo de muestreo para PM₁₀ (**Figura 6d**). Al terminar el muestreo, el filtro se retiró del equipo (**Figura 6c**), se colocó en una cámara opaca con drierita controlando el porcentaje de humedad relativa y se llevó nuevamente al área de pesado para obtener el peso del filtro con las partículas húmedas (**Figura 6e**). Posteriormente se dejó acondicionando por 24 h y se volvió a pesar. La concentración de PM₁₀ en el aire se calculó en condiciones de temperatura y presión del sitio de colecta (actuales) (Manual del PM₁₀ 1988, EPA 2002), empleando la siguiente ecuación.

$$PM_{10} = \frac{(Pf - Pi)}{V} x 10^6$$

Donde:

 PM_{10} – Concentración de las partículas menores o iguales a 10 μ m en μ g m⁻³

Pf – Peso del filtro con PM₁₀, en g

Pi – Peso del filtro solo, en g

V – Volumen de aire filtrado, en m³

10⁶ – Factor de conversión de gramos a microgramos

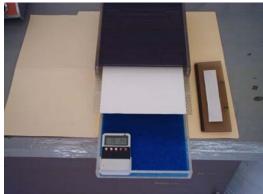




а



b



C

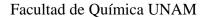


d





Figura 6. Procedimiento de muestreo. **a.** Acondicionamiento térmico de los filtros de fibra de vidrio, **b.** Cámara para trasladar los filtros, **c.** Balanza para el pesado de los







filtros y cámara de acondicionamiento que opera con drierita, **d.** Muestreador de partículas \leq 10 µm de altos volúmenes Andersen –GMW y **e.** Filtros sin muestra (izq) y con PM₁₀ (der.)

2.2 Analizador de Emisión de Gases (AEG)

Esta técnica de análisis identifica los gases o vapores generados en un proceso térmico. El Analizador de Emisión de Gases (AEG) es una técnica, donde la cantidad de gases o vapores que se desprenden de la muestra se grafica en función de la temperatura, en una atmósfera específica. Los gases generados se pueden identificar y analizar con detectores como FTIR e infrarrojos específicos para ciertos gases, en los que la desaparición, o la aparición, de ciertas bandas de absorción son una guía de la descomposición térmica.

En 1984, Ellis y Novakov publicaron un documento en el que describen la técnica de análisis termográfico AEG para determinar el contenido de carbono en muestras de aerosoles. Con el empleo de esta técnica demostraron la relación entre los orgánicos secundarios y la formación de ozono fotoquímico. Las curvas de análisis térmico las llamaron termogramas, y mostraron las características de volatilización y descomposición de las especies orgánicas y del carbono elemental. Estos autores emplearon O_2 y N_2 como gases de transporte para caracterizar las especies identificadas con este método. La reacción de oxidación en el AEG es la siguiente:

Reacción general

$$MnO_2$$
 $C_xH_Y + C_S + O_2 \longrightarrow (x + s) CO_2 + H_2O$
 $800 \, ^0C$

Donde: CxHy Cualquier hidrocarburo





Las mediciones consisten en registrar la concentración de CO_2 en función de la temperatura, lo que resulta en un gráfico de la concentración de CO_2 contra la temperatura llamado termograma (Fig. 5.9). Donde el área bajo el pico es proporcional al contenido de carbono de la muestra en cada etapa. Este cálculo involucra las lecturas de CO_2 , el intervalo de temperaturas, la tasa de calentamiento de la muestra, el flujo de gas de transporte y las condiciones de operación del equipo.

Después se calcula la lectura media de las lecturas de CO₂ y luego se determina el área.

El área total se mide con la suma de todas las áreas trapezoidales

$$(ppm_1 + ppm_2)$$
Area ₁₋₂ = \sum ΔT

la conversión de ppm de CO₂ a unidades de masa de carbón se hace con la ley de gases ideales a condiciones de atmósfera estándar

Donde:

A = área bajo la curva, Y ppm CO₂ °C = Y (mol 10⁶ CO₂ /mol) °C

M = peso molecular del carbono, 12 g C / mol C

E = equivalencia de conversión en oxidación cuantitativa. En una reacción de oxidación cuantitativa, las moles de bióxido de carbono que se emiten son proporcionales al carbón que contiene el reactivo: $C \approx CO_2$, $1.0 = mol \ C / mol \ CO_2$

G = tasa de calentamiento 35 0 C / min

 $F = flujo de O_2$, 200 ml / min = 0.2 l / min

P = presión atmosférica 0.78 atm

R = constante de los gases ideales, 0.082 l atm / mol K

T = temperatura estándar, 298 K





El análisis de unidades de la ecuación C da

$$C[g] = \underbrace{Y * 10^6 \text{ mol CO}_2}. \ \underline{12 \text{ g C}}. \ \underline{1.0 \text{ mol C}}. \ \underline{0.2 \text{ I}}. \ \underline{0.78 \text{ atm}}. \ \underline{35^0 \text{C}}. \ \underline{0.0821 \text{ atm}}. \ \underline{298 \text{ K}}$$
 mol mol C mol CO₂ min min mol K

donde C[g] queda finalmente en unidades de masa de carbono (g C).

La ecuación se emplea para calcular la cantidad de carbono leído directamente de los termogramas. La ecuación de la curva se basa en una integración de áreas definidas de forma similar a rectángulos, cuya área corresponde a base x altura.

El cálculo del área corresponde únicamente a la parte de los ppm (que representan las "y") y la base (representada por la ΔT , siendo en eje de las "x"). Los demás términos son factores que hacen la ecuación consistente en unidades.

La muestra se calentó a una tasa predeterminada en una atmósfera oxidante (O₂). Los gases de emisión se detectaron con un analizador de CO₂, bajo un flujo de oxígeno en exceso y un catalizador de MnO₂ a 800 °C para asegurar la conversión completa a CO₂ de los hidrocarburos y los monóxidos de carbono emitidos. La cantidad de muestra con partículas es de 1 cm², que se cortó con un horadador de acero inoxidable especialmente diseñado para dicho fin, tomando la muestra con pinzas y guantes para no contaminarla.

Los picos principales de los termogramas corresponden a la volatilización y a la oxidación de compuestos según su peso molecular o presión de vapor. En términos generales, la mayoría de los termogramas presentaron tres tipos característicos de picos. El primero corresponde al carbono tipo 1 (COrg1) que involucra compuestos orgánicos que se volatilizan y oxidan a temperaturas inferiores a los 250 °C, con pesos moleculares bajos y unas presiones de vapor altas, como hidrocarburos alifáticos o con enlaces sencillos y dobles de carbono—carbono. La descomposición térmica de los compuestos intermedios, o carbono tipo 2 (COrg2), ocurre entre 250 y 450 °C. Estos tienen peso molecular mayor y presión de vapor más baja que los anteriores, algunos





ejemplos son hidrocarburos con varios anillos aromáticos o arreglos moleculares que proporcionan estabilidad térmica a la molécula. El carbono tipo 3 (CE) tiene una temperatura de descomposición superior a los 450 °C. Estos compuestos generalmente se forman por arreglos complejos de carbono y tienen la característica de ser la parte negra de la partícula o matriz de carbono (Penner y Novakov 1996). La temperatura de oxidación es determinante para conocer la procedencia del CO₂. Los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles tienen una temperatura de oxidación inferior a los 400 °C, mientras que el CE se oxida a temperaturas más altas. La volatilidad de los compuestos orgánicos depende de su presión de vapor; de esta forma, podemos clasificarlos como volátiles con presiones de vapor P^{sat} >10⁻¹ mm Hg (25 °C), como semivolatiles entre 10⁻¹ y 10⁻⁷ mmHg (25 °C) y como no volátiles cuando sus presiones de vapor son <10⁻⁷ mmHg (25 °C).

El AEG (**Figura 7**) tiene un horno de calentamiento y otro donde se lleva cabo la catálisis, ambos con temperatura controlada comunicados por un tubo de cuarzo y conectados mediante una manguera de teflón a un analizador de CO₂, marca LICOR modelo LI.6252, el cual determina la concentración de gas que emana de la muestra. Los tres accesorios envían sus lecturas de temperatura y concentración a una computadora que tiene una tarjeta de adquisición de datos y registra las lecturas en archivos de texto.

Un tanque de O₂, alimenta con un flujo de 200 mL min⁻¹ el tubo de cuarzo con la muestra al interior del horno de calentamiento. El horno tiene una resistencia eléctrica que calienta a tasa constante. Los gases que se desprenden de la muestra se arrastran al horno catalítico, que contiene un lecho de MnO₂ y mantiene una temperatura constante de 800 °C, lo que garantiza la conversión completa de compuestos de carbono a CO₂ (**Figura 8**).





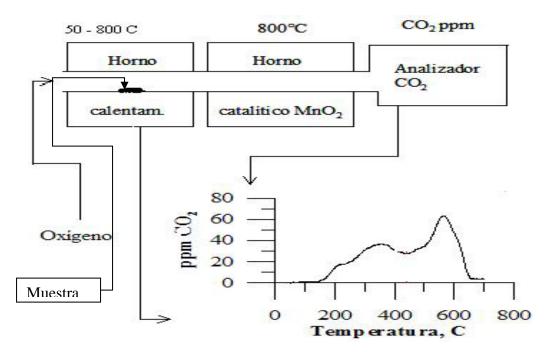


Figura 7. Diagrama de operación del EGA

Pese a la simplicidad de uso del AEG, existen muchos factores y condiciones de operación que pueden alterar los resultados del equipo y también los termogramas. Por ejemplo, la señal generada puede depender de la velocidad de reacción o de la tasa de cambio de la propiedad medida. Del mismo modo, la transferencia de calor por conducción, convección o radiación en torno al equipo y su interacción con los alrededores también afectara el comportamiento de la muestra (Peralta 2007).

El tamaño de las partículas puede cambiar la forma de la curva termográfica, especialmente cuando se involucran reacciones en superficie. Además, la cantidad de material en la muestra puede desviar los resultados del comportamiento normal. Si se emplea una cantidad muy pequeña, la señal de respuesta se reduce y en ciertos casos, como con el material cristalizado, cada partícula reaccionará en tiempos distintos produciendo varios espectros. Por otro lado, las muestras más grandes producen una respuesta mayor, pero si ocurren muchos cambios al interior del material quizá no puedan observarse completamente. De modo que la comparación de termogramas sólo se realiza entre muestras con masas comparables por la calibración del equipo y que se





encuentran dentro del límite de cuantificación y el valor máximo dentro de la respuesta lineal del AEG (Haines 1995).

El AEG opera con distintas tasas de calentamiento (dT/dt), comprendidas entre 10 y 50 0 C min⁻¹ (Peralta 2007). Puesto que la transferencia de calor o de cambios físicos de muchas reacciones es finita, la muestra reacciona de manera distinta a las tasas de cambio de temperatura. La transferencia de calor entre la fuente, como el horno, y las distintas partes de la muestra no es instantánea, ya que depende de la conducción, de la convección y de la radiación que ocurren al interior del equipo. Existe un rezago térmico o "termal lag" entre las diferentes partes de este, mientras más elevada sea la tasa de calentamiento, más grande será el rezago térmico. Un calentamiento rápido provoca que parte de la muestra se licue antes de descomponerse, mientras que con un calentamiento lento, las reacciones tendrán lugar por debajo de la temperatura de fusión. La resolución de los cambios que ocurren a temperaturas cercanas entre sí, es probable que sea mejor en tasas de calentamiento lentas que en rápidas (Haines 1995). El AEG presenta un rezago térmico de 2 0 C, para una tasa de calentamiento de 35 (0 C min⁻¹) (Peralta 2007).

2.3 Materia orgánica extraída (MOE)

Con el objeto de comparar la cantidad de carbono orgánico determinado por el AEG con un método validado, se determinó la MOE que contiene el carbono orgánico medido por el AEG. Su determinación se basa en la extracción con disolventes orgánicos como lo han descrito extensamente Amador-Muñoz (2003) y Villalobos-Pietrini *et al.* (2006).

Brevemente, una porción del filtro con las PM_{10} se extrajo dos veces en un baño de ultrasonido a temperatura ambiente durante 30 min cada una, empleando cloruro de metileno grado HPLC como el disolvente de extracción. Los extractos se redujeron en un rotaevaporador (Buchi), se filtraron a través de una membrana de teflón de 25 mm





de diámetro y 0.22 µm de poro. Posteriormente se aforó a 1 mL empleando viales certificados (Brand). Se tomó una alícuota de 200 µL que se colocó en un vial previamente tarado en una balanza Sartorius (calibrada por el departamento de Metrología de la Facultad de Química, UNAM), se redujo hasta sequedad con nitrógeno gaseoso (Infra) y se volvió a pesar. La diferencia corregida al aforo representó la masa total. Considerando la pérdida de secado (4.88%) (Amador-Muñoz 2003) y el porcentaje de recuperación (88%) (SRM 1649, Amador-Muñoz 2003), se obtuvo la masa total de MOE en el filtro y con el volumen del aire filtrado, se calculó la concentración de la MOE en el aire en µg m⁻³. Una vez determinada la MOE y considerando el factor de corrección de 1.4 sobre el carbono orgánico determinado termo-ópticamente para calcular el contenido de materia orgánica total en los aerosoles, se llevaron a cabo las comparaciones y las correlaciones descritas en la sección de resultados.

2.4 Análisis estadístico

Se empleó el paquete "stat soft" version 6.0 para realizar los análisis descriptivos y estadísticos de las variables medidas. La distribución de las variables se evaluó con Shapiro-Wilk, las pendientes e interceptos tambien fueron evaluadas para mostrar tendencia mediante el análisis de regresión univariada. La prueba de Mann-Whitney se usó para comparar las medianas y el coeficiente de correlación por rangos ordenados de Spearman se utilizó para obtener las correlaciones entre las variables ya que es una prueba libre de distribución.

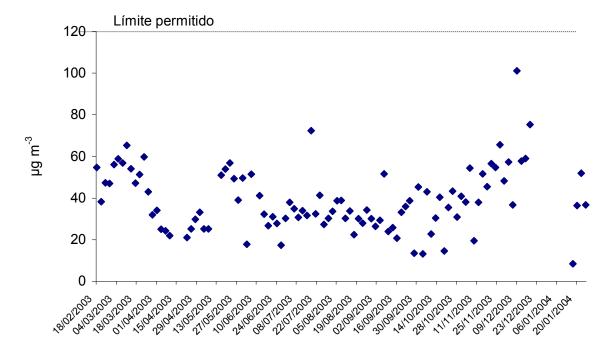




3. Discusión de resultados

3.1PM₁₀

Se llevaron acabo 102 muestreos de febrero 2003 a enero 2004. La concentración de PM_{10} en todo el año no rebasó la norma mexicana (NOM-025-SSA-1993) establecida en 120 μg m⁻³ (**Figura 8**) para 24 h. La distribución anual de las PM_{10} fue no normal (p=0.002) (**Figura 9a**) sugiriendo un tratamiento de los datos no paramétrico. La zona suroeste de la Ciudad de México se ha caracterizado por presentar bajas concentraciones de PM_{10} respecto al resto de la Ciudad de México, pero con las más altas concentraciones de ozono (SMA 2008).



Fecha de muestreo

Figura 8. Serie de tiempo de las PM_{10} en el suroeste de la Ciudad de México durante febrero-2003 a enero-2004. Límite permitido en 24 h, establecido en 120 μ g m⁻³, de acuerdo con la NOM-025-SSA-1993.







La concentración promedio anual fue $39.7 \pm 15.8 \ \mu g \ m^{-3}$, y su mediana de $36.7 \ \mu g \ m^{-3}$ con percentiles 10 y 90 de 22.4 y 57.8 $\mu g \ m^{-3}$, respectivamente.

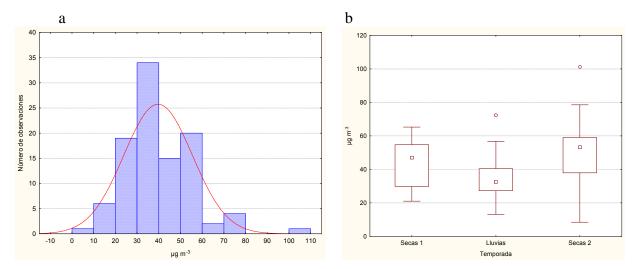
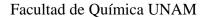


Figura 9. a. Distribución de PM₁₀ (Shapiro Wilk, p=0.002), **b.** Medianas de la concentración de PM₁₀ en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), lluvias (mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75%, barras – percentiles 10 y 90, círculos – "outliers".

La **figura 9b** muestra el comportamiento temporal de las PM₁₀ como función de la época del año, donde en la primer temporada de secas (febrero-abril 2003) se registró una concentración al 50 percentil (percentiles 10 y 90) de 47.0 μg m⁻³ (24.3 y 58.8 μg m⁻³), en la de lluvias (mayo-octubre 2003) de 32.5 μg m⁻³ (20.7 y 51.1 μg m⁻³) y en la segunda temporada de secas (noviembre 2003-enero 2004) de 53.2 (36.4 y 75.3 μg m⁻³). Las medianas entre las temporadas de lluvias y las dos temporadas de secas fueron significativamente diferentes (p<0.03). Las medianas entre secas 1 y secas 2 no fueron diferentes (p=0.10). El comportamiento estacional de las PM₁₀ es consistente con estudios realizados anteriormente en la misma zona (Bravo-Cabrera *et al.* 2006, Villalobos-Pietrini *et al.* 2006). Estas concentraciones fueron inferiores a las halladas por Villalobos-Pietrini *et al.* (2006) durante 1998, debido a que en esa época se suscitaron incendios en la vegetación en la misma zona de estudio que la del presente trabajo.

Con el objeto de evitar sesgo en el análisis de correlación, los datos fueron desestacionalizados al restar la concentración diaria al promedio mensual







correspondiente (Amador Muñoz *et al.* 2011). La ecuación de la regresión (PM_{10} desest = -2.12+5.6x10⁻⁵*x) calculada al graficar la fecha juliana vs. los residuales durante el periodo de estudio, no mostró pendiente significativamente diferente de cero (p=0.672), lo que indica que durante este estudio las PM_{10} no presentaron tendencias positiva ni negativa.

3.2 **MOE**

En el caso de la MOE existe también un comportamiento temporal como función de la época del año (**Figura 10**). No existe norma con la cual se comparen las concentraciones halladas. La distribución anual fue no normal (p=0.004) (**Figura 11a**), sugiriendo un tratamiento de los datos no paramétrico.

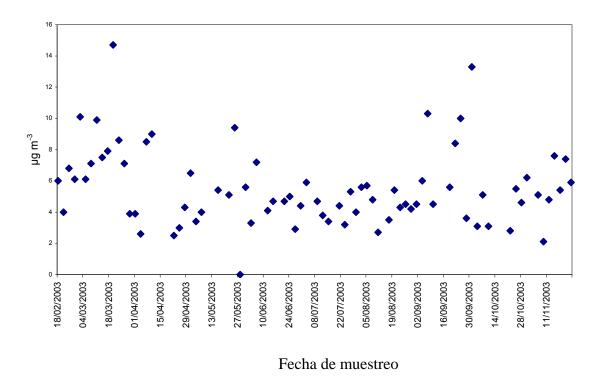


Figura 10. Serie de tiempo de la concentración de la masa de la MOE en el suroeste de la Ciudad de México durante febrero 2003 a enero 2004.







La concentración promedio anual fue $5.7 \pm 2.4 \, \mu g \, m^{-3} \, y$ la mediana anual de $5.3 \, \mu g \, m^{-3}$ con percentiles 10 y 90 igual a 3.0 y 8.8 $\mu g \, m^{-3}$ respectivamente. La MOE también presentó un comportamiento temporal a través del año. Durante secas 1 se registró una concentración al 50 percentil (percentiles 10 y 90) de 6.8 $\mu g \, m^{-3}$ (3.0 y 9.8 $\mu g \, m^{-3}$), en lluvias de 4.6 $\mu g \, m^{-3}$ (3.1 y 8.3 $\mu g \, m^{-3}$) y en secas 2 de 6.8 $\mu g \, m^{-3}$ (2.1 y 8.2 $\mu g \, m^{-3}$).

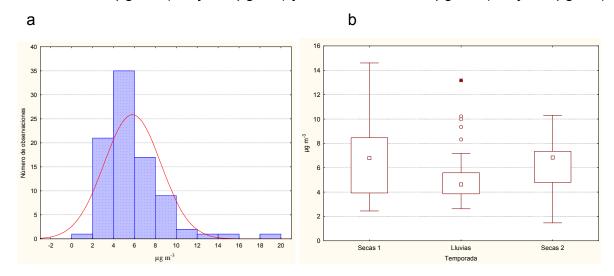


Figura 11 a. Distribución de la MOE (Shapiro Wilk, p<0.001), **b.** Medianas de la concentración de la MOE en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), lluvias (mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75%, barras – percentiles 10 y 90, círculos – "outliers".

La ecuación de la regresión (MOE des = 1.7594-4.6502E-5*x) calculada como se explicó anteriormente para PM₁₀ no mostró cambio en la pendiente (p=0.735). Al igual que las PM10, la MOE no presentó tendencia positiva ni negativa. Las medianas entre secas 1 y lluvias no fueron significativamente diferentes (p=0.83) como se aprecia claramente en la **gráfica 11b**. Por otra parte la concentración en secas 1 y lluvias con respecto a secas 2 fue menor (p<0.05). El comportamiento estacional que difiere al observado por las PM₁₀ sugiere probablemente diferentes fuentes de emisión ya que mientras las PM₁₀ contienen material geológico, la MOE contiene productos de la combustión que incrementan en la temperatura más fría (nov-ene), debido al mayor número de inversiones térmicas y estabilidad atmosférica presentes en esta época (SMA 2006).





3.3 MOE/PM10

La **figura 12** muestra el comportamiento estacional de la relación que hay entre la MOE y las PM_{10} .

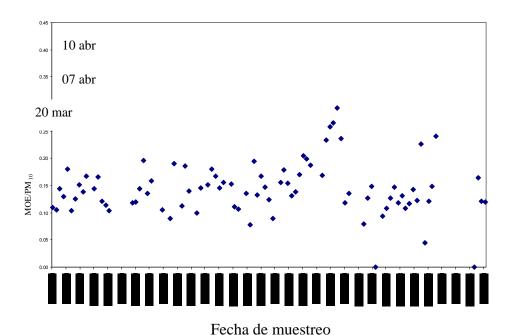


Figura 12. Comportamiento temporal de la contribución de la MOE a las PM₁₀ en el suroeste de la Ciudad de México durante 2003.

El promedio anual y su desviación estándar del porcentaje de MOE presente en PM_{10} (MOE/ PM_{10}) fue 15.0 ± 5.7 %, mientras que su mediana fue 14.0 % con percentiles 10 y 90 en 10.1 % y 21.4 %, respectivamente. La distribución de sus valores fue no normal (**Figura 13a**) (p=0.0008). Similar a PM_{10} y MOE la relación MOE/ PM_{10} siguió un comportamiento temporal con una contribución al 50 percentil (percentil 10 y 90) de 13.7 % (10.4 y 28.5 %) en secas 1, de 14.9 % (10 y 23.2 %) en lluvias y de 12 % (8.8 y 16.3 %) en secas 2 (**Figura 13 b**).





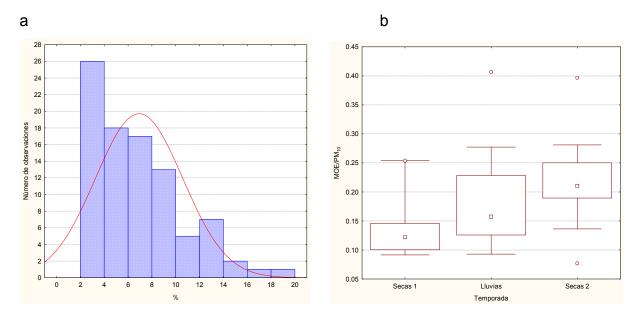
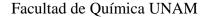


Figura 13a. Distribución de MOE/PM₁₀ (Shapiro Wilk, p<0.001), **b.** Medianas de la concentración de MOE/PM₁₀ en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), lluvias (mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75%, barras – percentiles 10 y 90, círculos – "outliers".

La ecuación de la regresión (MOE/PM₁₀ des = 2.9626-7.4348E-5*x) calculada como se explicó anteriormente para MOE/PM10 durante 2003, mostró que la pendiente fue significativamente diferente de cero (p=0.0005) y en sentido ascendente, lo que sugirió un incremento del contenido del material orgánico durante el periodo de estudio del 14.6 %.

Las medianas entre las temporadas de secas 1 y lluvias y secas 1 y secas 2 no fueron significativamente diferentes p>0.05, mientras que las medianas entre las temporadas de secas 2 y lluvias si lo fueron (p=0.005), indicando mayor cantidad de compuestos orgánicos durante la época invernal, probablemente de origen primario cuya concentración aumentó dada la estabilidad atmosférica y las bajas temperaturas presentes durante este período (SMA 2006).



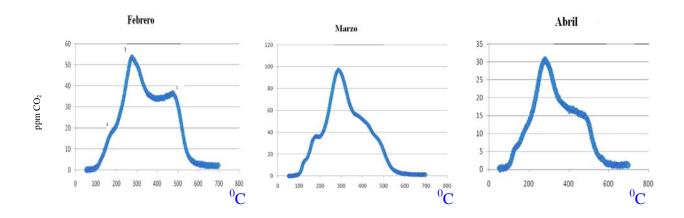




3.4 CARBONO

Se ha observado que la concentración promedio de carbono elemental varía entre 200 y 800 ng m⁻³ en las zonas rurales del hemisferio norte y decrece a niveles de 5–20 ng m⁻³ sobre los océanos (Pender 1993). La quema de combustibles es la principal responsable de la producción del carbono en las aeropartículas, se asume que dos procesos básicos de generación contribuyen con la mayor cantidad de aeropartículas de carbono: la producción primaria por emisiones atmosféricas directas de procesos de combustión y emisiones evaporativas, y la producción secundaria, por conversión oxidativa de gases orgánicos emitidos por vegetación o plumas de combustión y su posterior correlación (Harrison 1998).

La **figura 14** ilustra los termogramas de una muestra mensual tomada como ejemplo. En general se observaron tres modas (picos) correspondientes al COrg1 (< 200 °C), COrg2 (≈300 °C) y al CE (≈500 °C), siendo el COrg2 el de mayor abundancia en todos los meses y por lo tanto mayor concentración de compuestos orgánicos semivolátiles en la zona de estudio.







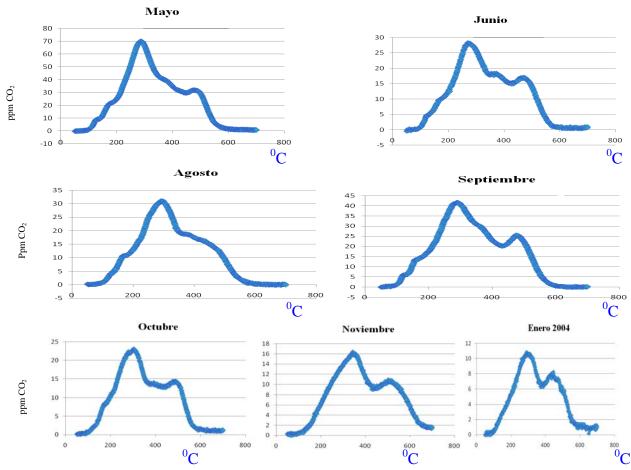
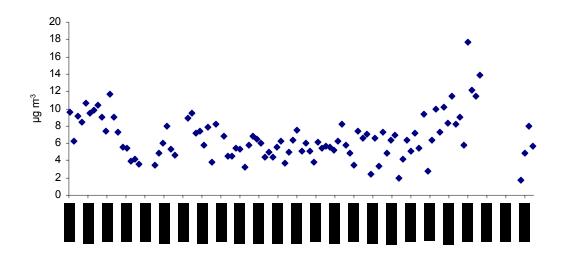


Figura 14. Termogramas del carbón en las PM_{10} colectadas en el suroeste de la Ciudad de México durante enero a diciembre 2003 y enero 2004, **a)** COrg 1, **b)** COrg 2 y **c)** CE.

La suma de los carbonos orgánicos y el elemental formó el carbono total. La **figura 15** ilustra el comportamiento temporal del carbono total con valores que oscilaron entre 1.8 y 18.0 μ g m⁻³ siendo la concentración promedio anual de 7.4 \pm 6.1 y su mediana (percentiles 10 y 90) de 6.2 μ g m⁻³ (3.8 y 10.2 μ g m⁻³).







Fecha de muestreo

Figura 15. Comportamiento temporal de la concentración de carbono total en el suroeste de la Ciudad de México durante enero a diciembre 2003 y enero 2004.

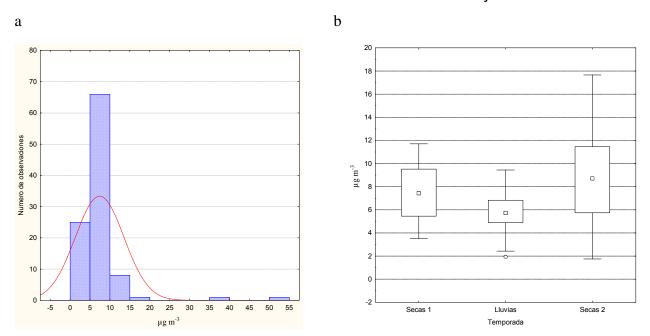
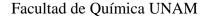


Figura 16. **a.** Distribución de CT (Shapiro Wilk, p=0.001), **b.** Medianas de la concentración de CT en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), lluvias (mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75%, barras – percentiles 10 y 90, círculos – "outliers".



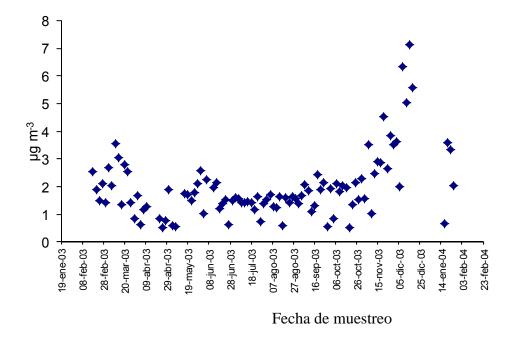




La distribución del CT fue no normal (p=0.002) (**Figura 16a**) y presentó comportamiento temporal como lo ilustra la **Figura 16b**, donde en la primer temporada de secas se registró una concentración al 50 percentil (percentiles 10 y 90) de 7.4 μg m⁻³ (3.9 y 10.4 μg m⁻³), en la de lluvias de 5.7 μg m⁻³ (3.6 y 7.8 μg m⁻³) y en la segunda temporada de secas de 8.7 μg m⁻³ (4.9 y 17.6 μg m⁻³). Las concentraciones de CT entre las temporadas de secas 1 y la de lluvias fueron significativamente diferentes (p<0.05), al igual que entre las temporadas de lluvias y la de secas 2 (p<0.05) siendo mayor en secas. Las medianas entre las temporadas de secas no fueron diferentes (p=0.19). Al igual que las PM10 y la MOE, el CT no presentó tendencia positiva ni negativa durante este período de estudio.

3.5 CARBONO ELEMENTAL

La **figura 17** ilustra el comportamiento temporal del carbono elemental (CE) con valores que oscilan entre 0.5 y 7.3 µg m⁻³ siendo la concentración promedio anual de 1.9 ± 1.25 µg m⁻³ y su mediana anual de 1.6 µg m⁻³ con percentiles 10 y 90 en 0.7 y 3.5 µg m⁻³, respectivamente.



62







Figura 17. Comportamiento temporal de la concentración de CE en el suroeste de la Ciudad de México durante 2003.

Similarmente a PM₁₀ y a MOE, la distribución del CE fue no normal (p<0.001) (**Figura 18a**). Nuevamente se presentó comportamiento temporal del CE como función de la época del año, donde en la primera temporada de secas se registró concentración al 50 percentil (percentiles 10 y 90) de 1.5 μg m⁻³ (0.7 y 2.8 μg m⁻³), en lluvias de 1.6 μg m⁻³ (0.6 y 2.1 μg m⁻³) y en la segunda de secas de 3.5 μg m⁻³ (1.5 y 7.1 μg m⁻³). Las concentraciones de CE entre las temporadas de secas 1 y la de lluvias no fueron significativamente diferentes (p>0.05), sin embargo, lo fueron entre las temporadas de lluvias y la de secas 2 (p < 0.001), siendo mayores en esta última (**Figura 18b**). A diferencia de PM₁₀, las medianas entre las temporadas de secas fueron diferentes (p=0.001), con un comportamiento temporal similar a la MOE. El incremento en secas 2 probablemente siga siendo explicado por las inversiones térmicas y la estabilidad atmosférica que se presenta en este periodo. Similares observaciones fueron halladas por Guzmán-Torres *et al.* (2009) y Amador-Muñoz *et al.* (2010, 2011) para la ZMVM.

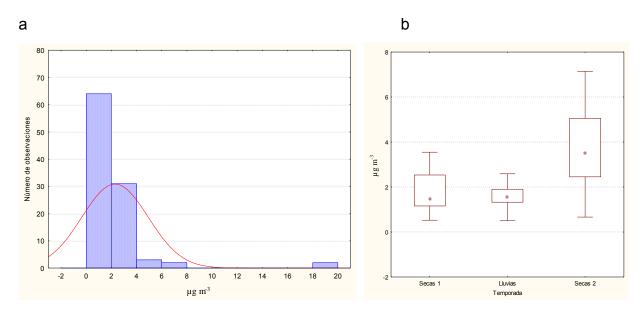


Figura 18. a. Distribución de CE (Shapiro Wilk, p<0.001), b. Medianas de la concentración de CE en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), de lluvias







(mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75%, barras – 10 y 90 percentil, círculos – "outliers".

La ecuación de la regresión (CE desest = -2.8841+8.0E5*x) no mostró que la pendiente fuese significativamente diferente de cero (p=0.9241), lo que indica que durante este estudio el CE no presentó tendencia. La proporción de CE respecto a las PM_{10} mostró una mediana anual (10 y 90 percentiles) de 4.8 % (2.0 y 12.1 %).

3.6 CARBONO ORGANICO 1 (COrg 1)

La **figura 19** ilustra el comportamiento temporal del carbono orgánico1 (COrg1) con valores que oscilan entre 0.1 y 2.0 μ g m⁻³ siendo la concentración promedio anual de 0.8 \pm 0.4 μ g m⁻³ y su mediana anual (percentiles 10 y 90) de 0.8 μ g m⁻³ (0.4 y 1.3 μ g m⁻³).

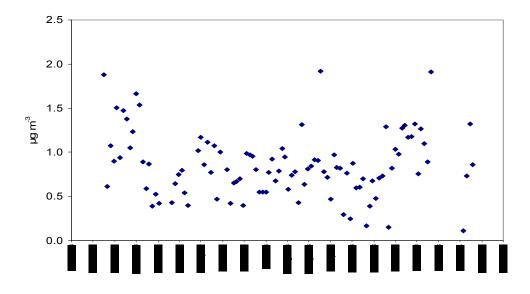


Figura 19. Comportamiento temporal de la concentración de COrg1 en el suroeste de la Ciudad de México durante 2003.

Fecha de muestreo

Al igual que el CE, la distribución del COrg1 fue no normal (p<0.001) (**Figura 20a**). Hay un comportamiento temporal del COrg1 como función de la época del año, donde en la





primer temporada de secas se registró una mediana (percentiles 10 y 90) de 0.9 μg m⁻³ (0.4 y 1.5 μg m⁻³), en lluvias de 0.8 μg m⁻³ (0.4 y 1.0 μg m⁻³) y en la segunda temporada de secas de 1.1 (0.7 y 1.9 μg m⁻³). Al igual que el CE, el COrg1 (COrg1 desest = 3.989-0.0001*x) tampoco mostró que la pendiente fuese significativamente diferente de cero (p=0.9971), es decir, sin tendencia anual. Las medianas entre secas 1 y 2 vs. lluvias fueron significativamente diferentes (p≤0.05) no así entre ambas temporadas de secas (p=0.4) sugiriendo estacionalidad de esta variable (**Figura 20b**), con mayores concentraciones en las temporadas de secas. La proporción de COrg1 respecto a las PM₁₀ mostró una mediana anual (10 y 90 percentiles) de 2.2 % (0.76 y 4.4%).

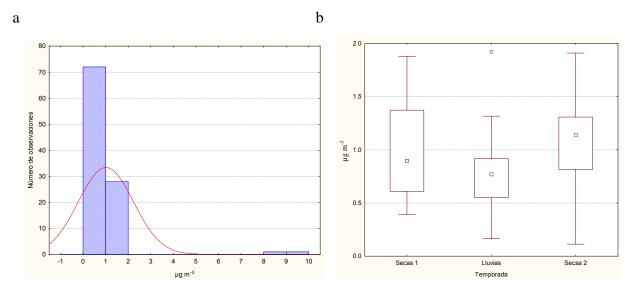


Figura 20 a. Distribución de COrg1 (Shapiro Wilk, p=0.012), **b.** Medianas de la concentración de COrg1 en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), de lluvias (mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75%, barras – percentiles 10 y 90, círculos – "outliers".





3.7 CARBONO ORGANICO 2 (COrg 2)

La **figura 21** ilustra el comportamiento temporal del carbono orgánico 2 con valores que oscilaron entre 0.5 y 10 μ g m⁻³ siendo la concentración promedio anual de 3.8 \pm 1.5 μ g m⁻³ y su mediana anual (percentiles 10 y 90) de 3.7 μ g m⁻³ (2.2 y 6.0 μ g m⁻³). La distribución anual del COrg2 fue no normal (p=0.002) (**Figura 22a**).

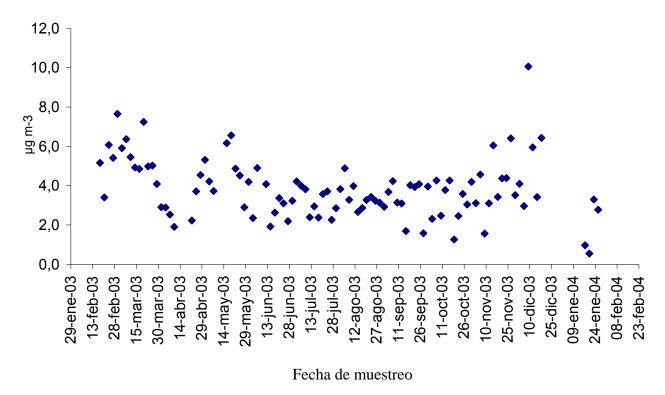
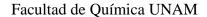


Figura 21. Comportamiento temporal de la concentración de COrg2 en el suroeste de la Ciudad

de México durante 2003.

La primer temporada de secas registró una concentración al 50 percentil (10 y 90 percentil) de $5.0 \ \mu g \ m^{-3}$ ($2.5-6.4 \ \mu g \ m^{-3}$), en la de lluvias (mayo-octubre 2003) fue $3.4 \ \mu g$







 m^{-3} (2.2-5.0 μg m^{-3}) y en la segunda temporada de secas (noviembre 2003-enero 2004) fue 3.8 (1.5-10.0 μg m^{-3}).

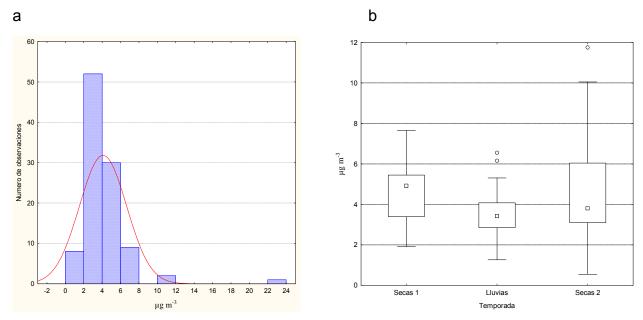


Figura 22 a. Distribución de COrg2 (Shapiro Wilk, p<0.001), **b.** Medianas de la concentración de COrg2 en las épocas de secas 1 (febrero-abril-03), de lluvias (mayo-octubre-03) y secas 2 (noviembre-03-enero-04), cuadrados internos – medianas, cajas – 25-75 %, barras –percentiles 10 y 90, círculos – "outliers".

A diferencia del CE y el COrg1, esta variable presentó tendencia negativa (COrg2 desest = 9.4429-0.0002*x) (pendiente, p=0.0125), con una disminución de 1.46 μg m⁻³ en el período de estudio. La comparación de medianas entre las temporadas de secas 1 y lluvias (p=0.02) sugirió diferencias significativas, con mayor concentración del COrg2 en la primer temporada no obstante, entre secas 1 y secas 2, y entre lluvias y secas 2 las medianas no fueron diferentes (p=0.27) (**Figura 22b**). La proporción de COrg2 respecto a las PM₁₀ mostró una mediana anual (10 y 90 percentiles) de 10.1 % (1.5 y 17.6 %).

Como se aprecia, los comportamientos estacionales del carbono elemental y de los carbonos orgánicos 1 y 2, fueron diferentes. Mientras que las mayores concentraciones de COrg1 y CE se observaron en la temporada de secas 2, la del COrg2 se presentó en





secas 1. Esta diferencia puede deberse al origen o formación de ambos tipos de carbonos. El CE y el COrg1 han sido considerados principalmente de origen primario (Chow et al. 1998), emitidos por las fuentes primarias de combustión incompleta y evaporativas (Carvalho et al. 2004), cuya concentración en la temporada de lluvias disminuye por la depuración húmeda. Por otra parte, el COrg2 puede contener mayor número o cantidad de especies secundarias (Hitzenberger et al. 2001, Cabada et al. 2004) formadas preferentemente en la temporada de secas 1, donde la foto-oxidación se favorece porque en los meses de esta temporada ocurre la mayor intensidad solar (Cabada et al. 2004), mientras que en los meses invernales ocurre la menor, generando la tendencia negativa observada en el período secas 1-lluvias-secas 2. Sin embargo, debe considerar que dicha tendencia probablemente no ocurra en series anuales de observación. Castro et al. (1999) señalaron que en verano existe una formación creciente de carbono orgánico secundario porque se favorece la conversión gas a partícula de los compuestos orgánicos volátiles como producto de la actividad fotoquímica. Además, la generación del carbono orgánico secundario también se favorece en zonas rurales o lugares remotos donde su formación se lleva a cabo durante su transporte (Amador-Muñoz et al. 2011).

3.8 Correlación

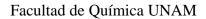
3.8.1 Asociación entre PM10, carbono, MOE y contaminantes criterio

La **tabla VII**, muestra las correlaciones entre PM₁₀, MOE y los tres tipos de carbono desestacionalizados.

Tabla VII. Correlaciones por rangos ordenados de Spearman entre variables desestacionalizadas. Todas fueron significativas a p<0.05.

	PM ₁₀	MOE	CT	CE	COrg1	COrg2
PM_{10}	1.00					



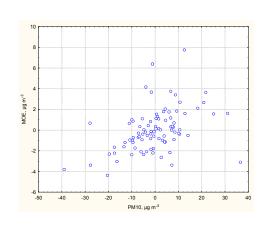




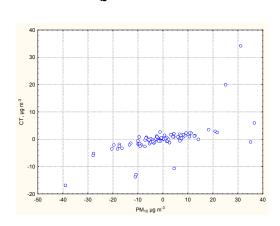
MOE	0.47	1.00				
CT	0.78	0.50	1.00			
CE	0.69	0.44	0.75	1.00		
COrg1	0.70	0.47	0.84	0.62	1.00	
COrg2	0.68	0.39	0.93	0.52	0.73	1.00
Corg1+2	0.72	0.43	0.96	0.57	0.82	0.99

Las **figuras 23 a 28** ilustran un ejemplo de las gráficas de correlación entre las diferentes variables determinadas.

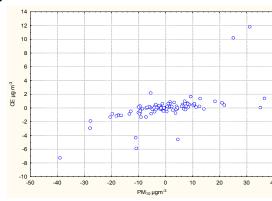
а



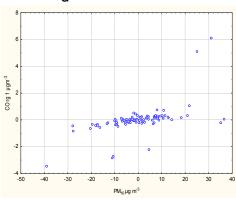
b



С

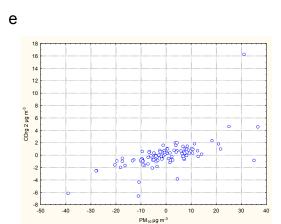


d





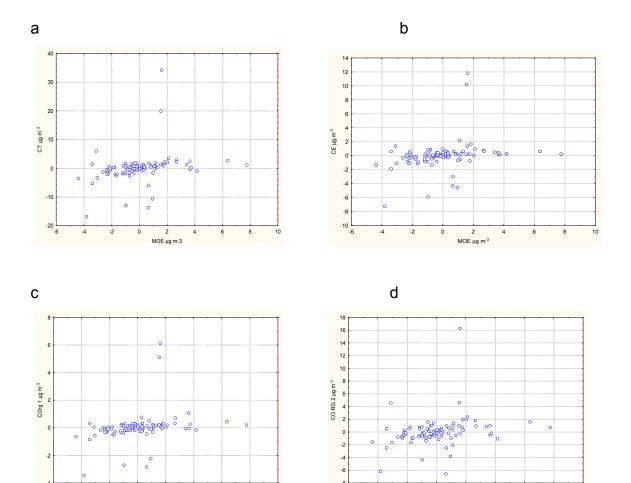




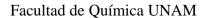
MOE μg m⁻³

Figura 23. Correlaciones entre PM_{10} vs a. MOE, b. CT, c. CE, d. COrg1 y e. Corg2, durante

febrero 2003-enero 2004, en el suroeste de la Ciudad de México.



MOE $\mu g \ m^{-3}$







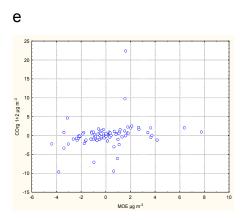


Figura 24. Correlaciones entre MOE vs a. CT, b. CE, c. COrg1, d. Corg 2 y e. COrg 1+2 durante febrero 2003-enero 2004 en el suroeste de la Ciudad de México.

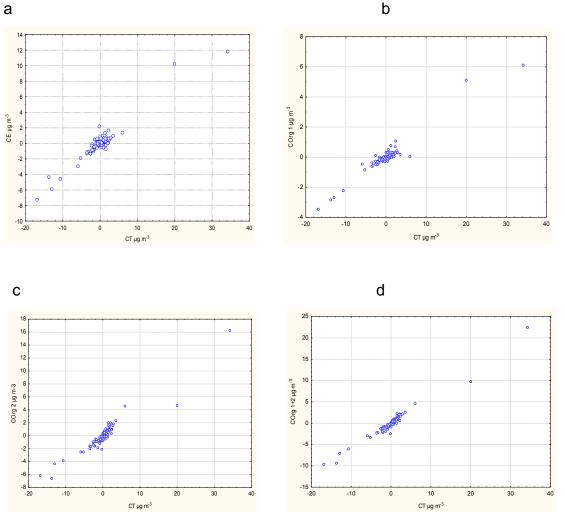


Figura 25. Correlaciones entre CT vs a. CE, b. COrg1, c. COrg 2 y d. COrg 1+2 durante febrero 2003-enero 2004 en el suroeste de la Ciudad de México.





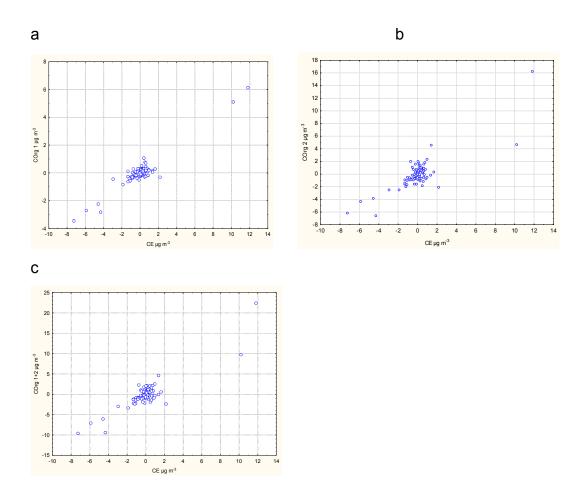


Figura 26. Correlaciones entre CE vs a. COrg1, b. COrg 2 y c. COrg 1+2 durante febrero 2003-enero 2004 en el suroeste de la Ciudad de México.

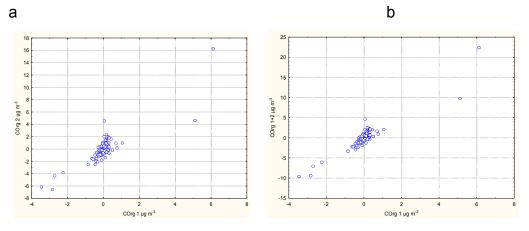


Figura 27. Correlaciones entre COrg1 vs a. Corg 2 y b. COrg 1+2 durante febrero 003-enero 2004 en el suroeste de la Ciudad de México.





а

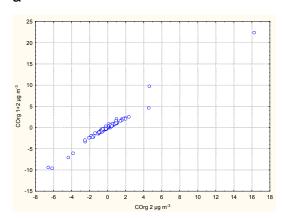


Figura 28. Correlación entre Corg 2 y a. COrg 1+2 durante 2003 en el suroeste de la Ciudad de México.

La asociación entre PM₁₀ y el carbono orgánico y entre MOE y el carbono orgánico fue diferente, indicando diferentes orígenes, aun cuando la MOE y los carbonos contribuyeron a la masa de las PM₁₀. La correlación entre MOE y PM₁₀ fue débil pero significativa, lo que sugiere que las fuentes que emiten estas dos variables son importantes, pero provienen de diferentes fuentes y/o se forman por distintos procesos. La correlación entre PM₁₀ vs. COrg1 y COrg2 fue significativa, fuerte y similar, lo que sugiere que las PM₁₀ estuvieron formadas por compuestos orgánicos tanto de origen primario como secundario. Esto concuerda con lo observado previamente por Amador-Muñoz et al. (2010) para la misma zona de estudio. Aparentemente, la mayor correlación entre MOE vs. COrg1, seguido de MOE vs. CE y MOE vs. COrg2, indicaría que la MOE contiene compuestos que provienen principalmente de fuentes primarias. La mayor correlación entre el carbono elemental y el orgánico 1 (<300 °C) (r=0.62) respecto a la observada con el carbono orgánico 2 (300-450 °C) (r=0.52), sugiere nuevamente que los primeros dos fueron producto de emisiones primarias, mientras que el COrg2 fue tanto de origen primario como de origen secundario principalmente. La tabla VIII muestra las correlaciones entre las variables de interés y los máximos diarios de los contaminantes criterio, desestacionalizados.





3.8.2 Asociación entre PM₁₀, carbono y MOE con los contaminantes criterio

Tabla VIII. Correlaciones entre PM₁₀, MOE y los Carbonos vs. Contaminantes criterio (n=102).

	PM ₁₀	MOE	CT	CE	COrg1	COrg2
СО	0.32	0.23	0.50	0.38	0.35	0.46
NO ₂	0.44	0.20	0.54	0.35	0.38	0.53
NO _X	0.29	0.29	0.46	0.36	0.27	0.44
O_3	0.42	0.31	0.42	0.27	0.30	0.40
SO ₂	0.23	0.05	-0.01	0.22	0.05	-0.13

Las correlaciones se llevaron a cabo empleando los máximos diarios desestacionalizados.

La mayor correlación de la MOE fue con el O₃ y con el NO₂, sugiriendo productos secundarios en su composición, aunque también con el CO hubo correlación, ésta fue menor, ya que el CO es producto de la combustión de gasolina (Fernández-Bremauntz y Ashmore 1995). Por otra parte, la MOE mostró nula o escasa contribución de compuestos de origen industrial indicado por la correlación no significativa con el SO₂. Las mayores correlaciones del NO₂ fueron con el CT y el COrg2, indicando productos secundarios en su composición. Similarmente que con la MOE, las emisiones industriales impactaron escasamente la correlación con todos los carbonos. Por último, el O₃ mostró la menor correlación con el CE y con el COrg 1, sugiriendo que su composición contiene poco compuestos oxidados. Aunque la mayor correlación del COrg2 fue con el NO₂, la segunda mayor fue con el CO, lo que sugiere mayor número de observaciones para corroboar su origen.

La **figura 29** ilustra un ejemplo de las correlaciones observadas en la **tabla VIII** tomando como ejemplo a las PM_{10} .





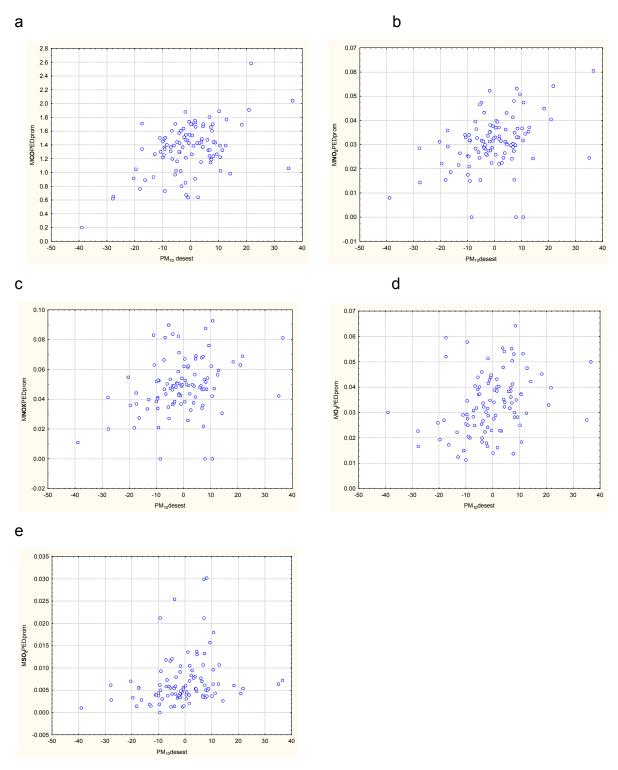
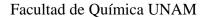


Figura 29. Correlaciones entre PM_{10} vs a. CO, b. NO_2 , c. NOx, d. O_3 y e. SO_2 , de febrero 2003 a enero 2004, en el suroeste de la Ciudad de México.







El origen de las variables también puede ser explicada haciendo uso de técnicas multivariadas. La **figura 30**, ilustra un análisis de "cluster" en donde se aprecian cuatro grupos. El primero formado por PM₁₀, CE, COrg1 (fuentes primarias) y COrg2 (fuentes primarias y secundarias), en otro, la agrupación de la MOE y del O₃ (formación secundaria), en otro el SO₂ (fuentes industriales) y en una cuarta agrupación el NO₂, el NOx y el CO (fuentes de combustión vehicular) (**Tabla IX**).

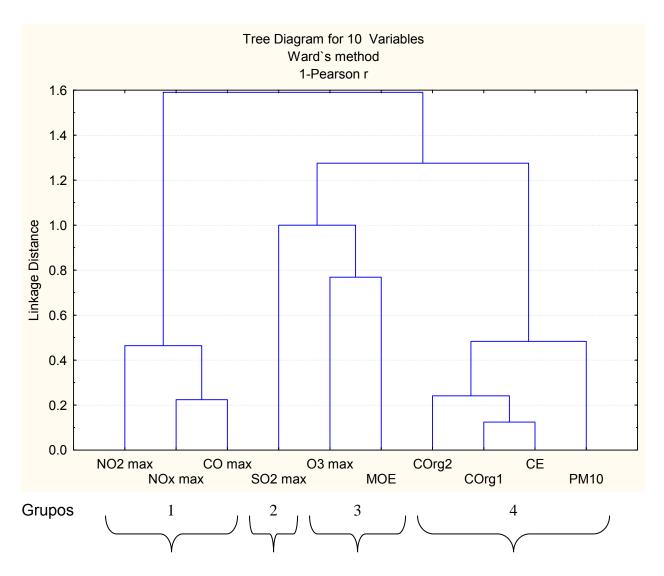


Figura 30. Dendograma de las PM10, MOE, carbono y contaminantes criterio, agrupadas en cuatro categorías descritas en la **tabla IX.**





Tabla IX. Fuentes probables de emisión y/o de formación sugeridas por el dendograma de la **figura 30**.

Grupo	Fuentes
1	Vehiculares (Diesel y gasolina)
2	Industriales
3	Formación secundaria
4	Emisión primaria y formación secundaria

Otro método multivariado empleado para asignar fuentes de origen y/o procesos de formación es el de componentes principales. La tabla X y la figura 31 muestran el análisis de factores empleando como método de extracción los componentes principales con rotación varimax. Este procedimiento coincide con lo encontrado en el dendograma, agrupando las variables en cuatro factores. Se emplearon los máximos diarios de los contaminantes criterio tomados de la estación de monitoreo el "Pedregal" de la Red Automática de Monitreo Atmosférico de GDF, para el cálculo. Los valores en negritas e itálicas mostraron cargas >0.5. El factor 1 explicó la mayor varianza explicada (42 %) seguido del factor 2 con 18 %. El primero agrupó a los marcadores de las fuentes primarias y secundarias, el segundo a las vehiculares, el tercero a las industriales y el cuarto factor a aquellas relacionadas con los procesos atmosféricos secundarios (Tabla XI).

Tabla X. Fuentes de emisión y/o de formación en función de las variables desestacionalizadas medidas. Eigenvalue>0.9 y rotación varimax.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
PM ₁₀	0.61	0.33	0.16	0.52
MOE	0.22	0.17	-0.35	0.65
CE	0.92	0.14	0.07	0.09
COrg1	0.96	0.02	-0.01	0.07
COrg2	0.88	0.21	-0.07	0.17
CO	0.10	0.86	-0.11	0.20
NO ₂	0.21	0.80	0.17	0.09
NOx	0.12	0.92	-0.08	0.04







O ₃	0.13	0.11	0.26	0.82
SO ₂	0.02	-0.04	0.92	0.09
Varianza explicada, %	42	18	12	9

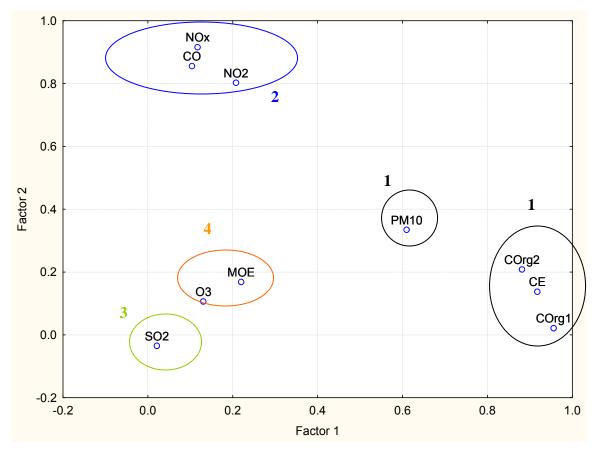


Figura 31. Análisis de factores entre PM_{10} , MOE, carbono y contaminantes criterio, eigenvalues >0.9 y rotación varimax.

Tabla XI. Fuentes probables de emisión y/o formación sugeridas por el dendograma de la figura 29.

Grupo	Fuentes
1	Fuentes primarias de combustión y de formación secundaria
2	Fuentes vehiculares
3	Fuentes industriales
4	Formación secundaria





Los resultados indican que la principal fuente de MOE y de PM₁₀ en el suroeste de la ciudad de México no fue la vehicular. Amador-Muñoz *et al.* (2010, 2011) señalaron la presencia de otras fuentes dentro y fuera del Área Metropolitana de la Ciudad de México como la quema de biomasa, los compuestos orgánicos biogénicos, la evaporación de disolventes y la formación de carbono secundario productos de la oxidación y la foto-oxidación atmosférica.

3.8.3. Asociación entre PM₁₀, carbono y MOE con los parámetros meteorológicos

La **tabla XII** ilustra las asociaciones entre las distintas variables evaluadas y los parámetros meteorológicos, mientras que la **figura 32** ilustra un ejemplo, tomando a las gráficas entre PM₁₀ y éstos.

Tabla XII. Correlaciones de las variables bajo estudio con los promedios diario de los parámetros meteorológicos. El cálculo se llevó a cabo empleando los valores estacionalizados.

	PM ₁₀	MOE	CE	COrg1	COrg2
RM, g Kg ⁻¹	-0.43	-0.24	-0.29	-0.25	-0.30
TMP, °C	-0.15	-0.12	-0.27	-0.12	0.18
UVA	0.17	0.14	-0.12	0.14	0.40
UVB	0.15	0.01	-0.21	0.06	0.31
VV, m s ⁻¹	-0.08	-0.17	-0.24	-0.29	-0.18





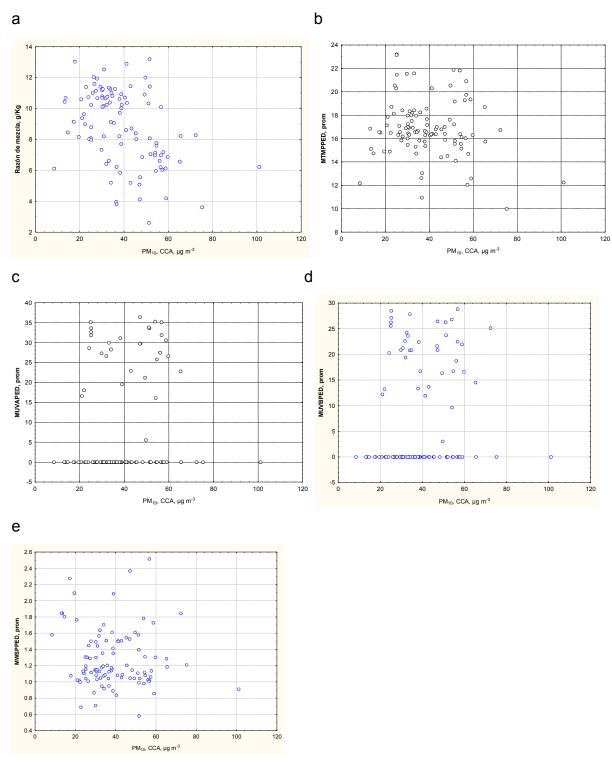


Figura 32. Correlaciones entre PM₁₀ vs a. Razón de mezcla, b. Temperatura, c. UVA, d. UVB y e. Velocidad del viento durante 2003 en el suroeste de la Ciudad de México.





El aumento del contenido de vapor de agua en la atmósfera produjo disminución en la concentración de los diferentes contaminantes, produciendo un efecto depurador de la atmósfera y por lo tanto correlaciones negativas. La temperatura no tuvo efecto significativo sobre los contaminantes, excepto sobre el CE. Los dos tipos de energía ultavioleta correlacionaron de manera positiva y significativa con el COrg2, lo que probablemente sugiere que su composición contenga compuestos foto-oxidados, ello deberá ser posteriormente analizado. En cuanto a la velocidad del viento, es bien conocido su efecto depurador de contaminantes de la atmósfera como se ha reportado previamente en otros estudios (Villalobos-Pietrini *et al.* 2006, Amador-Muñoz *et al.* 2010), lo que al igual que la humedad produjo correlaciones negativas y significativas para algunos de ellos.

3.9 Comparación con otros estudios

Para comparar el grado de contaminación por un determinado contaminantes es importante comparar las concentraciones con otras ciudades. Sin embargo, las comparaciones deben ser realizadas considerando las diferencias en las metodologías analíticas empleadas para la determinación, los períodos y épocas de muestreo y la región del estudio. La **tabla XIII** muestra la cantidad de los carbonos elemental y orgánico presentes en PM₁₀ en diferentes sitios alrededor del mundo.

Tabla XIII. Concentración en masa de CT, CE $\,$ y CO ($\mu g \,$ m $^{-3}$) en PM $_{10}$ en diferentes ciudades del mundo.

Localidad	CT	СО	CE	CO/CE	Referencia
Guangzhou, China	30.0	22.2	7.8	2.9	Cao et al., 2004
Beijing, China	29.5	21.2	7.3	3.0	Duan et al., 2005
Kaohsiung, Taiwan	20.6	14.5	6.1	2.4	Lin y Tai 2001*
Brisbane, Australia	21.0	11.0	10.0	1.1	Chan et al., 1997
Shenzhen, China	15.4	10.4	5.0	2.1	Cao et al., 2004
Hong Kong, China	13.6	8.9	4.7	1.9	Yu et al., 2004
Los Angeles, USA	11.7	7.5	4.2	1.8	Kim et al., 2000
Zhuhai, China	9.4	6.9	2.5	2.7	Cao et al., 2004





Viena, Austria	9.2	5.7	3.5	1.6	Puxbaum et al., 2004
		COrg1,0.9 ± 1.21		0.5	
México D.F.	7.4 ± 6.1	COrg2, 3.8 ± 2.5	2.0 ± 2.6	2.4	Este estudio
		COrg 1+2, 4.7 ± 3.6		2.9	
Streithofen, Austria	6.4	4.4	2.0	2.2	Puxbaum et al., 2004
Melpitz, Alemania	5.8	4.2	1.6	2.6	Carvalho et al. 2006
Helsinki, Finlandia	5.5	4.2	1.3	3.2	Viidanoja et al., 2004
Hyytiala, Finlandia	2.6	2.1	0.5	4.2	Carvalho et al. 2006

 Lin y Tai (2000) obtuvieron las mismas cantidades de carbono empleando dos técnicas distintas.

La concentración de CT en nuestro estudio fue mayor que en Helsinki (Finlandia) similar con Melpitz (Alemania), Hyytiala (Finlandia), Streithofen y Viena (Austria), Los Angeles (USA), Zhuhai (China) y menor a Hong Kong (China), Guangzhou (China), Shenzen (China), Zhuhai (China), Kaohsiung (Taiwan), Brisbane (Australia), y Beijing (China).

En el caso del COrg 1+2 fue mayor a Hyytiala (Finlandia), similar con Helsinki (Finlandia), Streithofen (Austria), Melpitz (Alemania) y menor que Hong Kong (China), Guangzhou (China), Shenzen (China), Zhuhai (China), Kaohsiung (Taiwan), Brisbane (Australia), Los Angeles (USA), Viena (Austria) y Beijing (China).

En el caso del CE fue mayor a Helsinki (Finlandia), Melpitz (Alemania) y Hyytiala (Finlandia), similar con Zhuhai (China) y Streithofen (Austria), y menor que en Hong Kong (China), Guangzhou (China), Shenzen (China), Kaohsiung (Taiwan), Brisbane (Australia), Los Angeles (USA), Viena (Austria) y Beijing (China).

3.9.1. Aproximación de la concentración de carbono en PM10 al 2011.

Si bien el presente estudio muestra las concentraciones de PM_{10} , de MOE y de los carbonos de febrero 2003 a enero 2004, la **figura 33** muestra que en el Área Metropolitana de la Ciudad de México la tendencia de las PM_{10} de 1989 a 2011 fue negativa, aunque a partir del 2007 ha incrementado alrededor de 10 μ g m⁻³. Considerando las correlaciones lineales positivas (R Spearman>0.65, p<0.01) de los carbonos orgánico y elemental, así como del carbono total con las





PM₁₀ (Tabla VII), se puede sugerir que su comportamiento también siguió la tendencia de las partículas al 2011. Sin embargo, aunque el origen de los distintos tipos de carbono fue similar al de las PM₁₀ como lo indicó el análisis de factores (figura 31), la contribución de éstos a la masa de las PM₁₀ probablemente haya incrementado dado que la combustión es una de sus principales fuentes de emisión en el Área Metropolitana de la Ciudad de México, donde los vehículos son la emisión principal y cuya flota vehicular ha incrementado significativamente en estos 10 años. RICARDO: NECESITAS PONER UNA CITA QUE ENCUENTRES EN INTERNET DONDE SE MUESTRE EL INCREMENTO DE LA FLOTA VEHICULAR Y SE DIGA EN CUANTO SE INCREMENTÓ.

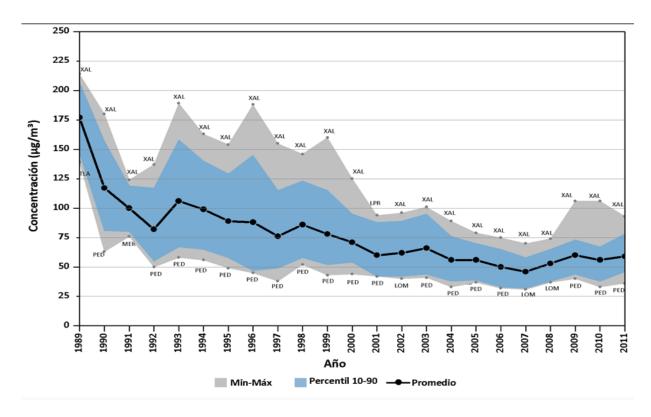
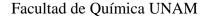


Figura 32. Tendencia de PM10 de 1989 a 2011 en el Area Metropolitana de la Ciudad de México. Fuente: ------







3.9.2 Vinculación de nuestro estudio con la sociedad

Es indudable que los seres humanos somos seres sociales. Todo ser social requiere de la ayuda del grupo para sobrevivir, sin él está destinado al empobrecimiento, a la carencia y quizá a una muerte prematura. El ingeniero químico debe tener el conocimiento teórico de un físicoquímico combinado con la actitud práctica de un mecánico (Valiente y Stivalet 1988). Es aquí donde la capacidad de este profesionista pone en relieve su talento en lo individual, su creatividad aplicada al detalle, de lo poco, de lo pequeño para lograr hacerlo grande, extenso en modo tal que el beneficio sea colectivo. La transformación no debe en ningún caso hacerse bajo el principio de la destrucción, siempre su cometido es aplicar el conocimiento científico al aprovechamiento de los recursos naturales en beneficio del hombre. No sólo tiene que conocer la ciencia sino al hombre, y debe comprender la influencia social y económica de su labor (Valiente y Stivalet 1988).

En el presente estudio, los beneficios aplicados al sector salud, para la prevención de enfermedades y tratamiento de las ya manifiestas, así como en las políticas públicas para ser contempladas dentro del gasto social gubernamental, ya que el saberse las condiciones ambientales y sus efectos, podrían tomarse rumbos pertinentes para evitar las consecuencias a las que conlleva la exposición al aire contaminado por parte de la población y evitar en lo posible las enfermedades propias a esta exposición constante en modo tal que el gasto público que se ve involucrado en salud pública sea mejor distribuido al no verse mermado por la presencia de enfermedades que a largo plazo serán motivo de atención por parte del sector salud.

El estudio de las partículas en el aire impacta el análisis ambiental, industrias que se interesen en la fabricación de automotores limpios en la combustión, al sector salud para no distraer esfuerzos ante la presencia de nuevas enfermedades que pueden ser prevenidas, al sector gubernamental en prestar atención a sus políticas para controlar, evitar y solucionar problemas a su alcance cuando, se sabe, se conoce y se controla un problema de interés social.





Como se puede observar un proyecto que puede nacer como un sueño individual, en el quehacer personal del ingeniero químico tiene una magnitud de repercusiones que quien no lo sabe cree que puede prescindir de esta presencia profesional en la vida cotidiana, sin embargo es inevitable reconocer que el trabajo del ingeniero químico es fundamental en la vida de la sociedad.

La aportación que este trabajo de investigación quiere dar, es ese comienzo por donde un hilo puede llegar a convertirse en un gran tejido intrincado que con orden se convertirá en un traje admirable, útil y servicial.

La NOM solo contempla la masa de las partículas y no su composición. El presente estudio contribuirá a que en próximas revisiones de la norma se contemple dicha composición.

4. Conclusiones

- El presente estudio representa el primer esfuerzo descriptivo-longitudinal-puntual llevado a cabo al suroeste de la Ciudad de México para la determinación de los carbonos elemental y orgánico y de la materia orgánica extraída de las PM₁₀, cuyos efectos de morbilidad y mortalidad se han mostrado. Aunque ninguno de los días de observación rebasó la norma de calidad de aire para PM₁₀, es importante resaltar que no sólo la masa afecta a la salud humana, sino que también su composición, que a su vez tiene efectos en el clima.
- Todas las variables evaluadas mostraron un comportamiento estacional, con mayores concentraciones en las temporadas de secas (febrero-junio 2003, secas 1) y (noviembre 2003-enero 2004) que en lluvias (mayo-octubre 2003), debido a la estabilidad atmosféricas, a las bajas temperaturas y al incremento en el número de inversiones térmicas.
- Se encontraron valores menores al 15% en masa tanto de la materia orgánica extraída como de los carbonos orgánicos con respecto a las PM10, lo que indica que alrededor del 85 % es material inorgánico.
- Los análisis de correlación indicaron asociaciones lineales positivas entre la mayoría de las variables medidas y entre éstas y los contaminantes criterio. Con ello se





propone una diferencia en composición entre los carbonos orgánicos 1 y 2, con especies primarias integrando al primero y secundarias al segundo.

- La asociación entre PM₁₀, MOE y los carbonos con la humedad específica y la velocidad del viento, mostraron en todos los casos correlaciones negativas significativas, lo que sugiere a éstos parámetros como depuradores de la atmósfera.
- Las concentraciones de carbono encontradas en el presente estudio fueron en general inferiores a las halladas en algunas ciudades de China pero mayores a las encontradas en Finlandia, Alemania y Austria.
- Se identificaron cuatro principales fuentes de emisión: primarias de combustión y de formación secundaria, vehiculares, industriales y de origen secundario.

5. Recomendaciones

Este tipo de estudios resalta la necesidad de estudiar la composición química de las partículas y no sólo normar su masa, que en muchos casos puede ser inocua.

Se recomienda comparar más técnicas analíticas para determinar carbono tanto elemental, como orgánico, para disminuir la incertidumbre en su determinación.

6. Referencias

Ackerman, A.S., Toon, O.B., Stevens, D.E., Heymsfield, A.J., Ramanathan, V., Welton, E.J., 2000. Reduction of tropical cloudiness by soot. Science 288, 1042-1047.

Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P., 2002. New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonoaceous matter in soils, sediments and rocks. Adv. Water Resour. 25, 985-1016.





Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D.T., Tobler, L., Rossler, E., Piquet, D., Gaggeler, H.W., Baltensperger, U., 1988. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. Nature 395, 157-160.

Arey, J., 2000. Urban air: Causes and consequences of urbana ir pollution. Environmental Medicine. L. Moller, ed. p. 52-71. Joint Industrial Safety Council, Sweden.

Bobak, M. y León, D.A. 1992. Air pollution and infant mortality in the Czech Republic, 1986-1988. *Lancet* 340:1010-1014.

Borja-Aburto, V.H.,D.P. Loomis, S.I. Bangdiwala, C.M. Shy and R.A. Rascón-Pacheco. 1997. Ozone suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. Am J. Epidem. 145(3): 258-268.

Braida, W.J.J., Pignatello, J.J., Lu, Y., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Xing, B., 2003. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. Environ. Sci. Technol. 37, 409-417.

Bravo-Cabrera J.L., Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R. and Muhlia A. (2006). Influence of some meteorological parameters and forest fires on PM10 concentrations in a southwest zone of Mexico Valley. *Int. J. Environment and Pollution.* 26, 142-155.

Bucheli, T.D., Blum, F., Desaules, A., Gustafsson, O., 2004. Polyciclic aromatic hydrocarbonos, black carbono, and molecular markers in soils of Switzerland. Chemosphere 56, 1061-1076.

Buseck, P.R., Posfai, M., 1999. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. PNAS 96, 3372-3379.

CARB (California Air ResourcesBoard).2001. The 2001 California Almanac of Emissions and Air Quality.

Carcaillet, C., Almquist, H., Asnog, H., Bradshaw, R.H.W., Carrión, J.S., Gaillard, M.J., 2002. Holocene biomass burning and global dynamics of the carbono cycle. Chemosphere 49, 485-863.

Charlock, T.P., Sellers, W.D., 1980. Aerosol effects on climate: calculations with time-dependent and steady-state radioactive-convective models. J. Atmos. Sci. 37, 1327-1341.





Chow, J.C.; Watson, G.J.; Edyerton, A.; Vega, E. 2002b9. Chemical composition of PM2.5 y PM10 in Mexico City during winter 1997. The Science of the Total Environment 287:177-201.

Chylek, P., Jhonson, B., Wu, H., 1992. Black carbono concentration in a Greenland dye-3 ice core. Geophys. Res. Lett. 19, 1951-1953.

Cochrane, M.A., 2003. Fire science for rainforests. Nature 421, 913-919.

Cope W.G., Leidy R.B. y Hodgson E. (2004). Classes of toxicants: Use Classes. In "A textbook of modern Toxicology". Wiley-Interscience, Nueva Jersey.

Cornelissen, G., Gustafsson, O., 2004. Sorption of phenantrene to environmental black carbono in sediment with and whitout organic matter and native sorbates. Environ. Sci. Technol. 38, 148-155.

Dickens, A.F., Gelinas, Y., Masiello, C.A., Wakeham, S., Hedges, J.I., 2004. Reburial of fossil organic carbono in marine sediments. Nature 427, 336-339.

Dockery, D.W., C.A.Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris and F.E. Speizer. 1993. An association between air pollution and mortality in six cities. N. Engl. J. Med. 329:1753-1759.

Evans , et *al* . 2002. Health Benefits of Air Pollution Control. En: Air Quality in the Mexico Megacity. An Integrated Assessment . Molina M and L Molina, editors. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

Fernandes, M.B., Skjemstad, J.O., Jhonson, B.B., Wells, J.D., Brooks, P., 2003.

Characterization of carbonoaceus combustion residues. Morphological, elemental and spectroscopic features. Chemosphere 51, 785-795.

Fernández-Bremauntz A.A. y Ashmore M.R. (1995). Exposure of commuters to carbon monoxide in M'exico City. I. measurement of in-vehicle concentrations. Atmos. Environ. 29, 525–532.

Figueruelo, J.E., Quimíca Fisíca del ambiente y de los procesos medioambientales. Ed. Reverte 2004.





Glaser, B., Balashov, E., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W., 2000. Black carbono in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. Org. Geochem. 32, 669-678.

Goldberg, E.R., Black Carbono in the Environment, Jhon Wiley, New York, 1985.

Goldberg, M.S., Bailar, J.C. III, Burnett, R.T., Brook, J.R., Tamblyn, R., Bonvalot, Y., Ernst, P., Flegel, K.M., Singh, R.K. y Valois, M-F. 2000. Identifying Subgroups of the General Population that May be Susceptible to Short-Term Increases in Particulate Air Pollution: A Time-Series Study in Montreal, Quebec. *HEI* Statement. Synopsis of Research Report 97.

Griffin, J.J., Goldberg, E.D., 1983. Impact of fossil fuel combustion on sediments of Lake Michigan: a reprise. Environ. Sci. Technol. 17, 244-245.

Griffin, R.D. 1994. Principles of Air Quality Management, Lewis Publishers.

Guzmán-Torres, Diana, Arantza Eiguren-Fernández, Pablo Cicero-Fernández, Marisela Maubert-

Franco, Armando Retama-Hernández, Rafael Ramos Villegas, y Antonio H. Miguel. 2009. Effects of meteorology on diurnal and nocturnal levels of priority polycyclic aromatic hydrocarbonos and elemental and organic carbono in PM10 at a source and a receptor area in Mexico City. Atmospheric Environment 43, no. 17: 2693-2699. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.003.

Gustafsson, O., Gschwend, P.M., 1997. In: Eganhouse, R.P. (Ed.), Molecular Markers in Environmental Geochemistry. American Chemical Society, Washington, D.C.

Hansen, J., Nazarenko, L., 2004. Soot climate forcing via snow and ice albedos. PNAS 101, 423-428.

HEI (Health Effects Institute) 2002. Characterization of Exposure to and Health Effects of Particulate Matter, Report RFA 08-1. Washington, D.C.

Health Effects Institute (HEI) 2002. Understanding the Health Effects of Components of the Particulate Matter Mix: Progress and Next Steps.





Hinds, W. (1982). Aerosol Technology. Properties, behaviour and measurement of airborne particles. Wiley Interscience, New York 424

Hitzenberg, R., 1993. Absortion coefficients and mass concentrations of the urban aerosol of Vienna, Austria, during the years 1985 and 1986. Water Soil Pollution 71, 131-153.

Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption pf organic contaminants by soils and sediments. Appl. Geochem. 18, 955-972.

Huber GL. Physical, chemical, and biologic properties of tobacco, cigarette smoke, and other tobacco products. Semin Respir Med 1989;10:297-332.

INE (Instituto Nacional de Ecología). 1998. Segundo informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas, 1997. México.

Jacobson, M.A., 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbono in atmospheric aerosols. Nature, 409-695.

Jacobson M. C., Hansson H. C., Noone K. J. y Charlson R. J. (2000). Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science *Rev. Geophys. 38*, 267-294.

Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil fuel particulate black carbón and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. J. Geophys. Res. 107.

Johns Hopkins University. NMMAPS update [en línea] [citado 18 de junio de 2002] Disponible en: http://biosun01.biostat.jhsph.edu/~fdominic/research.html

Jhonson, B., Shine, K., Forster, P., 2004. The semi-direct aerosol effect: impact of adsorbing aerosols on marine stratocumulus. Q.J.R. Meteorol. Soc.130, 1407.





Koren, I., Kaufman, J., Remer, L., Martins, J., 2004. Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation. Science 303, 1342-1345.

Krishnan, R., Ramanathan, V., 2002. Evidence of surface cooling from absorbing aerosols. J. Geophys. Res. 29, art 1340.

Lin and Tai (2001) J.J Lin and H.S Tai, Concentrations and distributions of carbonoaceous species in ambient particles in Kaohsiung city, Taiwan. *Atmospheric Environment*, **35** (2001), pp. 2627–2636.

Loomis, D., M. Castillejos, D.R. Gold, W. McDonnell and V.H. Borja-Aburto. 1999. Air pollution and infant mortality in Mexico City. Epidemiology. 10:118-123.

Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., Van Breugel, P., 1999. Black carbono in marine sediments. Mar. Chem. 65, 245-252.

Mitra, S., Bianchi, T.S., McKee, B.A., Sutula, M., 2002. Black carbón from the Mississipi river: quantities, sources and potencial implications for the global carbón cycle. Environ. Sci. Technol. 36, 2296-2302.

Molina, M.J. and L.T. Molina. 1992. Stratospheric Ozone. The Science of Global Change: The impact of Human Activities on the environmental. D.A. Dunnette and R.J. O Brien, ed p 24-35. American Chemical Society Washington, D.C.

Molina, M.J. and L.T. Molina. 1998. Chlorofluorocarbonos and destruction of the zone layer. Environmental and Occupational Medicine, 3rd Edition. W.N. Rom, ed. P. 1639-1648. Lippincott-Raven, Philadelphia.

Molina, M.J. and L.T.Molina 2002. Air Quality in the Mexico Megacity, Kluwer p 15. Morawska, L., Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. Chemosphere 49, 1045-1058.





Novakov, T., Chang, S.G., Harker, A.B., 1974. Sulfates as pollution particulates: catalytic formation on carbono (soot) particles. Science 186, 259-261.

Nunes, T.V., Pio, C.A., 1993. Carbonaceus aerosols in industrial and coastal atmospheres. Atmospheric Environment 27, 1339-1346.

Pope III C.A. Respiratory hospital admission associated with PM₁₀ pollution in Utah, Salt Lake and Cache Valleys. Archives of Environmental Health 1991; 46: 90-97.

Pope, C.A. III, Dockery, D.W., Spengler, J.C., Raizenne, M.E. 1991. Respiratory Health and PM 10 Pollution: A Daily Time Series Analysis, *Am. Rev. Resp. Dis.*, 144:668-674.

Pope, C.A., D.V. Bates and M.E. Raizenne.1995. Health effects of particulate air pollution:time for a reassessment? Environ. Health Perspect. 103(5): 472-480.

Pope, C.A. III, Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath, C.W.J. 1995. Particulate Air Pollution as a Predictor of Mortality in a Prospective Study of U.S. Adults, *Am. J. Respir. Crit. Care.Med*., 151:669-674.

Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfield, d., 2001. Atmosphere-Aerosols, climate and the hydrological cycle. Science 294, 2119-2124.

Ramanathan V. Crutzen PJ. New diretions:atmospheric brown "clouds" Atmos Environ 2003; 37: 4033-935

Rockne, K.J., Taghon, G.L., Kosson, D.S., 2002. Pore structure of soot deposits from several combustion sources. Chemosphere 41, 1125-1135.

Rosales-Castillo, J.A., Torres-Meza, V.M., Olaíz-Fernández, G., Borja-Aburto, V.H. Los efectos agudos de la contaminación del aire en la salud de la población: evidencias de estudios epidemiológicos. Salud Pública de México Vol. 43, No. 6, Noviembre-Diciembre de 2001. p. 544-555.

Ross, R. D. (1972), La industria y la contaminación del aire, México, Diana.

Sander, M., Pignatello, J.J., 2005. Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments. Environ. Sci. Technol. 39, 1606-1615.

Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbono in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. Global Biogeochem. Cycles 14, 777-794.





Schmidt, M.W.I., Skjemstad, J.O., Jager, C., 2002. Carbono isotope geochemistry and nano morphology of soil black carbono: black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. Golbal Biogeochem. Cycles 16(4), 1123.

Seiler, W., Crutzen, P.J., 1980. Estimates of gross and net fluxes of carbono between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. Clim. Change. 2, 207-247.

Schwartz J. Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis. Environmental Research 1989; 64: 36-52.

Schwartz J. and Dockery D.W. (1992). Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentration. Rev. Respir. Dis. 145, 600-604.

Schwartz, J. 1994. Air Pollution and Daily Mortality: A Review and MetaAnalysis, Environmental Research, 64:36-52.

Schwartz, J., Spix, C., Touloumi, G., Bacharova, T., Barumamdzadeh, T , et al . 1996. Methodological Issues in Studies of Air Pollution and Daily Counts of Deaths or Hospital Admissions, *J* Epidemiol Comm Health , 50(Suppl.1), S3-S11.

SEMARNAP (Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca). 2000. Gestión ambiental hacia la industria, logros y retos para el desarrollo sustentable, 1995-2000. Secretaría de Media Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. México.

SMA (Secretaría del Medio Ambiente) (2008). Informe de la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México: Estado y Tendencias 1990-2007. Dirección General de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico, Ciudad de México, p. 48.

Song, J.Z., Peng, P.A., Huang, W.L. 2002. Black carbono and kerogen in soils and sediments. I. Quantification and characterization. Environ. Sci. Technol. 36, 3960-3967.

Spengler, J. y Wilson, R. 1996. "Emissions, Dispersion, and Concentrations of Particles", En: R.Wilson and J.Spengler, Particles in Our Air. Concentrations and Health Effects, Harvard University Press, USA.

Stanhill, G., Cohen, S., 2001. Global dimming: a review of the evidence for a widespread and significant reduction in global radiation with discussion of its probably causes and possible agricultural consequences. Agric. For. Meteorol. 107, 255-278.

Strauss, W. y S. J. Mainwaring (2001), Contaminación del aire, México, Trillas.





Turk, Amos, Jonathan Turk y Janet Wittes (2004), Ecología-Contaminación-Medio Ambiente, México, McGraw Hill.

USEPA (US Environmental Protection Agency, US-EPA 1996.Air Quality Criteria for Particulate Matter:VolumesI,II and III. EPA/600/AP-95/001 Office of Research and Development: Washington, D.C.

Van den Heuvel, H., Le Couriaut, T., McMullen, B.M., Lozach, F., Van Noort, P.C.M., 2005. Maximum capacities for adsorption of phenantrene in the slowly and very slowly desorbing domains in nineteen soils and sediments. Environ. Toxicol. Chem. 24, 830-835.

Villalobos-Pietrini R., Amador-Muñoz O., Waliszewski S., Hernández-Mena L., Munive-Colín Z., Gómez-Arroyo S., Bravo-Cabrera J.L. and Frías-Villegas A. (2006). Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbonos associated with extractable organic matter from airborne particles ≤10 m in southwest Mexico City. *Atmos. Environ.* 40, 5845-5857.

World Health Organization. Air Quality Guidelines. [Geneva, Switzerland]: WHO, 1999.

WHO (World Health Organization). 2000. Guidelines for Air Quality World Health Organization. Geneva.

Wilkins E.T., Air Pollution aspects of the London fog of December 1952. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society Volume 80, issue 344, p 267-271, April 1954.

Woodruff, T.J, Grillo, J. y Schoendorf, K.C. 1997. The relationship between selected causes of postneonatal infant mortality and particulate air pollution in the United States. Environ. Health Perspect . 105: 608-612.

Yasa, Z., N.M. Amer, H. Rosen, A.D. A. Hansen and T. Novakov. Photoacoustic investigations of urban aerosol particles, Appl. Opt., 18,2528-2530,1979.