



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
CIENCIAS ATMOSFÉRICAS (FISICO-QUÍMICA)**

**VARIABILIDAD TEMPORAL DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EN UN SITIO RECEPTOR DEL
VALLE DE PUEBLA – TLAXCALA.
CAMPAÑA DE MONITOREO FOMIX-CONACYT 2012**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

Q. ZUHELEN VERÓNICA PADILLA BARRERA

TUTOR: DR. RICARDO TORRES JARDÓN

Centro de Ciencias de la Atmósfera



MÉXICO, D. F., ENERO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Dra. Telma Gloria Castro Romero	Presidente
Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez	Secretario
Dr. Ricardo Torres Jardón	Vocal
Dra. Gabriela Sánchez Reyna	Suplente
Dr. Miguel Ángel Zavala Pérez	Suplente

Agradecimiento

Al Posgrado de Ciencias de la Tierra y al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en particular al Grupo de Fisicoquímica Atmosférica por las facilidades para la realización de los estudios de maestría.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Al Grupo de Fisicoquímica Atmosférica:

- Dr. Ricardo Torres Jardón, por su conocimiento y tiempo dedicado en esta tesis, por su paciencia como mentor y por su apoyo en todo el tiempo que fue mi maestro.
- Dr. Gerardo Ruiz Suárez, por su constante apoyo en mi desarrollo académico.
- M.C. Hugo Barrera, compañero y amigo, por compartirme su conocimiento y apoyar en la campaña de muestreo.
- M.C. José Santos García Yee, compañero y amigo, por su participación en la campaña de muestreo.

Al Grupo de Instrumentación Meteorológica:

- Wilfrido Gutiérrez López, Manuel García Espinoza, Abraham Hernández Onofre, por su aporte en la instrumentación para la obtención de datos en la campaña de muestreo.
- Miguel Ángel Robles Roldan, por compartir sus conocimientos en programación que me ayudaron mucho en esta tesis.

Al Grupo de Aerosoles Atmosféricos: Dra. Telma Gloria Castro Romero, Dr. Oscar Peralta.

A la Dra. Luisa Molina, por proporcionar los equipos con los cuales se obtuvieron los datos de los compuestos analizados en esta tesis.

Al Jurado de revisión de tesis: Dra. Telma Gloria Castro Romero, Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez, Dra. Gabriela Sánchez Reyna, Dr. Miguel Ángel Zavala Pérez.

A mi Familia: Mi Mamá, mi Papá, mi hermana, por su apoyo incondicional.

A Iván, por compartir su vida conmigo.

Esta tesis se llevó a cabo con el apoyo del proyecto:

CONACYT/Fomix-Puebla 77293 “Determinación de tasas de emisión de gases de efecto invernadero de las fuentes de área naturales y antropogénicas e identificación de zonas forestales vulnerables del municipio de Puebla y su zona metropolitana al impacto indirecto potencial del cambio climático regional y global”

Dedicatoria

A MI MADRE

Quien siempre apoya mis objetivos

RESUMEN

El valle Puebla-Tlaxcala es una región con alta población dispersa a lo largo de estos dos estados, en donde las emisiones por combustión de gran variedad de materiales y combustibles representan un problema importante en el deterioro de la calidad del aire. Dentro de estas emisiones se encuentran los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) los cuales son una clase de compuestos orgánicos semivolátiles que son formados durante la combustión.

Los PAHs están presentes en grandes cantidades en la materia particulada que proviene de la combustión y no combustión. Los enlaces de PAHs con las partículas son formados mediante mecanismos de acumulación y condensación en la partícula. En su forma condensada están asociados principalmente a las partículas ultrafinas (partículas $< 0.10\mu\text{m}$ de diámetro). Las partículas finas que se encuentran en el aire pueden ser inhaladas y retenidas en los pulmones, convirtiéndose en transportadores de la mayoría de compuestos orgánicos mutagénicos y cancerígenos en humanos, tales como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs). Los motores a diésel son la mayor fuente de PAHs de bajo peso molecular, mientras que los motores a gasolina son la principal fuente de PAHs de alto peso molecular tales como el benzo(a) pireno y el dibenzo(a, h) antraceno. Una vez emitidos dentro de la atmosfera, los PAHs particulados pueden someterse a transformación por fotooxidación.

Estudios de los niveles de PAHs para la Ciudad de México reconocen su importancia en el ambiente. Sin embargo, a pesar de que varias poblaciones aledañas a la Ciudad de México conforman una población importante, también, existe evidencia de transporte intercuenca de contaminantes en el centro de México. A pesar de esto, poco se sabe de los niveles y la distribución de estos compuestos en la zona de Puebla. Este trabajo documenta, por primera vez, la presencia, los niveles y el posible origen de PAHs en esta zona. Con estas mediciones se determinan los patrones temporales en las concentraciones de PAHs y las correlaciones entre PAHs y otros contaminantes.

Las mediciones de PAHs se realizaron en un sitio receptor (Chipilo) de smog fotoquímico del valle de Puebla-Tlaxcala esto como parte del proyecto: "Determinación de tasas de emisión de gases de efecto invernadero de las fuentes de área naturales y antropogénicas e identificación de zonas forestales vulnerables del municipio de Puebla y su zona metropolitana al impacto indirecto potencial del cambio climático regional y global" (CONACYT/FOMIX-Puebla 77293).

Las mediciones se realizaron con un sensor fotoeléctrico de aerosol (PAS 2000 CE) y con un difusor de carga (DC 2000 CE), el primero determina la concentración de PAHs y el segundo determina la superficie activa de las partículas. El uso de estos dos sensores en paralelo es una herramienta útil para identificar cuantitativamente la mayor fuente de emisión, describir las características físicas y químicas de las partículas. La medición simultanea de las propiedades de superficie de las partículas con los sensores PAS y DC ha sido señalada como una técnica para identificar huellas de diferentes tipos de partículas por combustión.

Las correlaciones entre los PAHs con la superficie activa (DC), NOy y CO, en conjunto con un análisis de las condiciones meteorológicas durante el muestreo permiten aproximar el posible origen de estas partículas. El coeficiente PAHs/DC asociado al análisis de trayectorias de retroceso representa una herramienta para identificar zonas potenciales de emisión. La correlación entre PAHs y NOx refleja asociación con emisiones de combustión a diésel, en tanto que la correlación entre PAHs y CO, la combustión de gasolina.

ABSTRACT

The Puebla-Tlaxcala Valley is a region with high population scattered over two states, where emissions from combustion of a variety of materials and fuels represent a major problem in the deterioration of air quality. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of semi-volatile organic compounds that are formed during combustion.

PAHs are present in large amounts in the particulate matter comes from the combustion and no combustion. The particle-bound PAHs are formed by accumulation and condensation mechanisms in the particle. In its condensed form are mainly associated with fine particles (particles < 0.10µm in diameter). The fine particles in the air can be inhaled and retained in the lungs, becoming carriers of the most mutagenic and carcinogenic organic compounds in humans, such as PAHs.

The major emission sources of PAHs are open burning, industrial boilers and emission from cars and trucks. Emission rates of PAHs vary significantly depending on vehicle use: fuel type, engine type and catalytic converter. Diesel engines are a major source of low molecular weight PAHs, while gasoline engines are the main source of high molecular weight PAHs such as benzo (a) pyrene and dibenzo (a, h) anthracene. Once emitted into the atmosphere, particulate PAHs may undergo transformation by photo-oxidation.

There are several studies of PAHs for the City of Mexico, but little is known of these compounds in the Puebla area so this study documents the presence and possible origin of PAHs in this area, these measurements determine temporal patterns in concentrations of PAHs and correlations between PAHs and other contaminants.

PAHs measurements were performed at a receptor site (Chipilo) of photochemical smog in the valley of Puebla-Tlaxcala this as part of the project: "Determination of emission rates of greenhouse gases from natural and anthropogenic sources and identification of vulnerable forest areas of the city of Puebla and its metropolitan area to the potential indirect impact of regional and global climate change "(CONACYT / FOMIX-Puebla 77293).

The measurements were made with a photoelectric aerosol sensor (PAS 2000 CE) and a diffusion charger (DC 2000 CE), the first determines the concentration of PAHs, while the second determines the active surface of particles. The use of these two sensors in parallel is a useful tool to identify quantitatively the greatest source of emission, describe the physical and chemical characteristics of the particles. Simultaneous measurement of the surface properties of the particles with PAS and DC sensors has been identified as a fingerprint technique to identify different types of particles by combustion.

Correlations between PAHs with the active surface (DC), NO_y and CO, together with an analysis of weather atmospheric transport to approximate the possible origin of these particles. The coefficient PAHs / DC associated with the backward trajectory analysis is a tool to identify potential areas of emission. The correlation between PAHs and reflects NO_x emissions associated with diesel combustion, while the correlation between PAHs and CO, combustion of gasoline.

INDICE

<u>CAPITULO I</u>	1
1. INTRODUCCIÓN	1
<u>CAPITULO II</u>	2
2. ANTECEDENTES.....	2
2.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	2
2.2 METEOROLOGÍA DEL VALLE PUEBLA-TLAXCALA.....	5
<u>CAPITULO III</u>	13
3. OBJETIVOS	13
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	13
3.2 OBJETIVO ESPECIFICO.....	13
<u>CAPITULO IV</u>	14
4 FUNDAMENTO TEÓRICO	14
4.1 PARTÍCULAS.....	14
4.1.1 ORIGEN Y SUBDIVISIONES	14
4.1.2 TAMAÑOS DE PARTÍCULAS	15
4.1.3 VIDA MEDIA DE LAS PARTÍCULAS EN LA ATMÓSFERA	17
4.2 HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	19
4.2.1 ESTRUCTURA MOLECULAR	19
4.2.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	19
4.2.3 FUENTES DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	21
4.2.4 QUÍMICA ATMOSFÉRICA DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	23
4.2.5 TIEMPOS DE VIDA MEDIA QUÍMICO DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	25
4.2.6 RELACIÓN DE PAHS CON EL ÁREA DE SUPERFICIE DE LAS PARTÍCULAS, NOX, Y CO	25
4.2.7 NIVELES TÍPICOS DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN EL AMBIENTE.....	28
<u>CAPITULO V</u>	29
5. METODOLOGÍA.....	29
5.1 SITIO DE MUESTREO.....	29
5.2 MEDICIONES	30

5.2.1	PRINCIPIOS DE MEDICIÓN	34
5.2.1.1	PAHS.....	34
5.2.1.2	ÁREA DE SUPERFICIE ACTIVA	38
5.2.1.3	CONTADOR DE PARTÍCULAS (CPC)	39
5.2.1.4	ANALIZADOR DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO, NO ₂ Y NO _x)	41
5.3	PROGRAMA DE MUESTREO.....	44

CAPITULO VI..... 45

6.	RESULTADOS.....	45
6.1	CONSIDERACIONES	45
6.2	ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA	45
6.3	COMPORTAMIENTO HORARIO	49
6.4	DÍAS CON MAYORES CONCENTRACIONES	51
6.4.1	PAHS	51
6.4.2	SUPERFICIE TOTAL ACTIVA	51
6.4.3	NOX.....	52
6.4.4	CO.....	52
6.5	CORRELACIONES DE PAHS, DC, CO Y NOX	53
6.5.1	CORRELACIÓN PAHS VS DC.....	53
6.5.2	CORRELACIÓN PAHS VS NOX Y CO	56
6.6	ANÁLISIS CUALITATIVO DE RESULTADOS	63
6.7	COMPARACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE PAHS CON OTROS LUGARES	72

CAPITULO VII..... 74

7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	74
7.1	CONCLUSIONES	74
7.2	RECOMENDACIONES.....	77

8. BIBLIOGRAFÍA..... 78

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. ESTIMADO DE INVENTARIO DE EMISIONES DEL AÑO 2008 POR SECTOR PARA LA ZMP ^d	3
TABLA 2. ESTIMADO DE EMISIONES POR FUENTES MÓVILES EN EL TRAMO DE AUTOPISTA SAN MARTÍN TEXMELUCAN-PUEBLA PARA EL AÑO 2012.	5
TABLA 3. PORCENTAJE DE NUBOSIDAD POR MES EN EL VALLE PUEBLA-TLAXCALA.....	9
TABLA 4. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN EL ORGANISMO.....	11
TABLA 5. LISTA DE LOS PRINCIPALES PAHs CONSIDERADOS POR LA EPA COMO PRIORITARIOS.	12
TABLA 6. FUENTES DE ORIGEN DE PARTÍCULAS (NATURAL O ANTROPOGÉNICO)	14
TABLA 7. TIPO DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR ORIGEN.	15
TABLA 8. RANGOS DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS	16
TABLA 9. PRINCIPALES FUENTES DE EMISIÓN DE PAHs.....	22
TABLA 10. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS CON EL RADICAL OH [•] [46].	26
TABLA 11. TIEMPO DE VIDA MEDIA DE PAHs GASEOSOS RELACIONADOS CON SU REACCIÓN CON OH [•] , CON NO ₃ ⁻ Y O ₃ [44]	26
TABLA 12. CONCENTRACIONES PROMEDIO DE PAHs MEDIDOS EN VARIOS PUNTOS DENTRO Y FUERA DE LA CIUDAD DE MÉXICO.....	28
TABLA 13. RELACIÓN DE PARÁMETROS DE MEDICIÓN, MÉTODOS Y E INSTRUMENTACIÓN PARA MEDICIÓN DE GASES Y PARTÍCULAS EN LABORATORIO MÓVIL EN CHIPILO.	31
TABLA 14. PRUEBAS DE EVALUACIÓN PRELIMINAR Y DE ESTADÍSTICOS IMPORTANTES APLICADOS A LOS DATOS Y ALCANCE DE APLICACIÓN.....	33
TABLA 15. ANÁLISIS ESTADÍSTICO EXPLORATORIO DE DATOS DE PROMEDIOS DE 5 MINUTOS DE PAHs, DC, NOx Y CO OBTENIDOS DURANTE LA CAMPAÑA DE MONITOREO FOMIX-CONACYT 2012 EN EL SITIO CHIPILO, ESTADO DE PUEBLA.	47
TABLA 16. ECUACIONES REGRESIÓN Y PENDIENTES DE CORRELACIONES PAHs VS. DC A PARTIR DE MEDICIONES REALIZADAS EN DIVERSOS PUNTOS DEL CENTRO DE MÉXICO Y EN CHIPILO, ESTADO DE PUEBLA.....	57
TABLA 17. PROMEDIOS DE LAS PENDIENTES DE ECUACIONES DE REGRESIÓN Y DEL COEFICIENTE DE REGRESIÓN R ² DE LAS RELACIONES DE PAHs CON NOx EN CHIPILO, Y VALORES DE ESTAS MISMAS PENDIENTES Y DE LOS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE REGRESIÓN REPORTADOS.	59
TABLA 18. PROMEDIOS DE LAS PENDIENTES DE ECUACIONES DE REGRESIÓN Y DEL COEFICIENTE DE REGRESIÓN R ² DE LAS RELACIONES DE PAHs CON CO EN CHIPILO, Y VALORES DE ESTAS MISMAS PENDIENTES Y DE LOS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE REGRESIÓN REPORTADOS.	62
TABLA 19. COMPARACIÓN DE PAHs EN DIFERENTES LUGARES DEL MUNDO.....	73

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. LOCALIZACIÓN DEL VALLE PUEBLA-TLAXCALA Y DE LA ZMP (ADAPTADO DE DIAU-BUAP. 2008) EN EL CENTRO DE MÉXICO. EN EL CUADRO DEL VALLE LA LÍNEA AZUL MARCA LOS LÍMITES APROXIMADOS DE LA MANCHA URBANA PERTENECIENTE AL ESTADO DE PUEBLA Y EN ROJO LOS CORRESPONDIENTES AL ESTADO DE TLAXCALA.	3
FIGURA 2. ROSAS DE VIENTOS EN PERIODOS DE 3 HORAS CADA UNO CON DATOS REGISTRADOS EN HUEJOTZINGO, PUEBLA ENTRE EL 3 DE ABRIL AL 14 DE MAYO DE 2009.	7
FIGURA 3. MODELO IDEALIZADO DE LA CIRCULACIÓN EN EL VALLE PUEBLA-TLAXCALA EN DOS PLANOS, (A) VERTICAL ORIENTADO AL NOROESTE, Y (B) EN VISTA 3-D (ADAPTADO DE LAUER Y KLAUS, 1975). LAS ELEVACIONES AL FONDO REPRESENTAN LA SIERRA NEVADA Y AL FRENTE LA MALINCHE. LA CAPA LIMITE SE SUPONE SE UBICA A $\sim 1500-2000$ M SOBRE EL NIVEL MEDIO DEL VALLE.	9
FIGURA 4. FUENTES PRIMARIAS Y SECUNDARIAS DEL MATERIAL PARTICULADO (MODIFICADO DE [26]).	14
FIGURA 5. DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO (MODIFICADO EPA 1996) [18]	16
FIGURA 6. PROCESOS FÍSICOS PARA LA FORMACIÓN DE PARTÍCULAS FINAS [30].	17
FIGURA 7. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS CLÁSICOS Y PROPIEDADES FÍSICAS (MODIFICADA) [16].	20
FIGURA 8. FORMACIÓN DEL BENZO (A) PIRENO	21
FIGURA 9. SITIO DE UBICACIÓN DEL LABORATORIO MÓVIL DEL CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA EN CHIPILO, ESTADO DE PUEBLA. IMÁGENES TOMADAS DE GOOGLE EARTH.	29
FIGURA 10. ESQUEMA GENERAL DE LA INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA DURANTE LA CAMPAÑA DE MONITOREO: FOMIX-CONACYT 2012 EN CHIPILO, PUEBLA. LOS INSTRUMENTOS MARCADOS EN AZUL CORRESPONDEN A LAS MEDICIONES UTILIZADAS EN ESTA INVESTIGACIÓN. LOS MARCADOS EN AMARILLO SON EQUIPOS DE APOYO A LAS MEDICIONES.	30
FIGURA 11. ESQUEMA GENERAL DEL PRINCIPIO DE MEDICIÓN DEL SENSOR FOTOELÉCTRICO DE AEROSOL EcoCHEM PAS 2000CE [16]. EN EL ESQUEMA: S_{ACTIVA} = ÁREA SUPERFICIAL ACTIVA DE LA PARTÍCULA; F = FACTOR ASOCIADO CON LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE DE LA PARTÍCULA (0.5); i_{DC} = CORRIENTE MEDIDA DEBIDO A LA DIFUSIÓN DE CARGA; i_{PC} = CORRIENTE MEDIDA DEBIDO A LA CARGA DE FOTOIONIZACIÓN.	34
FIGURA 12. PRINCIPIO DEL SENSOR FOTOELÉCTRICO DE AEROSOL. MODIFICADA DE [16]	35
FIGURA 13. PROCESO ESQUEMÁTICO PARA EL SENSOR FOTOELÉCTRICO DE AEROSOL [16] (MODIFICADA).	36
FIGURA 14. ESQUEMA GENERAL DEL PRINCIPIO DE MEDICIÓN DEL SENSOR DE SUPERFICIE ACTIVA POR DIFUSIÓN DE CARGA EcoCHEM DC2000CE [16]. EN EL ESQUEMA: S_{ACTIVA} = ÁREA SUPERFICIAL ACTIVA DE LA PARTÍCULA i_{DC} = CORRIENTE MEDIDA DEBIDO A LA DIFUSIÓN DE CARGA; i_{PC} = CORRIENTE MEDIDA DEBIDO A LA CARGA DE FOTOIONIZACIÓN.	38
FIGURA 15. PROCESO ESQUEMÁTICO DEL DIFUSOR DE CARGA [16] (MODIFICADO).	39
FIGURA 16. PROCESO ESQUEMÁTICO DEL CONTADOR DE PARTÍCULAS.	40
FIGURA 17. ESQUEMA DEL ANALIZADOR DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO THERMO ENVIRONMENTAL INSTRUMENTS, INC. MODEL 42C.	41
FIGURA 18. ESQUEMA DEL PRINCIPIO DE MEDICIÓN DE CO POR ABSORCIÓN EN IR.	43
FIGURA 19. SERIES DE TIEMPO DE LAS MEDICIONES DE PAHs, DC, NOx Y CO ENTRE MARZO Y ABRIL DE 2012 EN CHIPILO, PUEBLA.	46
FIGURA 20. GRÁFICAS DE CAJA Y BIGOTE PARA LAS CONCENTRACIONES PROMEDIO 5 MINUTOS DE PAHs, DC, NOx Y CO REGISTRADAS ENTRE MARZO Y ABRIL DE 2012 EN CHIPILO, PUEBLA.	48
FIGURA 21. PATRÓN HORARIO DE CONCENTRACIONES DE PAHs, DC, CO Y NOx REGISTRADAS ENTRE MARZO Y ABRIL DE 2012 EN CHIPILO, PUEBLA.	49

FIGURA 22. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE PAHs, DC, CO, NOx Y DIRECCIÓN DEL VIENTO EL SÁBADO 31 DE MARZO DE 2012.	51
FIGURA 23. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE PAHs, DC, CO, NOx Y DIRECCIÓN DEL VIENTO EL MIÉRCOLES, 04 DE ABRIL DE 2012	52
FIGURA 24. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE PAHs, DC, CO, NOx Y DIRECCIÓN DEL VIENTO EL JUEVES 19 DE ABRIL DE 2012.....	53
FIGURA 25. CORRELACIÓN PAHs VERSUS DC DE DATOS DE TOTALES DE TODA LA CAMPAÑA. LA ESCALA DE COLOR INDICA LA HORA DEL DÍA EN LA QUE FUE REALIZADA LA MEDICIÓN.....	53
FIGURA 26. CORRELACIÓN PAHs VERSUS DC DE DATOS DE PROMEDIOS DE CADA 5 MINUTOS DE TODA LA CAMPAÑA PARA EL PERIODO 5 A 7 AM. LA ESCALA DE COLOR INDICA LA HORA DEL DÍA EN LA QUE FUE REALIZADA LA MEDICIÓN.	54
FIGURA 27. PROMEDIOS HORARIOS DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN FUNCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO PARA TODAS LAS HORAS DURANTE LA CAMPAÑA.	56
FIGURA 28. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS, SUPERFICIE ACTIVA DE PARTÍCULA Y COCIENTE NO ₂ /NO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	58
FIGURA 29. PROMEDIOS HORARIOS DE LOS HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN FUNCIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO.	60
FIGURA 30. PROMEDIOS HORARIOS DE LOS HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN FUNCIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO.	61
FIGURA 31. SERIE DE TIEMPO (PROMEDIO DE 5 MINUTOS) DE PAHs, COCIENTE PAHs/DC Y DIÁMETRO PROMEDIO.	65
FIGURA 32. SERIE DE TIEMPO (PROMEDIO DE 5 MINUTOS) DE SUPERFICIE ACTIVA, DIÁMETRO PROMEDIO Y CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS. 30 DE MARZO DEL 2012 - 11 DE ABRIL DEL 2012.....	66
FIGURA 33. SUPERFICIE ACTIVA DE PARTÍCULAS (DC) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS (CPC) Y LA HORA DEL DÍA.	67
FIGURA 34. ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA PARA LA INTERPRETACIÓN DE PAHs/DC EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA [48].	68
FIGURA 35. COCIENTE PAHs/DC EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA.....	69
FIGURA 36. COCIENTE PAHs/DC EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA. MODELO DE TRIÁNGULO.	70
FIGURA 37. ROSA DE VIENTOS DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (CAMPAÑA CHIPILO 28 DE MARZO 2012 A 27 DE MARZO 2012).....	71
FIGURA 38. ROSAS DE VIENTO DE CAMPAÑA CHIPILO DEL 28 DE MARZO 2012 A 27 DE MARZO 2012 EN PERIODOS DE TIEMPO DE 6 HORAS (00H-06H, 06H-12H, 12H-18H, 18H-24H, CADA ROSA DE VIENTO CON SU PROPIA ESCALA).	71

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos, con sus siglas en inglés, PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), son una clase de compuestos semivolátiles formados como subproductos de la combustión incompleta y son emitidos por fuentes como vehículos, plantas de energía, quema de biomasa, y cigarros de entre otras. Muchos PAHs son potentes mutágenos y cancerígenos [1]. Por su naturaleza, los PAHs van adheridos generalmente a las partículas atmosféricas finas y pueden ser respirados y retenidos en los pulmones. Dado que las partículas pueden viajar grandes distancias, un problema local de contaminación del aire se puede extender a otras localidades. De esta forma, hay un interés muy especial por estudiar la presencia de estos compuestos, sobre todo en países en desarrollo como México donde todavía se realizan prácticas de mala combustión y donde la emisión de partículas es todavía un problema importante.

A pesar del riesgo inherente a la salud que los PAHs poseen, prácticamente no se sabe nada de esta problemática en poblaciones ubicadas en torno a la cuenca del Valle de México como la Zona Metropolitana de Puebla (ZMP) que incluye a gran parte de Tlaxcala y localidades cercanas a la propia ZMP. Si bien esta zona urbana no se clasifica dentro de las 10 poblaciones con mayores niveles de partículas en México de acuerdo al “Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009)” [2], aún se reportan niveles de partículas PM10 (partículas con tamaño aerodinámico igual o menor a 10 micras) por arriba de la norma respectiva, lo cual indica que puede existir un problema potencial de PAHs en la región que afecta a la calidad del aire y a la salud de la población.

Por otro lado, estudios previos sobre: la meteorología a mediana escala en la región de Puebla-Tlaxcala [3]; la dinámica de los contaminantes en la zona de influencia de la ZMP [4]; y el transporte intercuenas de contaminantes entre el Estado de Morelos y el de Puebla [5], indican que el Valle Puebla-Tlaxcala y su entorno regional tiene las condiciones apropiadas para generar circulaciones de masas de aire donde se pueden acumular contaminantes o bien de ser el paso de flujos de viento conteniendo contaminantes generados fuera de esta cuenca atmosférica.

Con estos antecedentes, el Grupo Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM llevó a cabo una campaña de monitoreo en abril y mayo de 2012 en varios puntos de este valle con objeto de contribuir al entendimiento del problema de la contaminación del aire en el Valle Puebla-Tlaxcala y documentar el potencial de contaminación de especies como los PAHs en este valle.

En este trabajo se presentan los resultados del monitoreo de PAHs registrados en la localidad de Chipilo ubicada al suroeste de la ZMP y su posible origen. El sitio de Chipilo se localiza en la trayectoria típica transporte de contaminantes hacia y desde la ZMP y del lado poniente del valle donde recirculan las masa de aire en esta cuenca.

CAPITULO II

2. ANTECEDENTES

2.1 Descripción de la zona de estudio

En los últimos años el Estado de Puebla, y en particular la Zona Metropolitana de Puebla (ZMP), ha desarrollado un problema común con el crecimiento de la mancha urbana y que es la contaminación del aire asociada. El Estado de Puebla se ubica en la parte central del territorio nacional con una extensión de 34,306 km² con una población registrada en 2010 de 5 799829 habitantes. El estado incluye importantes zonas urbanas, entre las que destacan la ZMP, Teziutlán, Atlixco, Tehuacán, San Martín Texmelucan e Azúcar de Matamoros, que cuentan con un considerable parque vehicular, actividad industrial, habitacional y de servicios. La ZMP es la región urbana resultante de la conurbación e interacción de varias localidades de los municipios centro del estado de Puebla y sur de Tlaxcala y que se ubican dentro del llamado Valle de Puebla-Tlaxcala.

La ZMP conglomerada un total de 38 municipios, 18 del centro de Puebla y 20 del sur de Tlaxcala. Cuenta con una extensión territorial de 2,223 km² y una población aproximada de 2 470206 habitantes con una densidad media urbana de 82.5 h/ha [6]. De este estimado, aproximadamente el 70% radica en los Municipios de Puebla, San Pedro Cholula y San Martín Texmelucan, y el resto en los demás municipios. El Valle de Puebla-Tlaxcala limita al norte con las laderas escarpadas del bloque de Tlaxcala. Hacia el poniente se eleva suavemente hasta alcanzar las faldas de la Sierra Nevada; por el oriente termina donde comienzan las faldas del volcán Malinche, y por el sur se pierde en el estado de Puebla (Figura 1).

Como en todas las áreas pobladas sean estas urbanas o rurales, el uso indiscriminado de combustibles sólidos y fósiles genera contaminantes producto de la combustión incompleta. La actividad urbana, rural e industrial que se desarrolla en este valle genera importantes emisiones de contaminantes principalmente. La Tabla 1 presenta un estimado de las emisiones 2008 para la ZMP tomando como base el inventario de emisiones reportado en el Proaire 2012-2020 para el Estado de Puebla [104] y otras estimaciones para municipios de Tlaxcala suponiendo que existe una proporcionalidad con el número de habitantes y emisiones, además de otros cálculos mencionados al pie de dicha tabla.



Figura 1. Localización del Valle Puebla-Tlaxcala y de la ZMP (Adaptado de DIAU-BUAP. 2008) en el centro de México. En el cuadro del valle la línea azul marca los límites aproximados de la mancha urbana perteneciente al Estado de Puebla y en rojo los correspondientes al Estado de Tlaxcala.

Tabla 1. Estimado de inventario de emisiones del año 2008 por sector para la ZMP^d.

Sector	Ton/año				
	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NO _x
Fuentes fijas^a	527	172	1,153	356	998
Fuentes móviles^b	1,638	1,388	4,138	676,823	121,837
Fuentes área^c	7,310	6,747	4,868	49,397	3,025
Totales	9,475	8,307	24,311	726,576	126,858

^a El 62% de la industria del Estado de Puebla se ubica en la ZMP aunque se desconoce el número de empresas en los municipios correspondientes al Estado de Tlaxcala. Los municipios más importantes, Puebla y San Martín Texmelucan contribuyen con menos del 20% del total de emisiones por fuentes fijas del Estado de Puebla y pueden ser considerados como indicadores de las emisiones por fuentes industriales de la ZMP ya que en este caso no se considera que pueda ser proporcional a la población.

^b La mayor parte de las emisiones estatales por fuentes móviles se dan en los municipios de Puebla en la ZMP. Se toma como base el inventario de emisiones de las fuentes móviles de estos asumiendo que es el patrón proporcional en toda la ZMP y se extrapola al resto de todos los demás municipios suponiendo una linealidad con el número de habitantes.

^c En las fuentes área, los municipios de Puebla más importantes son: Puebla, Cholula y San Martín Texmelucan y contribuyen con un ~ 30% de las emisiones en general. Dado que la combustión doméstica es la fuente más dominante, seguida de labranza de tierras y otros procesos de combustión, se puede aproximar que para toda la ZMP el número de habitantes podría ser un estimado razonable para extrapolar las emisiones.

^d Fuente: Proaire 2012-2020 para el Estado de Puebla [104].

Las fuentes móviles son la principal fuente de emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) y monóxido de carbono (CO). Se estima un aproximado de 700,000 vehículos en la ZMP en base al número de habitantes y de vehículos en los municipios de Puebla dentro de esta zona metropolitana [104]. Tomando como representativa la clasificación de fuentes móviles del Proaire 2012-2020 para la ZMP [104], las contribuciones de CO son dominadas por vehículos de carga mayores a 3 toneladas (43%), seguidas de taxis y autos particulares (18% cada una de ellas), tractocamiones (4%) y autobuses (2%) con otras contribuciones de otros tipos. Para los NO_x , las emisiones más importantes provienen también de vehículos de carga mayores a 3 toneladas (61%), tractocamiones (13%), taxis (12%), automóviles particulares (5%) y autobuses (4%), con otras menores.

Por otro lado, las emisiones de materia particulada (PM) son dominadas por fuentes tipo área. Éstas en su mayoría son contribuciones de combustión doméstica (57%), seguidas de labranza de tierra (33%) y otras menores como asados de carne, combustión agrícola, ladrilleras y quemas agrícolas. Entre las menores se debe mencionar la quema de leña, la cual es una fuente muy importante de emisiones de PAHs. En el Proaire 2012-2020 [104] para el Estado de Puebla, se señala que la quema de leña en el Estado es cerca del 12% del total de energía generada por procesos de combustión. Factores de emisión por consumo de biomasa (madera) en casas rurales de China indican que se puede generar de 5 a 56 mg de PAHs por kg de madera quemada [115].

Las fuentes móviles también son importantes emisores de PAHs en áreas urbanas, aunque el tipo de PAHs emitido depende del tipo motor [9]. Los motores a diésel son los principales emisores de PAHs de bajo peso molecular, mientras que los motores a gasolina son los más importantes generadores de PAHs de alto peso molecular. Un estudio realizado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) en 2003 encontró una gran correlación entre CO y PAHs [10]. También se encontró un aumento significativo en las concentraciones de PAHs cuando se tenía influencia de vehículos a gasolina con el convertidor catalítico dañado o cuando se presentaba una mala combustión principalmente de diésel. Dado que en la ZMCM hay controles relativamente estrictos en las emisiones de fuentes fijas y en vehiculares, en tanto que en las ciudades en torno a ella no, es de esperarse que las emisiones de PAHs sean mayores en estas poblaciones vecinas.

De acuerdo al Proaire 2012-2020 de la ZMP [104], la contribución a las emisiones de PM_{10} en la ZMP son principalmente los vehículos de carga mayores a 3 ton (77%), seguida por tractocamiones (9%), automóviles particulares (4%), camionetas pick-up (3%), autobuses (3%) y taxis (2%) y otras. Haciendo una aproximación de las emisiones de PAHs contenidas por fuentes móviles con: (a) factores de emisión genéricos de PAHs para vehículos a diésel ($3,084.5 \pm 1,058.2 \mu\text{g PAHs veh}^{-1} \text{ km}^{-1}$) y no diésel ($565.5 \pm 427.9 \mu\text{g PAHs veh}^{-1} \text{ km}^{-1}$) [7]; (b) un estimado de los kilómetros recorridos por vehículo per cápita en la región Puebla-Tlaxcala ($2,361 \text{ vehículos-cápita año}^{-1}$) [8]; (c) el número de habitantes y vehículos en la ZMP reportado para 2010 (2,470, 206 h 700,000 vehículos, 10% a diésel y 90 % a gasolina) [104], se obtiene que se emite un rango estimado de 1.3 a 74.3 ton/año de PAHs totales (gas + partículas) por este sector en esta conurbación urbana.

La situación anterior tiene mayor relevancia cuando se considera el hecho de que la ZMP es el paso de una gran cantidad de vehículos de transporte de carga en el centro de México y cuyas emisiones no son incluidas en este inventario. Las carreteras más importantes del Estado son la carretera federal de cuota 150, México-Puebla que continúa al oriente para entrar a Veracruz y la carretera federal libre 150, paralela a la anterior; la carretera federal 119 que comunica a la ciudad de Puebla con Tlaxcala; la carretera federal Puebla-Atlixco-Azúcar de Matamoros; la carretera federal San Martín Texmelucan-Tlaxcala; y la carretera federal Atlixco-San Martín Texmelucan. La Tabla 2 muestra un estimado de las emisiones en la carretera federal de cuota 150 en el tramo San Martín Texmelucan-Puebla en 2012 a manera de ejemplo de esta importancia.

Tabla 2. Estimado de emisiones por fuentes móviles en el tramo de autopista San Martín Texmelucan-Puebla para el año 2012.

Tipo de vehículo	Vehículo/año ⁽¹⁾	Ton/año ⁽²⁾			
		PM	SO ₂	CO	NO _x
Automóviles	2,200,035	0.4	1.0	1180.9	183.1
Autobuses	254,212	1.9	0.6	162.6	41.3
Carga 2 ejes	160,060	0.1	0.3	2,097.9	26.5
Carga 3 ejes	131,814	2.5	0.7	288.0	44.4
Carga 4 ejes	229,105	5.0	1.5	339.9	91.1
Carga 5 ejes	28,246	0.5	0.2	17.0	18.4
Carga 6 ejes y más	97,291	1.7	0.9	18.4	8.6
Totales	3,100,763	12.1	5.3	4,104.7	413.3

¹ Fuente: SCT [116]

² Los factores de emisión fueron tomados de Mendoza et al., [117] de estudio de emisiones en autopista México-Querétaro suponiendo que podrían ser equivalentes a las condiciones del tramo San Martín Texmelucan-Puebla.

En general las emisiones de los diferentes contaminantes en la Tabla 2 son menos del 1% de las emisiones totales de las fuentes móviles estimadas para el Valle Puebla-Tlaxcala, pero reflejan la importancia de los vehículos de autobuses y carga en las emisiones de PM donde se presentan los PAHs y dan una idea de la importancia de las carreteras sobre la calidad del aire en torno a las mismas sobre todo en horas pico de tránsito.

2.2 Meteorología del Valle Puebla-Tlaxcala

La región Puebla-Tlaxcala es una cuenca atmosférica del conjunto de cuencas elevadas que conforman la Altiplanicie Mexicana. Según la clasificación climática de Köppen, la región donde se ubica la ZMP presenta un clima subtropical que está regulado por la altitud del valle y se ubica en la franja conocida como cinturón de los alisios [3]. Por su posición experimenta una temporada de sequía entre noviembre hasta abril (fría) y una temporada de lluvia de mayo a octubre (caliente). Durante la mitad caliente del año, con el desplazamiento hacia el norte de la zona subtropical de alta presión, la zona de los alisios aumenta en intensidad, latitud y altura, por lo que prácticamente todo el país queda bajo la

influencia de los vientos que soplan con una dirección original de NE a SO en superficie o de E a O en las alturas, recogiendo humedad del Golfo de México [3]. Durante el periodo frío del año, tanto la faja subtropical de alta presión como la zona de los alisios se desplazan hacia el sur, dominando los vientos del O en el norte y en las partes altas de la atmósfera de la porción central del país. En invierno, los vientos del O están asociados a frentes fríos y depresiones ciclónicas, que afectan las condiciones climáticas del norte del país y en ocasiones a las de la Altiplanicie Mexicana. Estos vientos, especialmente en las alturas, son considerablemente menos húmedos que los alisios, e imprimen al aire la sequedad característica que predomina en la mayor parte de la República Mexicana durante esta época.

La región Puebla-Tlaxcala tiene una circulación valle-montaña muy bien definida y es el resultado tanto de los flujos superiores, como de la interacción de estos flujos con la orografía de la región (canalizaciones) y de las diferencias térmicas ocasionadas por el calentamiento solar entre valles y laderas [11]. El factor topográfico más importante en las corrientes locales es el Volcán de la Malinche ubicado al NE del valle. El sistema de vientos de pendiente que se genera por el calentamiento o enfriamiento diferencial entre las caras de esta montaña y el valle domina sobre la ZMP. Durante el día el calentamiento más rápido de la parte alta, eleva la temperatura del aire en esta zona, induciendo un flujo ascendente por las diferencias de temperatura y densidad con el aire de las partes bajas. El segundo factor topográfico es el valle, en el que se puede anticipar un sistema de vientos simétrico y bien definido, a causa de su profundidad, alargamiento y orientación en el sentido N→S. Aunque la pendiente del valle es muy ligera, se forma una circulación térmica que recibe las contribuciones de regiones de menor altitud ubicadas al sur.

Los vientos catabáticos (montaña a valle) se presentan desde las 0:00 horas en invierno y las 2:00 horas mientras que en primavera hasta las 9:00 u 11:00 a.m. y están constituidos por los escurrimientos de aire frío del N y NE, encausados por las pendientes del valle en el sentido N→S y de la Malinche en el sentido NE→SO, ubicada al noreste de la ZMP. Estos escurrimientos fluyen por arriba de la capa de inversión que se forma durante la noche en el valle y que en los meses secos puede alcanzar entre 50 y 100 m. La presencia de esta capa se distingue por la presencia de calmas o vientos ligeros del NE en superficie. Al disolverse esta capa de inversión se establecen los vientos anabáticos (valle a montaña) que debido a la orientación que tiene el valle son del S. Los cambios en la dirección del viento a media mañana, quedan separados por un tiempo de transición relativamente corto en el que se forman pequeñas circulaciones ciclónicas, principalmente en la parte central del valle.

Toda la tarde hasta una hora después de la puesta del sol dominan los vientos del S generados por el calentamiento del aire en el fondo del valle. Al anochecer se presenta un nuevo periodo de transición que puede ser más prolongado que el de media mañana, y en el que una vez que pierden fuerza los vientos del S y no al no haberse consolidado los vientos catabáticos, se impone un sistema de circulación nocturno más amplio. En la primera parte de la noche predomina una corriente del E que tiene su origen en los valles de Tepeaca y Oriental cuyo flujo es canalizado hacia el SE por el estrangulamiento que se forma entre las faldas de la Malinche, en su parte sur, y la sierra de Amozoc. La Figura 2 muestra rosas de vientos registradas entre abril y mayo en Huejotzingo, Puebla, localizado en la parte central del Valle Puebla-Tlaxcala donde se pueden observar estas variaciones [4].

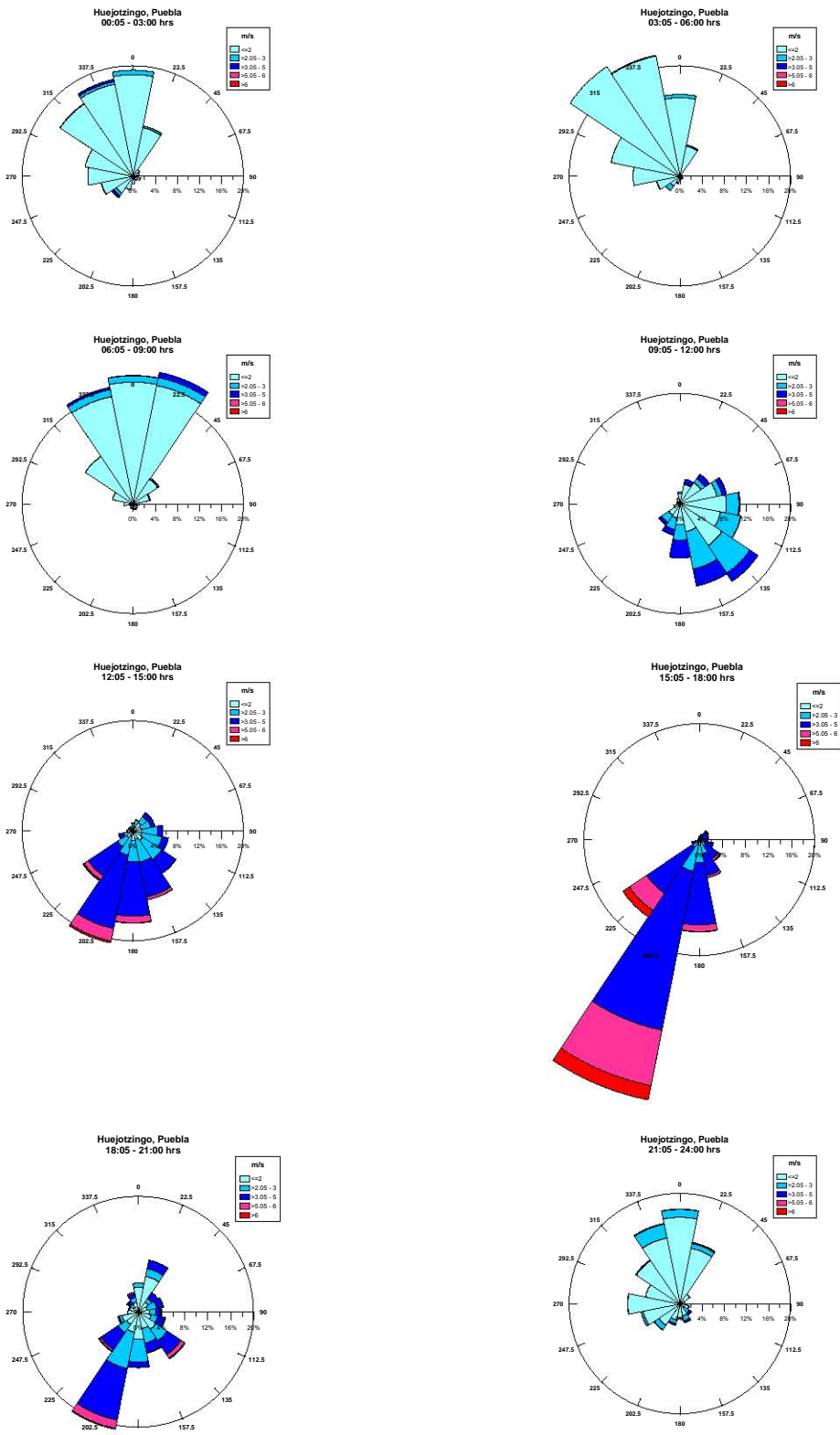


Figura 2. Rosas de vientos en periodos de 3 horas cada uno con datos registrados en Huejotzingo, Puebla entre el 3 de abril al 14 de mayo de 2009.

La complejidad de la interacción entre los vientos de valle y de montaña en el valle Puebla-Tlaxcala combinados con la influencia de vientos a escala sinóptica se ilustra en la Figura 3 donde se presenta un modelo en 3-D de la circulación montaña-valle en la región bajo estudio. Este modelo fue realizado por Lauer y Klaus [3]. Según este modelo, vientos de superficie que se dirigen al sur son atrapados por un sistema sinóptico con un flujo en la altura en la dirección opuesta entre 1500-2000 m sobre la altura media del valle. Las ramificaciones del flujo que viene del sur convergen con un flujo que proviene de la cuenca de Apan en una amplia zona. Esto favorece la elevación de corrientes dentro de la zona de convergencia que es más notable en la parte norte de la Sierra Nevada. Los vientos catabáticos están bien desarrollados sobre las laderas del este de la Sierra Nevada especialmente por la mañana. En la tarde cuando el calentamiento solar se intensifica hacia el oeste los vientos de ladera son también más intensos sobre las laderas del oeste de la Malinche. En consecuencia se produce una asimetría en flujo de ladera por el calentamiento térmico en las superficies de las laderas del este de la Sierra Nevada que les da el sol y los efectos de la sombra sobre las laderas todavía sin sol del oeste de la Malinche. La circulación vertical generalmente responde positivamente al grado de actividad térmica. Así, cerca de la superficie, predomina una corriente de E→O que fluye sobre la capa de inversión superficial de la mañana, mientras que a niveles elevados, se desarrolla un flujo con dirección opuesta que cruza el valle.

Así, la combinación de todos estos efectos hacen que las emisiones de contaminantes que se generan en el Valle Puebla-Tlaxcala pueden transportarse dentro del mismo valle e incluso estar recirculando, inicialmente como contaminantes primarios, y posteriormente como contaminantes secundarios formados por mecanismos de química atmosférica de los primarios.

Por otro lado, dos factores meteorológicos importantes que también se deben considerar en el estudio de la contaminación del aire son la temperatura y la insolación, básicamente por su asociación en la formación fotoquímica de contaminantes secundarios. Mientras que altas temperaturas favorecen tanto la emisión (por evaporación) de COVs que son precursores de ozono, como la velocidad de muchas reacciones de química atmosférica. En tanto que una alta insolación traducida en niveles de radiación solar intensa favorece los mecanismos fotoquímicos asociados. La región entre Puebla y Tlaxcala tiene una temperatura media anual de 16°C. Las temperaturas más bajas corresponden a las laderas montañosas más elevadas. La temperatura anual aumenta hacia el sur del estado de Puebla, que es menos elevado, donde alcanza valores de 24°C (zona de Piaxtla-Acatlán). El mes de enero es generalmente el más frío del año donde las temperaturas medias van entre 12 a 14°C.

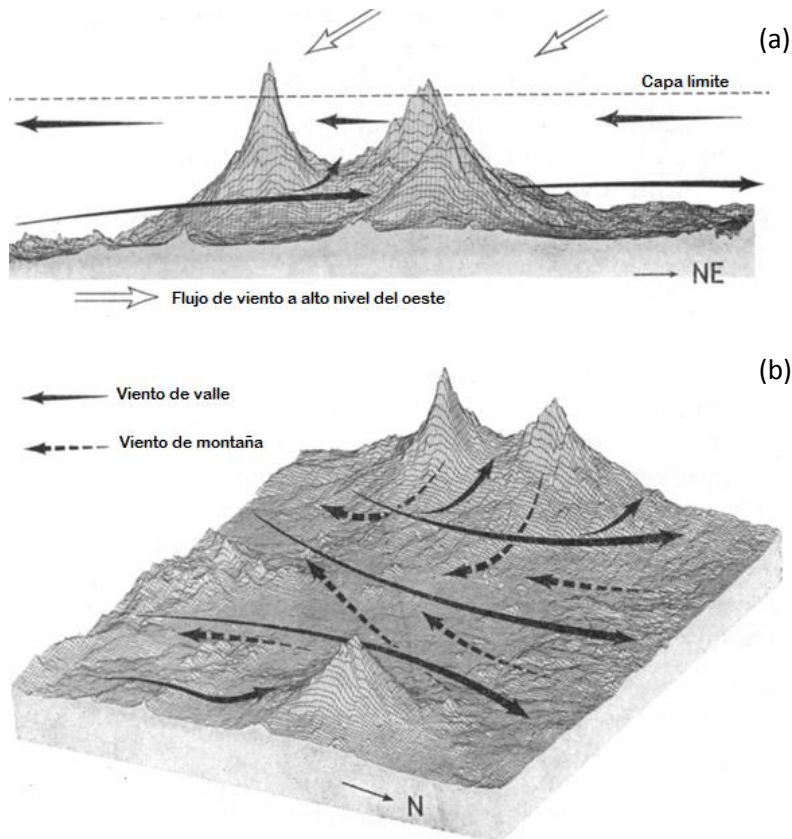


Figura 3. Modelo idealizado de la circulación en el Valle Puebla-Tlaxcala en dos planos, (a) vertical orientado al noroeste, y (b) en vista 3-D (adaptado de Lauer y Klaus, 1975). Las elevaciones al fondo representan la Sierra Nevada y al frente la Malinche. La capa limite se supone se ubica a ~ 1500-2000 m sobre el nivel medio del valle.

Por otro lado, los meses más calurosos en la región son abril y mayo. Aunque una vez iniciadas las lluvias la temperatura comienza a decrecer debido al aumento de nubosidad. La temperatura máxima extrema en la región puede alcanzar entre 28 y 30°C entre abril y mayo, mientras que la temperatura máxima promedio está entre 23 y 24°C también entre abril y mayo. Al sur del Estado de Puebla se pueden alcanzar entre 38 y 40°C. La temperatura mínima promedio baja hasta 2°C en las laderas de la Sierra Nevada.

Con respecto a la nubosidad también hay una estacionalidad. La Tabla 3 presenta una estadística obtenida por Lauer y Klaus [3] sobre el porcentaje de días nublados por mes en el Valle Puebla-Tlaxcala. Combinando la información de temperatura y nubosidad, se puede decir que de abril y mayo hay un mayor potencial para la formación de ozono.

Tabla 3. Porcentaje de nubosidad por mes en el Valle Puebla-Tlaxcala.

Mes	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
%	60	65	59	48	36	23	6	19	5	13	58	54

2.3 Justificación del estudio

Los PAHs son una clase de compuestos semivolátiles que son formados principalmente durante la combustión de combustibles fósiles y biomasa a través de mecanismos de condensación y acumulación gas-a-partícula. Los PAHs están asociadas principalmente a las partículas ultrafinas ($\leq 0.1 \mu\text{m}$ de diámetro) ya que se adhieren estas partículas mediante enlaces de hidrogeno en el proceso de condensación. Las emisiones de los escapes de vehículos se reconocen en conjunto como el mayor contribuidor de PAHs en áreas urbanas [9]. Los perfiles de emisión de PAHs varían de acuerdo al tipo de motor, siendo los motores a diésel la mayor fuente de PAHs de bajo peso molecular, mientras que los motores a gasolina son la principal fuente de PAHs de alto peso molecular, tal como el benzo(a)-pireno y el dibenzo(a,h) antraceno [12]. Miguel [12] sugiere que los PAHs generados por fuentes vehiculares siguen dos mecanismos de formación: un proceso de combustión que lleva a la formación de PAHs derivados de la combustión de gasolina y diésel en el modo ultrafino de las partículas (partículas $\leq 0.1 \mu\text{m}$ de diámetro) y un proceso de no combustión asociado con los PAHs derivados del diésel que se encuentran principalmente en el modo acumulación (modo aiten entre 0.02 y $0.01 \mu\text{m}$, también partículas con diámetro entre 0.10 y $1 \mu\text{m}$). La mayor parte de la masa de los PAHs se encuentra en éste último modo. Ziemann y colaboradores [110] sugieren que el modo de nucleación de los PAHs (partículas con diámetro entre 0.005 y $0.02 \mu\text{m}$) de motores a diésel son formados por condensación después de la combustión.

Muchos de los PAHs son conocidos o sospechosos de ser cancerígenos y pueden ser transformados en sub productos más tóxicos en la atmósfera [10]. Las partículas finas pueden depositarse en los pulmones y ejercer su toxicidad sobre periodos largos de tiempo. La exposición a PAHs ha sido asociada con nacimientos de niños con un peso bajo [13] y con síntomas respiratorios en infantes [14]. Si bien en la Ciudad de México, donde las medidas de control de la contaminación han sido más estrictas, se han encontrado concentraciones muy elevadas de PAHs [15], se espera que en poblaciones en torno a ella donde los controles son muy laxos o prácticamente inexistentes, estos compuestos puedan presentar un riesgo potencial muy serio a la salud por lo que se requiere una información más completa sobre su distribución espacial y temporal, sus fuentes, y transformaciones en la atmósfera.

Después del proceso de combustión, los PAHs pueden encontrarse en alguna de las tres matrices ambientales (agua, aire o suelo), ya que las matrices están relacionadas entre sí. Los PAHs adheridos a las partículas emitidas a la atmosfera viajan grandes distancias y pueden depositarse en las otras matrices mediante la deposición húmeda – seca. Su permanencia en cada matriz depende de la volatilización y solubilidad de los PAHs. Los PAHs son casi insolubles en agua lo que hace que se volatilicen o transformen y regresen a la atmosfera. También pueden sedimentarse, pasar a aguas subterráneas y así reiniciar el ciclo. Sin embargo, a pesar de que los PAHs se pueden encontrar en las tres matrices, la vía de exposición más probable es la respiración de PAHs que están unidos a partículas de polvo o a otras partículas en el aire. La mayor fuente de exposición extramuros es al aire contaminado. El aire urbano contaminado proviene de diversas fuentes, como emisiones vehiculares y productos de combustión, mientras que en ambientes rurales la quema de

biomasa es la principal fuente. Por otro lado, la mayor fuente de PAHs intramuros a la que las personas están expuestas es al humo del cigarro. Se ha estimado que fumar un paquete de cigarrillos al día resulta en la exposición de hasta 5 µg/día de PAHs cancerígenos [130].

El sistema respiratorio constituye la principal vía de entrada del material particulado en el organismo. La deposición de las partículas en diferentes partes del cuerpo humano depende del tamaño, forma y densidad de las partículas, así como de la respiración del individuo (nasal u oral). Posteriormente, los efectos que puede inducir el material particulado en el organismo dependen de la granulometría, la morfología y la composición química de las partículas, el tiempo de exposición y la susceptibilidad de cada persona. Todas las partículas de diámetro <10 µm (PM10, partículas torácicas) tienen un tamaño suficiente para penetrar en la región traqueobronquial, pero sólo aquellas de diámetro < 2.5 µm (PM2.5, partículas alveolares) pueden alcanzar la cavidad alveolar y, por tanto, provocar mayores afecciones [17]. En la Tabla 4 se resumen la capacidad de penetración de las distintas fracciones del material particulado atmosférico en el organismo [18].

Tabla 4. Material particulado atmosférico en el organismo

Tamaño	Ubicación
>PM10	Laringe, faringe, cavidades nasales (> 10 µm)
PM10 - 2.5 (10µm – 2.5 µm)	Tráquea (10 – 6 µm), bronquios (6 – 3 µm)
PM2.5 (< 2.5 µm)	Bronquiolos (3 – 1 µm)
PM1 (< 1 µm)	Alvéolos (< 1 µm)

Al margen del diámetro de partícula, los efectos en la salud del material particulado atmosférico dependen de su composición química. A pesar de que en la actualidad existen todavía incertidumbres acerca de los efectos provocados por las diferentes especies químicas, la mayoría de estudios apunta a que el mayor impacto en la salud viene causado por las partículas de carbono elemental (EC), compuestos orgánicos (OM, concretamente PAHs), sulfatos y nitratos, partículas ultrafinas (<0.1 µm) y determinados metales (As, Cd, Fe, Zn y Ni) [17] [19]. El hecho de que la mayoría de estas partículas se acumulen en la fracción PM_{2.5} contribuye a incrementar sus efectos adversos sobre la salud.

Entonces, las partículas finas que se encuentran en el aire pueden ser inhaladas y retenidas en los pulmones, convirtiéndose en acarreadores de la mayoría de compuestos orgánicos mutagénicos y cancerígenos en humanos, así, los PAHs están relacionados a las enfermedades cardiopulmonares y muerte por su exposición continua.

La Agencia Federal para la Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos considera como prioritarios a 16 PAHs y junto con la Agencia Internacional en la Investigación del Cáncer (IARC) los clasifican como cancerígenos o no cancerígenos (Tabla 5).

Tabla 5. Lista de los principales PAHs considerados por la EPA como prioritarios.

PAHs	Potencial Cancerígeno [21]	Peso molecular	Presión de vapor [131]
	IARC	g/mol	(torr a 20°C)
Naftaleno	2B	128.2	4.92×10^{-2}
Acenaftileno	-	152.2	2.9×10^{-2}
Acenafteno	3	154.2	2.0×10^{-2}
Fluoreno	3	166.2	1.3×10^{-2}
Fenantreno	3	178.2	6.8×10^{-4}
Antraceno	3	178.2	1.96×10^{-4}
Fluoranteno	3	202.3	6.0×10^{-6}
Pireno	3	202.3	6.85×10^{-7}
Benzo(a)antraceno	2A	228.3	5.0×10^{-9}
Criseno	3	228.3	6.3×10^{-7}
Benzo (b)fluoranteno	2B	252.3	5.0×10^{-7}
Benzo (k) fluoranteno	2B	252.3	5.0×10^{-7}
Benzo (a) pireno	2A	252.3	5.0×10^{-7}
Dibenzo (h,a) antraceno	2A	278.4	1.0×10^{-10}
Benzo (ghi) perileno	3	276.3	1.0×10^{-10}
Indenol (1,2,3-c,d)pireno	2B	276.3	1.0×10^{-10}

2A: probablemente cancerígeno en humanos.

2B: posiblemente cancerígeno en humanos.

3: no calificable como cancerígeno en humanos.

-: no experimentado en humanos.

Velasco y colaboradores [9] sugieren que para realizar una evaluación del riesgo asociado a la presencia de PAHs es necesario no solo medir la concentración de los PAHs, sino que se debe también se debe incluir el total del área de superficie activa, ya que ésta es una característica crítica en muchos procesos en los cuales las partículas están involucradas, y porque los PAHs son formados principalmente por moléculas localizadas en las capas externas de las partículas, haciendo más importante a la superficie activa para la interacción con las células y los efectos en la salud que el núcleo de las partículas.

Considerando que la emisión de PAHs podría ser importante en el Valle Puebla-Tlaxcala, y donde una población de más de 2.5 millones de habitantes esta potencialmente expuesta a estos contaminantes, se justifica plenamente la realización de un estudio de diagnóstico de la situación actual. De esta forma, el objetivo de este trabajo es básicamente documentar por primera vez, tanto los niveles de PAHs como su posible origen en una zona aledaña típica a la Ciudad de México como el valle de Puebla-Tlaxcala.

CAPITULO III

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

- Establecer un diagnóstico de las concentraciones y el patrón de comportamiento de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs) en un sitio receptor de contaminantes del aire cercano a la Zona Metropolitana de la Ciudad de Puebla.

3.2 Objetivo específico

- Medir la concentración de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs).
- Medir el área de superficie activa (DC) de las partículas.
- Identificar el posible origen de los PAHs mediante la interpretación de cocientes entre los PAHs y la DC en periodos temporales.
- Interpretar las correlaciones entre PAHs, DC y otros contaminantes trazadores de procesos de combustión para identificar posibles fuentes de emisión y mecanismos de fisicoquímica atmosférica asociados al origen de este tipo de compuestos en una zona semi-rural durante la temporada de mayor potencial de actividad fotoquímica en el centro de México.
- Establecer un comparativo entre los niveles de PAHs y DC en el valle de Puebla con otros reportados en el mundo.
- Examinar las posibilidades y los límites de los instrumentos PAS2000CE y DC2000CE

CAPITULO IV

4 FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1 Partículas

4.1.1 Origen y subdivisiones

El material particulado atmosférico se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera [23]. Las partículas (primarias) pueden ser emitidas a la atmósfera por una gran variedad de fuentes de origen natural o antropogénico, como se presenta en la Tabla 6 [24].

Tabla 6. Fuentes de origen de partículas (natural o antropogénico)

Fuentes de origen de partículas	
Naturales	Antropogénicas
Erosión del suelo	Quema de combustibles fósiles
Transporte de sal marina	Quemas en campos agrícolas
Erupciones volcánicas	Procesos industriales

No obstante, las partículas secundarias también pueden ser generadas por procesos físicos en conjunto con reacciones químicas ya sea a partir de las partículas primarias existentes o por formación a partir de gases precursores (Figura 4). Dichas reacciones químicas pueden consistir en la interacción entre gases precursores en la atmósfera para formar una nueva partícula por condensación, o entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación [25].



Figura 4. Fuentes primarias y secundarias del material particulado (Modificado de [26]).

El material particulado atmosférico consiste en una mezcla compleja de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica como se presenta en la Tabla 7, con diferentes distribuciones granulométricas y composición química, ambas condicionadas por la composición de los gases que las rodean.

Tabla 7. Tipo de material particulado atmosférico por origen.

Material Particulado	Emisiones a nivel terrestre y escala global de material particulado en la atmósfera (%)	Fuente	Origen
Material mineral	44	Natural	Primario
Aerosol Marino	38	Natural	Primario
Compuestos de Azufre	7 – 10	Natural Antropogénico	Secundario
Compuestos de Nitrógeno	2 – 5	Natural Antropogénico	Secundario
Compuestos de Carbono	2- 5	Natural Antropogénico	Primario Secundario

[118]

En base a la granulometría las partículas suspendidas en la atmosfera tienen diversos diámetros siendo el predominante las partículas con un diámetro de 0.1 a 1.0 μm . Las partículas con un diámetro menor a 0.1 μm muestran un comportamiento similar al de las moléculas y están caracterizadas por grandes movimientos aleatorios causados por colisiones con las moléculas de gas. Las partículas con un diámetro mayor a 1 μm , pero menor de 20 μm , tienden a seguir el movimiento del gas por el que son llevadas [24].

La combustión puede producir partículas de carbono elemental, con un diámetro entre 0.1 y 1 μm como el hollín; por lo que, dentro de las ciudades es necesario destacar las emisiones del tráfico, y en especial las de los vehículos a diésel que tienen una contribución de niveles de materia carbonosa cinco veces mayor a la de los vehículos con motores de gasolina [27].

4.1.2 Tamaños de partículas

Generalmente se identifican diferentes rangos de tamaños de partícula denominados “modos”, que dependen del diámetro (μm) de las partículas y están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas, las cuales son: nucleación, Aitken, acumulación y modo gruesa [25], [20], [28]. La Tabla 8 presenta una clasificación por tamaño de partícula. En general, la granulometría y la composición química del material particulado suelen ser características del foco emisor.

Tabla 8. Rangos de tamaño de partículas

Modo	Diámetro (μm)			Rango de mayor concentración de partículas (μm)	Origen
Nucleación	0 – 0.02	Ultrafinas	Finas	0.005 – 0.015	Primario
Aitken	0.02 – 0.1			0.03 - 0.1	Primario Secundario
Acumulación	0.1 – 1			0.15 – 1.0	Secundario
Gruesa	Mayores a 1		Gruesas	2 - 20	Primario Secundario

Teóricamente las partículas finas son aquellas con un diámetro menor a $1\mu\text{m}$ (Nucleación, Aitken y Acumulación) y las partículas gruesas las que tienen un diámetro mayor a $1\mu\text{m}$. En términos de calidad del aire se definen también cuatro parámetros fundamentales: Partículas Suspendidas Totales (PST), Material Particulado de $10\mu\text{m}$ de diámetro (PM_{10}), Material Particulado de $2.5\mu\text{m}$ de diámetro ($\text{PM}_{2.5}$) y Material Particulado de $1\mu\text{m}$ de diámetro (PM_1) (Figura 5).

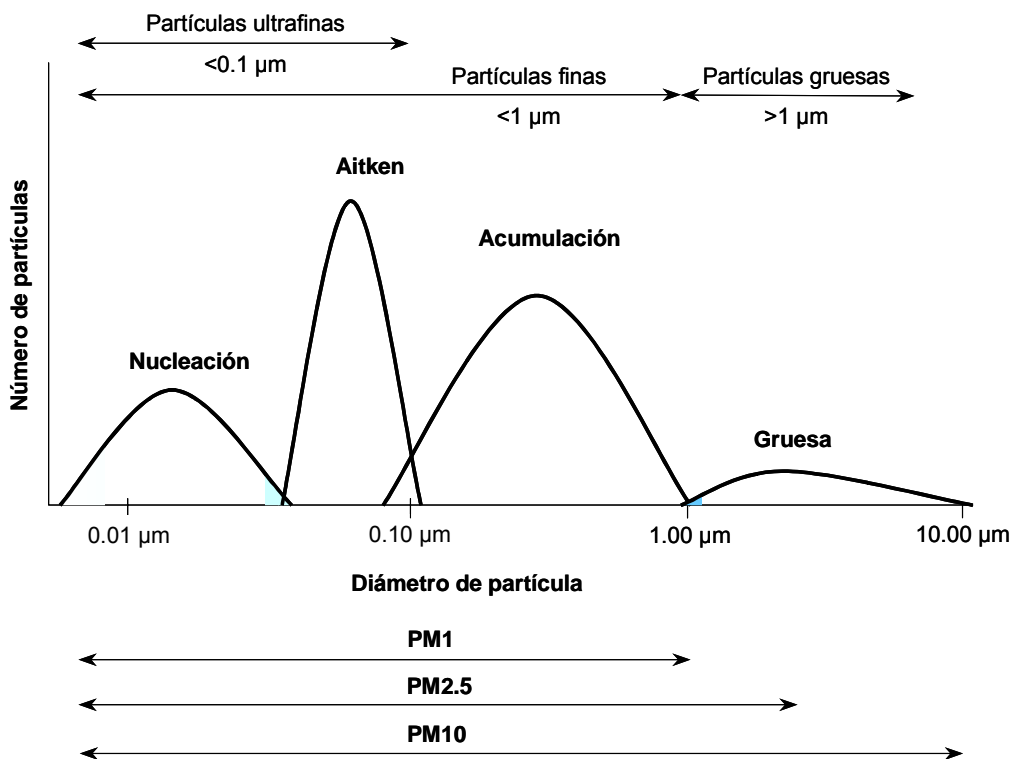


Figura 5. Distribución de partículas en función del diámetro (modificado EPA 1996) [18]

El modo de nucleación depende de la concentración del gas precursor, la humedad relativa y la temperatura, aunque también la nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa [29]. Las partículas en el modo Aitken pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas del modo de nucleación). Las de origen secundario se forman por procesos de coagulación a partir del modo de nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos y orgánicos), así, mediante estos procesos físicos en la atmósfera (Figura 6). Las partículas del modo Aitken crecen hasta formar parte del modo de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en gotas de agua en las nubes.

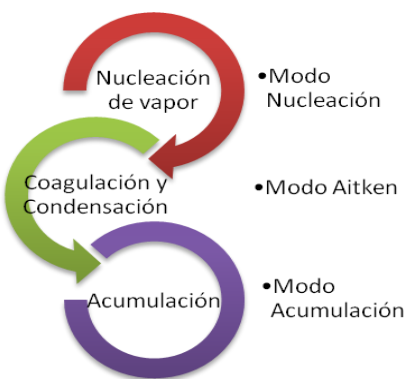


Figura 6. Procesos físicos para la formación de partículas finas [30].

Otra característica de las partículas es que estas tienen cavidades, así como una superficie externa e interna. La superficie activa determina la tasa de crecimiento de las partículas por condensación en la superficie, la máxima velocidad de reacciones químicas que implican el gas portador, y la actividad catalítica. La superficie activa también determina la deposición de partículas por impacto y por difusión en los filtros de partículas. Por ejemplo, conociendo la superficie activa se puede anticipar la deposición de partículas en el tracto respiratorio humano interno y externo. Por lo tanto, la superficie activa es una de las más importantes propiedades físicas de las nanopartículas en un gas portador y debería ser determinada rutinariamente para caracterizar la contaminación de este tipo de partículas en el aire [31].

4.1.3 Vida media de las partículas en la atmósfera

Tras su emisión o formación en la atmósfera, la remoción de la atmósfera del material particulado en suspensión se produce por diversos mecanismos, bien por deposición seca o por deposición húmeda, cuya eficacia depende esencialmente de la turbulencia local, del diámetro, composición química y propiedades termodinámicas de las partículas.

La vida media de las partículas en el modo de nucleación (menores a $0.02\ \mu\text{m}$) es muy reducida (horas) debido a su rápida transformación al modo Aitken. El tiempo de residencia en suspensión de las partículas en el modo grueso incrementa al disminuir el diámetro: varias horas para las partículas de diámetro mayor a $20\ \mu\text{m}$, y de 2-4 días para partículas de $2\text{-}3\ \mu\text{m}$. Finalmente, las partículas en el modo acumulación y en el límite superior del modo Aitken ($0.1\text{-}1\ \mu\text{m}$) presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera [23].

El transporte de partículas se produce principalmente en la troposfera libre, aunque en áreas cercanas al foco emisor, la capa límite también se ve afectada en determinadas épocas del año. En la troposfera libre el transporte se ve favorecido por dos factores: a) el aumento de la velocidad del viento con la altura, y b) la menor incidencia en la altura de los procesos de lavado de las masas de aire [32].

En cuanto a su composición química, la vida media de las partículas tiene mucho que ver con el carácter higroscópico de las mismas. Las partículas de diámetro mayor a $0.1\ \mu\text{m}$ (modos de acumulación y grueso) actúan como eficientes núcleos de condensación debido a que suelen contener una importante fracción soluble en agua, y es por ello que uno de sus principales mecanismos de remoción de la atmósfera es la deposición húmeda. De esta manera, la vida media de las partículas entre $0.1\text{-}1\ \mu\text{m}$ se considera similar a la del agua (alrededor de 10 días) [33]. Por el contrario, las partículas carbonosas son de naturaleza más hidrofóbica, y por tanto es necesario el transcurso de cierto tiempo hasta que la oxidación de la superficie de estas partículas permita su remoción por deposición húmeda. Como resultado, la vida media de las partículas carbonosas es superior a la de la fracción soluble [34].

Por último, la vida media puede depender también de las propiedades termodinámicas de las partículas. La distribución entre las fases sólida y gaseosa de numerosas especies químicas depende de las condiciones ambientales, tales como la temperatura y la humedad relativa. Este hecho es especialmente importante para especies como el nitrato de amonio y los compuestos orgánicos volátiles [35]. Las mayores variaciones de humedad y temperatura se producen con el cambio de estaciones en el año, por lo que las concentraciones de estas especies presentan una determinada evolución estacional. Por ejemplo, el nitrato de amonio (NH_4NO_3) no es en términos generales estable en fase particulada en verano [36], [37], [38], [16], y es por ello que la evolución estacional de este compuesto en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ suele presentar máximos en invierno y mínimos en verano. Sin embargo, otro compuesto relacionado es el sulfato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] que presenta una elevada estabilidad y consecuentemente un tiempo de residencia mayor, de tal modo que es utilizado con frecuencia como trazador de transporte a larga distancia [25], [28] [23].

Las partículas presentes en el aire representan un problema en la calidad del aire ya que incrementan las reacciones químicas en la atmósfera, reducen la visibilidad, alteran los ciclos de precipitación y son acarreadores de contaminantes que pueden ser inhalados por el hombre donde las partículas se alojan en los pulmones generando diversas enfermedades pulmonares, la magnitud del problema depende de la composición física y química de las partículas, tamaño de partícula y concentración de partículas [24].

4.2 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos

4.2.1 Estructura molecular

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) son moléculas orgánicas compuestas de átomos de carbono e hidrógeno teniendo al menos dos anillos aromáticos fusionados (dos anillos aromáticos que comparten un borde en común). Estos compuestos son sólidos y generalmente tienen altos puntos de fusión y ebullición. Estos son no polares y son extremadamente insolubles en agua. La presión de vapor para los PAHs puros varían y este factor puede afectar a la cantidad que puede ser absorbida dentro de la materia particulada.

Los PAHs están asociados con la combustión incompleta de la quema de combustibles fósiles, madera, basura, tabaco u otros materiales orgánicos. Estos usualmente se encuentran en mezclas complejas tales como el hollín o el alquitrán. Hay más de 100 diferentes moléculas de PAHs, pero, las principales organizaciones mundiales tienden a considerar sólo aquellos que tienen una presencia más significativa en cuanto a peligrosidad y frecuencia. La Figura 7 muestra la estructura e información de algunos PAHs representativos.

4.2.2 Mecanismos de formación de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos

Los PAHs presentes en el ambiente son resultado de la combustión incompleta, de hecho, solamente tres PAHs (acenafteno, acenaftileno y antraceno) son producidos en cantidades significativas en la industria química. La cantidad de PAHs formados debido a la quema incompleta dependerá del material usado y de la eficiencia de la fuente de combustión. El mecanismo de formación ocurre en la fase gaseosa con una transición subsecuente hacia la forma particulada generalmente encontrada en la atmósfera. En teoría los PAHs son formados tanto por la degradación de moléculas grandes de combustible y por la polimerización de pequeñas moléculas orgánicas dentro de la flama de hidrocarburos.

El mecanismo más importante de formación tiene lugar por medio de la producción de radicales libres, producto de una pirólisis a temperaturas de entre 500°C y 800°C de los hidrocarburos en la zona reductora de la llama (comúnmente en el centro de la misma), en la que existe una demanda de O₂. En esta zona las reacciones de propagación en cadena por parte de los radicales se ven favorecidas. Las primeras especies formadas son de una alta reactividad y se estabilizan por medio de la formación de anillos, de reacciones de condensación, de deshidrogenación, reacciones Diels-Alder, expansiones de anillo y otras. Como resultado se forman moléculas aromáticas que condensan en las zonas más frías de la llama, ayudadas por partículas que coexisten cercanas al medio donde ocurre la combustión (pirólisis). Como ejemplo, en la Figura 8 se indica el mecanismo de formación del benzo(a)pireno bajo las condiciones citadas [39]:

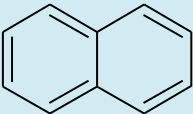
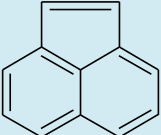
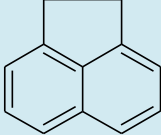
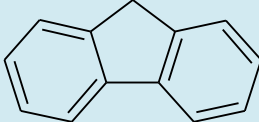
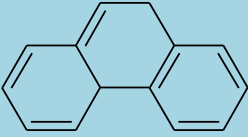
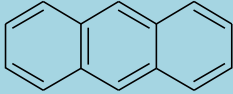
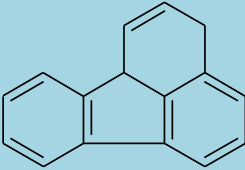
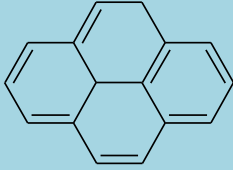
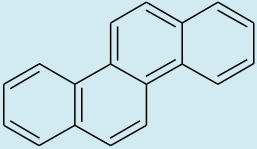
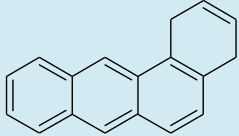
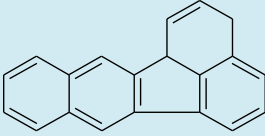
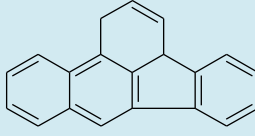
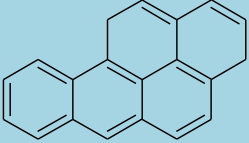
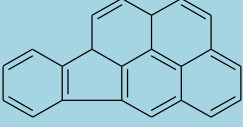
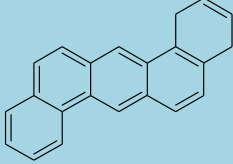
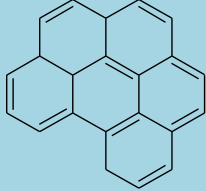
 <p>Naftaleno</p> <p>Peso molecular: 128.2g/mol Punto de fusión:80.2°C Punto de ebullición: 217.9°C</p>	 <p>Acenaftileno</p> <p>Peso molecular: 152.2g/mol Punto de fusión: 92-93°C Punto de ebullición:265-275°C</p>	 <p>Acenafteno</p> <p>Peso molecular: 154.2g/mol Punto de fusión:95°C Punto de ebullición:279°C</p>	 <p>Fluoreno</p> <p>Peso molecular: 166.2g/mol Punto de fusión:116.5°C Punto de ebullición:295°C</p>
 <p>Fenantreno</p> <p>Peso molecular: 178.2g/mol Punto de fusión:100°C Punto de ebullición:340°C</p>	 <p>Antraceno</p> <p>Peso molecular: 178.2g/mol Punto de fusión:218°C Punto de ebullición:342°C</p>	 <p>Fluoranteno</p> <p>Peso molecular: 202.3g/mol Punto de fusión: 110.8°C Punto de ebullición:393°C</p>	 <p>Pireno</p> <p>Peso molecular: 202.3g/mol Punto de fusión: 156°C Punto de ebullición: 393°C</p>
 <p>Criseno</p> <p>Peso molecular: 228.3g/mol Punto de fusión: 255°C Punto de ebullición: 448°C</p>	 <p>Benzo(a)antraceno</p> <p>Peso molecular: 228.3g/mol Punto de fusión:160°C Punto de ebullición:435°C</p>	 <p>Benzo(k)fluoranteno</p> <p>Peso molecular: 252.3g/mol Punto de fusión: 215.7°C Punto de ebullición: 480°C</p>	 <p>Benzo(b)Fluoranteno</p> <p>Peso molecular: 252.3g/mol Punto de fusión:168.3°C Punto de ebullición: ----</p>
 <p>Benzo(a)pireno</p> <p>Peso molecular: 252.3g/mol Punto de fusión:178.5°C Punto de ebullición:311°C(a 10Torr)</p>	 <p>Indenol(1,2,3-c,d)pireno</p> <p>Peso molecular: 276.3g/mol Punto de fusión:163.6°C Punto de ebullición:530°C</p>	 <p>Dibenzo(a,h)antraceno</p> <p>Peso molecular: 278.4g/mol Punto de fusión:262°C Punto de ebullición:-----</p>	 <p>Benzo(g,h,i)perileno</p> <p>Peso molecular: 276.3g/mol Punto de fusión:273°C Punto de ebullición:550°C</p>

Figura 7. Hidrocarburos policíclicos aromáticos clásicos y propiedades físicas (Modificada) [16].

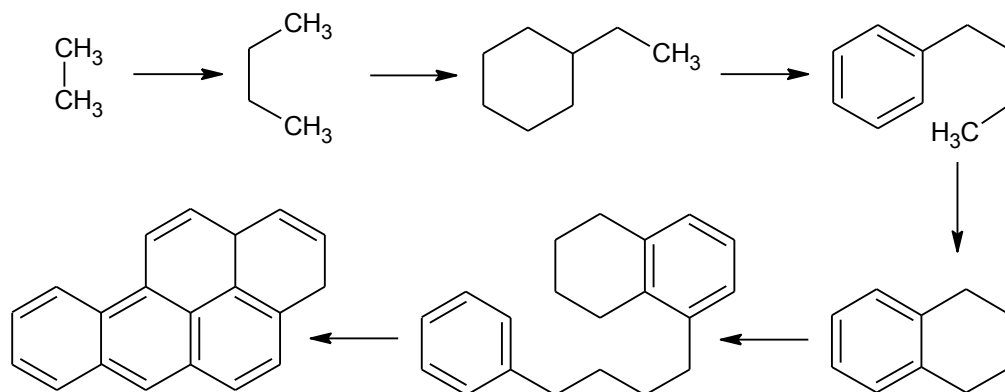


Figura 8. Formación del benzo (a) pireno

Los PAHs que se encuentran en la atmósfera están asociados principalmente con la materia particulada. Los que están en fase de vapor se adsorben en la partícula como gas enfriado a través de enlaces de hidrogeno. La condensación también puede ser un mecanismo para la formación de partículas pero al parecer las presiones de vapor de los PAHs no son lo suficientemente altas en la mayoría de las fuentes de combustión para que esto ocurra.

Una gran fracción de masa de PAHs puede ser asociada con partículas finas, el 90-95% del PAHs particulado está asociado a partículas con un diámetro menor de $3.3\mu\text{m}$ y las distribuciones de los picos están localizados entre 0.4 y $1.1\mu\text{m}$ [34]. En presencia de altas concentraciones de partículas casi se puede esperar una adsorción completa de PAHs en las partículas. La temperatura es otro factor que afecta el enlace PAHs-partícula en comparación con los estados de vapor. Los experimentos han demostrado que se encuentra mayor cantidad de PAHs adsorbidos en materia particulada a temperaturas más bajas (5°C) que a temperaturas altas (290°C).

Miguel [12] sugiere que los PAHs que provienen de las fuentes de tráfico siguen dos mecanismos de reacción:

- Un proceso de combustión que lleva a la formación de PAHs derivados de gasolina y diésel, básicamente en modo ultrafino (partículas $<0.10\mu\text{m}$ de diámetro).
- Un proceso de no combustión asociado con PAHs derivados de diésel que se encuentran principalmente en el modo de acumulación (partículas con un diámetro entre 0.10 y $1\mu\text{m}$).

4.2.3 Fuentes de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos

Los PAHs son liberados a la atmósfera mediante procesos naturales y antropogénicos. Fuentes naturales de emisión incluyen desde volcanes hasta incendios forestales. Las fuentes de emisión antropogénicas producen la mayor cantidad de PAHs. Una fuente de emisión importante hacia el aire de PAHs es la quema de leña en hogares debido a la

combustión ineficiente y a la falta de controles de emisión [34]. Los automóviles y camiones son también importantes contribuyentes principalmente en zonas urbanas. Para el aire en ambientes intramuros el humo del tabaco, los gases de la combustión de gas de cocina y calefacción pueden aumentar los niveles de PAHs [25].

Muchos de los actuales procesos de combustión y ciertos procesos industriales como la producción de coque o el refinamiento del petróleo han llevado a que los PAHs se encuentren en atmósferas rurales, urbanas e industriales. La emisión de PAHs por la combustión de combustibles fósiles puede variar sobre varios órdenes de magnitud y dependen del combustible y de las condiciones de combustión. Las que vienen de la quema de carbón o de madera en lugares residenciales como calefacción tienen varios órdenes de magnitud mayores que los que se originan de la quema de gas o aceite. Los ambientes urbanizados y altamente industrializados tienen altos niveles de PAHs más que en el área rural. La Tabla 9 presenta las principales fuentes de emisión de PAHs.

Tabla 9. Principales fuentes de emisión de PAHs.

Fuentes comunes de PAHs	
Combustión externa estacionaria	Calefacción residencial, calefacción comercial e industrial y generación de vapor
Combustión interna estacionaria	Motores y turbinas de gas
Incineración de desechos	Municipal, Industrial, Comercial, Médico, gas de relleno sanitario, desechos peligrosos, llantas de desecho, lodos de depuración
Industria metálica	Aluminio, Hierro y acero, fundición de plomo
Refinamiento de petróleo	Craqueo catalítico, otros
Productos de Asfalto	Producción de mezcla caliente de asfalto
Producción de coque	Horno de coque
Elaboración de cemento	
Industria de papel	Hornos de papel
Quema abierta	Incendios, quema de llantas de desecho, quema de láminas de plástico agrícola, quema de residuos de carbón, otros.
Fuentes Móviles	Vehículos, aviones, buques y locomotoras
Fuente móviles de no-carretera	Tractores y vehículos de construcción
Miscelánea	Elaboración de carbón negro, tratamiento de madera, regeneración de carbón, humo de cigarrillo, crematorios, distribución de gasolina, elaboración de fibra de rayón.

Adaptada de [16].

4.2.4 Química Atmosférica de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos

Los PAHs son emitidos a la atmosfera por procesos de combustión por lo que los efectos en la salud no solo están relacionados con estos compuestos, sino también con sus productos que son resultado de sus reacciones atmosféricas. La química atmosférica de los PAHs tiene un impacto significativo en la actividad mutagénica de atmosferas ambientales, donde las fases de vapor y partícula están involucrados, ya que una vez que las partículas son emitidas permanecen en la atmosfera más o menos una semana y existen dos posibles procesos para su eliminación de la atmósfera: la deposición seca y la deposición húmeda, sin embargo, antes de que las partículas alcancen la superficie terrestre por procesos naturales, su tamaño, concentración y composición química puede cambiar a través de diversos mecanismos.

Los PAHs presentes en la atmosfera están distribuidos entre la fase de vapor y la fase particulada, esta distribución depende principalmente de la presión de vapor de la fase líquida de los PAHs a la temperatura de la parcela de aire que los contiene, además de estar expuestos a las condiciones atmosféricas donde reaccionan con radicales hidroxilo (OH[•]), radicales nitrato (NO₃⁻), ozono (O₃) y ser sometidos a fotólisis. Como producto de estas reacciones se obtienen Compuestos Policíclicos Aromáticos (PAC) e Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Nitrogenados (nitro- PAHs) que también son compuestos cancerígenos y mutagénicos [40].

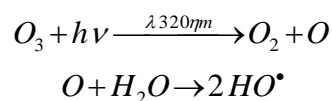
El destino de los PAHs en el ambiente depende de cuan fácilmente estos se disuelven en agua o cuan fácilmente estos se evaporan en el aire. Los procesos de deposición húmeda y seca son procesos poco relevantes para los PAHs en fase de vapor, pero para los PAHs particulados son procesos de eliminación en la atmósfera. La deposición seca de PAHs particulados se debe principalmente a la sedimentación gravitacional de las partículas [27], mientras que en la deposición húmeda son arrastrados por el agua de lluvia. En general, los PAHs no son fácilmente solubles en agua. Los PAHs emitidos a la atmosfera pueden ser transportados grandes distancias. Para los PAHs particulados en la atmosfera el tiempo de residencia y la distancia de transporte dependerá del tamaño de la partícula en la cual los PAHs son adsorbidos. Estos son removidos por la deposición húmeda y seca sobre el suelo, agua y vegetación. En agua los PAHs pueden volatilizarse, fotolizarse, oxidarse, biodegradarse, unirse a partículas suspendidas o sedimentadas o acumularse en organismos acuáticos. En suelo pueden volatilizarse, degradarse o acumularse en plantas. Ellos también pueden migrar a aguas subterráneas y ser transportados dentro de un acuífero.

Los compuestos orgánicos en fase líquida con presiones de vapor mayores a 0.013 atm a la temperatura ambiente del aire al menos existen parcialmente en fase de vapor en la atmosfera [41] y se conoce que las presiones de vapor de los PAHs de 2-4 anillos son mayores o igual a 0.013 atm a 298K, por lo que los PAHs de 2 a 4 anillos, así como, los nitro-PAHs de 2 anillos son en gran medida especies en fase de vapor [42].

De anteriores investigaciones se ha mostrado que los PAHs de 4 anillos, como por ejemplo el fluoranteno y el pireno, están principalmente en fase de vapor a temperatura ambiente [43], pero los PAHs de 4 anillos también se encuentran en fase particulada. Así que, las

reacciones a las que los PAHs están sometidos en la atmósfera también dependen de su estado físico en este medio. Los PAHs en fase de vapor pueden reaccionar con los radicales atmosféricos, aunque los PAHs en fase particulada reaccionan poco con estos radicales. Esto se debe a que los PAHs particulados están en los poros de la partícula adsorbidos y por ende se protegen dentro de esta, aumentando esta protección mientras son transportados en la atmósfera a lo largo del día debido a que los aerosoles secundarios recubren la partícula, evitando así su reacción con los radicales atmosféricos.

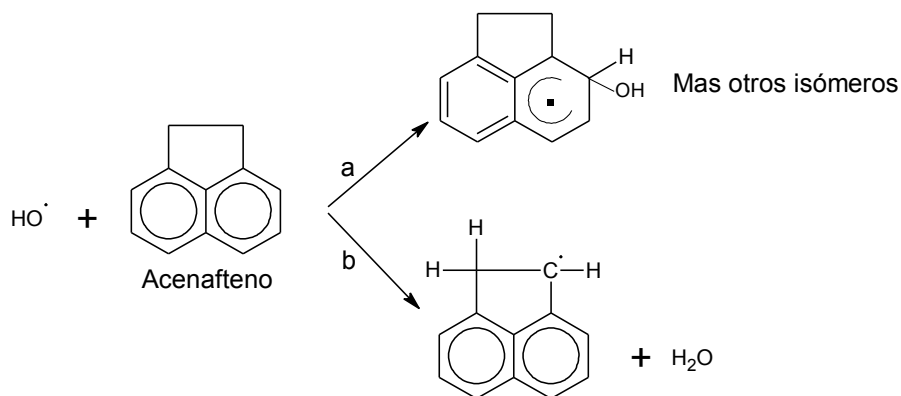
La reacción dominante de los PAHs en la troposfera es con el radical OH[•] (durante horas de luz) dejando atrás las reacciones con el radical NO₃[•] debido a que sus niveles son muy bajos (~5 × 10⁸ moléculas/cm³, ó 20 ppt) [44], y a las reacciones con O₃ por ser muy lentas. La fotólisis del ozono en la troposfera produce un átomo de oxígeno ([•]O) que conlleva en presencia de agua eventualmente a la formación del radical OH[•] (8 × 10⁵ moléculas/cm³ promedio global troposférico) [45]:

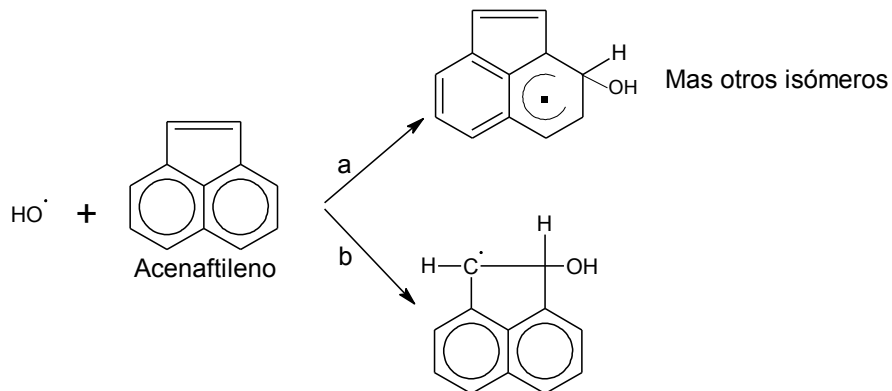


Según Atkinson [44], las reacciones del radical OH[•] con los PAHs y derivados de PAHs se realizan por dos vías:

- La adición del radical OH[•] al anillo aromático para formar un radical hidroxiciclohexadienil.
- La interacción del radical OH[•] con los grupos sustituyentes.

Las reacciones se concretan ya sea través de la extracción de un átomo de hidrogeno del enlace C-H o la adición del radical en el enlace C=C. Por ejemplo:





Para los PAHs alquil sustituidos tales como el acenafileno, la vía de reacción involucra la adición del radical $\text{OH}\cdot$ al anillo aromático dominante bajo condiciones atmosféricas [46]. Los productos de las reacciones iniciadas por los radicales (en presencia de NO_x) son hidroxi-PAHs y nitro-PAHs. Los isómeros de los nitro PAHs formados de las reacciones de los de algunos PAHs en fase de vapor con el radical $\text{OH}\cdot$, sus rendimientos y las constantes de las velocidades de reacción se presentan en la siguiente Tabla 10.

4.2.5 Tiempos de vida media químico de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos

Para el cálculo del tiempo de vida media químico de los PAHs se toma en cuenta sus reacciones con el radical $\text{OH}\cdot$, ya que con esto se tiene una buena aproximación debido a que es el proceso dominante para la eliminación de los PAHs en la troposfera. La reacción con el radical $\text{OH}\cdot$ se lleva a cabo durante el día y los PAHs en general tienen un tiempo de vida media de 8 horas o menos [44]. La Tabla 10 muestra algunas constantes de velocidad de la reacción del radical $\text{OH}\cdot$ con algunos PAHs y la Tabla 11 el tiempo estimado de vida media para varios de estos compuestos con respecto al radical $\text{OH}\cdot$, NO_3^- y O_3 .

4.2.6 Relación de PAHs con el área de superficie de las partículas, NO_x , y CO

Las concentraciones de PAHs pueden variar considerablemente entre ciudades debido a diferencias en las fuentes de emisión y de las condiciones meteorológicas por lo que es difícil comparar valores de concentraciones [47]. El área de superficie activa (DC) representa la porción del área de superficie total de aerosol que participa activamente en el proceso de adsorción de compuestos condensados. La relación de la concentración de PAHs con el área de superficie de la partícula medida a través de la difusión de carga (DC) ha sido descrita como equivalente a una huella digital para diferentes tipos de partículas de combustión [48]. La pendiente de la relación PAHs/DC ha sido mencionada como una propiedad característica para diferentes tipos de aerosoles por combustión [49]. Por ejemplo, Siegmann et al., [49] midieron la pendiente PAHs/DC de diversas emisiones directas resultando 0.36 ng/mm^2 para humo de cigarro; 0.6 ng/mm^2 para papel quemado; 4 ng/mm^2 para hollín de vela; y entre 1.28 y 1.83 ng/mm^2 para partículas de origen vehicular en un camino de Suiza, mientras que Velasco et al., [9] reportan una pendiente de 1.18 ng/mm^2 para las emisiones de un camión recolector de basura con motor a diésel en la Ciudad de México.

Tabla 10. Constantes de velocidad de reacción de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos con el radical OH[·] [46].

PAHs	Reacción con OH [·]		
	Constante de velocidad de reacción, k. $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{molecula} \cdot \text{seg}}\right)$	Productos	Rendimiento
Naftaleno	2.16×10^{-11}	1- Nitronaftaleno	0.3%
		2- Nitronaftaleno	0.3%
Acenafteno	1.0×10^{-10}	3-Nitroacenafteno	~ 0.2%
		4-Nitroacenafteno	
		5-Nitroacenafteno	
Acenaftileno	1.1×10^{-10}	4- Nitroacenaftileno	2%
Fluoreno	1.3×10^{-11}	1-Nitrofluoreno	0.6%
		2-Nitrofluoreno	0.1%
		3-Nitrofluoreno	1.4%
		4-Nitrofluoreno	0.3%
Fenantreno	3.1×10^{-11}	2 isómeros	Trazas
Antraceno	1.3×10^{-10}	1- Nitroantraceno	Bajo rendimiento
		2- Nitroantraceno	

Tabla 11. Tiempo de vida media de PAHs gaseosos relacionados con su reacción con OH[·], con NO₃⁻ y O₃ [44]

PAHs	Tiempo de vida media		
	OH [·]	NO ₃ ⁻	O ₃
Naftaleno	8 h	1.5 años	>80 días
Acenafteno	1.7 h	1.2 h	> 30 días
Acenaftileno	1.6 h	6 min	≈ 43 min
Fluoreno	1.1 días	-	-
Fenantreno	5.6 h	-	-
Antraceno	1.3 h	-	-
Fluoranteno	≈ 3.5 h	≈ 85 días	-
Pireno	≈ 3.5 h	≈ 30 días	-

Cuando están presentes partículas del modo nucleación las señales de PAS (señal generada por el equipo PAS2000CE) y DC muestran comportamientos opuestos. Sin embargo, tan pronto como el modo nucleación desaparece, hay un aumento continuo de la señal de la PAS (aumento fuerte) y de la DC (aumento ligero) [48]. En la gráfica de correlación de PAS vs DC de las partículas dentro del modo nucleación se obtiene una pendiente negativa mientras que para las partículas que ya no son modo nucleación se obtiene una pendiente positiva, ya que las partículas en el modo de nucleación (0.005- 0.01 μm) consisten de material que inhiben la respuesta del equipo PAS, mientras que las partículas en el modo de acumulación causan señales altas de PAS [49].

Steiner y Burtscher [53] demostraron que la desorción de material volátil de partículas de combustión de diésel conduce a una señal más alta de equipo de PAS. La respuesta del equipo de PAS es fuertemente influenciada por especies semivolátiles las cuales condensan parcialmente en partículas de modo acumulación. La visible distribución dinámica de los datos que se observa en plumas muestreadas refleja el cambio natural de las partículas [48].

El aire urbano contiene partículas con un diámetro de partícula de $\sim 0.1 \mu\text{m}$ con un umbral fotoeléctrico por debajo de 5 eV. Estas partículas no desaparecen en la niebla o la lluvia lo que significa que el agua no se condensa sobre ellas [31].

Los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), están entre las moléculas más importantes de la química atmosférica. Proviene de la combustión de la gasolina, el carbón y otros combustibles, aunque una fracción importante del NO₂ se forma fotoquímicamente en el aire a partir de la oxidación del NO. El NO₂ es uno de los principales causantes del smog y la lluvia ácida. En altas concentraciones, el smog puede producir dificultades respiratorias en las personas asmáticas, accesos de tos en los niños y trastornos en general del sistema respiratorio.

El monóxido de carbono (CO) se produce como consecuencia de la combustión incompleta de combustibles a base de carbono, tales como la gasolina, el petróleo y la leña, y de la de productos naturales y sintéticos, como por ejemplo el humo de cigarrillos. Se lo halla en altas concentraciones en lugares cerrados, como por ejemplo garajes y túneles mal ventilados, e incluso en caminos de tránsito congestionado. Es un trazador característico de emisiones vehiculares primarias. El CO es un gas inodoro e incoloro. Cuando se lo inhala, sus moléculas ingresan al torrente sanguíneo, donde inhiben la distribución del oxígeno. En bajas concentraciones produce mareos, jaqueca y fatiga, mientras que en concentraciones mayores puede ser fatal.

Dado que los PAHs provienen de procesos de combustión, así como el CO y los NO_x, es posible observar correlación entre ellos. Cuando se correlaciona PAHs en función de CO y NO_x, se obtiene una mejor correlación con NO_x, se considera que los motores a diésel son los principales emisores de los PAHs ([58], [59]). El CO es emitido principalmente por motores a gasolina, los cuales emiten mucho menos PAHs que los motores a diésel [59].

4.2.7 Niveles típicos de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en el ambiente

Mientras los niveles de PAHs han sido monitoreados en muchos lugares, es muy importante entender las complejidades del muestreo y el método utilizado antes de realizar alguna comparación entre algún estudio. Como antes se mencionó, los PAHs compuestos de tres anillos generalmente existen en fase de vapor en la atmosfera; los PAHs compuestos de cinco a seis anillos se encuentran predominantemente en fase de partícula; y los PAHs compuestos de cuatro anillos existen en ambas fases. Así, para medir el nivel total de PAHs se deben tomar las muestras de PAHs en ambas fases (particulado y gaseoso) [16]. Dado que en el presente estudio se utilizó un sensor fotoeléctrico aerosol (PAS2000CE), en la Tabla 12 se muestran los promedios de concentraciones de PAHs medidos en diferentes puntos de la Ciudad de México y en sus alrededores con este tipo de sensor donde se observa que el tipo de entorno influye notoriamente en la concentración observada.

Tabla 12. Concentraciones promedio de PAHs medidos en varios puntos dentro y fuera de la Ciudad de México.

Sitio	Tipo de entorno	Periodo de muestra	PAHs ng/m ³
Pedregal ^a	Residencial	-	7
Pico Tres Padres ^a	Rural (800 m sobre nivel medio de la Ciudad de México)	12 días, Marzo 2006	2
Tecámac ^a	Rural	3 días, Marzo 2006	20
Santa Ana ^a	Rural	3 días, Marzo 2006	4
Tula-Tepeji ^a	Rural-Industrial	2 días, Marzo 2006	13
Instituto Mexicano del Petróleo ^a	Urbano con tráfico	4 días, Marzo 2006	114
Central Camionera ^b	Terminal de autobuses	1 día, Diciembre 2001	95
Indios Verdes ^b	Terminal de camiones sub-urbanos	1 día, Diciembre 2001	390
Toreo ^b	Parada de transporte público	1 día, Diciembre 2001	580
Zócalo Ciudad de México ^b	Urbano (espacio abierto)	1 día, Diciembre 2001	120
Centro ^b	Urbano con tráfico	1 día, Diciembre 2001	20
Central de abastos ^b	Terminal transporte de carga	1 día, Diciembre 2001	425

^a [47]. ^b [9].

CAPITULO V

5. Metodología

5.1 Sitio de muestreo

A fin de cumplir con los objetivos de esta investigación, se planteó la necesidad de medir: PAHs, área de superficie activa (DC), CO, NO_x y otros gases contaminantes y parámetros meteorológicos en un sitio estratégico del valle Puebla-Tlaxcala, en donde se podría detectar tanto el transporte de masas de aire hacia la Ciudad de Puebla como la influencia de masas de aire provenientes de cualquier punto de la ZMP. Se seleccionó la localidad de Chipilo de Francisco Javier Mina considerando tanto su ubicación como la disponibilidad de infraestructura para el monitoreo. Chipilo se localiza en el Municipio San Gregorio Atzompa del Estado de Puebla al suroeste de la ciudad de Puebla. El laboratorio móvil de monitoreo del Centro de Ciencias de Atmosfera (UMCCA) se ubicó a los 18° 59'40.98" N; 98° 20'43.52" O a una altitud 2185 msnm (Figura 9).

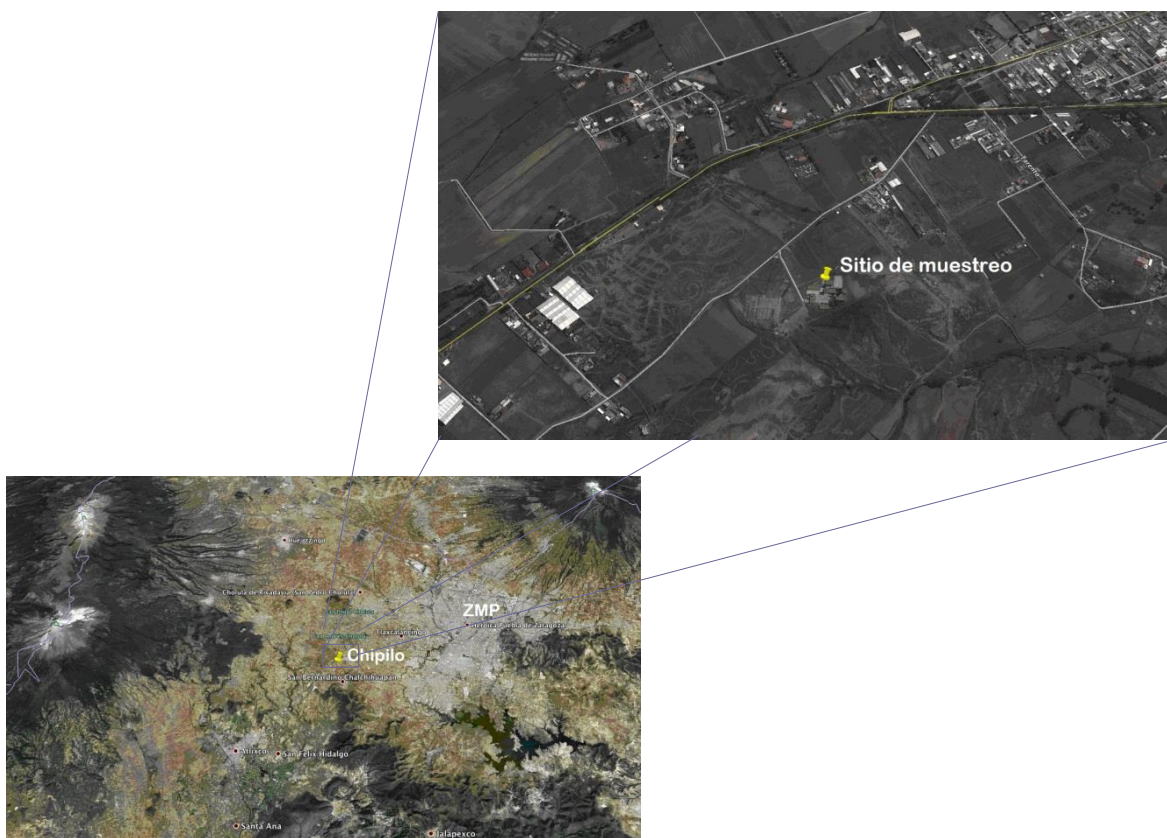


Figura 9. Sitio de ubicación del laboratorio móvil del Centro de Ciencias de la Atmósfera en Chipilo, estado de Puebla. Imágenes tomadas de Google Earth.

Chipilo tiene una población de 3497 habitantes, a 12 kilómetros al oeste-suroeste de la ciudad de Puebla. El municipio donde pertenece, se localiza en el sector principal de la altiplanicie poblana y limita con la depresión de Valsequillo, el Valle de Tepeaca y la Sierra Nevada. Chipilo se ubica en la porción sur de la cuenca alta del río Atoyac. Presenta una topografía relativamente plana con lomeríos y no se aprecian accidentes de importancia. Ocupa una porción del fértil valle de Puebla, con un clima templado subhúmedo (semiseco) con lluvias en verano, apto para la siembra de cereales, frutas, hortalizas y forraje para la cría de aves y de ganado vacuno y porcino. La ocupación preponderante es la agroindustria de la leche.

5.2 Mediciones

La Figura 10 muestra un esquema general del arreglo de la toda la instrumentación automática en la unidad móvil de monitoreo montada en Chipilo y la Tabla 13 presenta los equipos de medición utilizados en esta investigación durante la campaña.

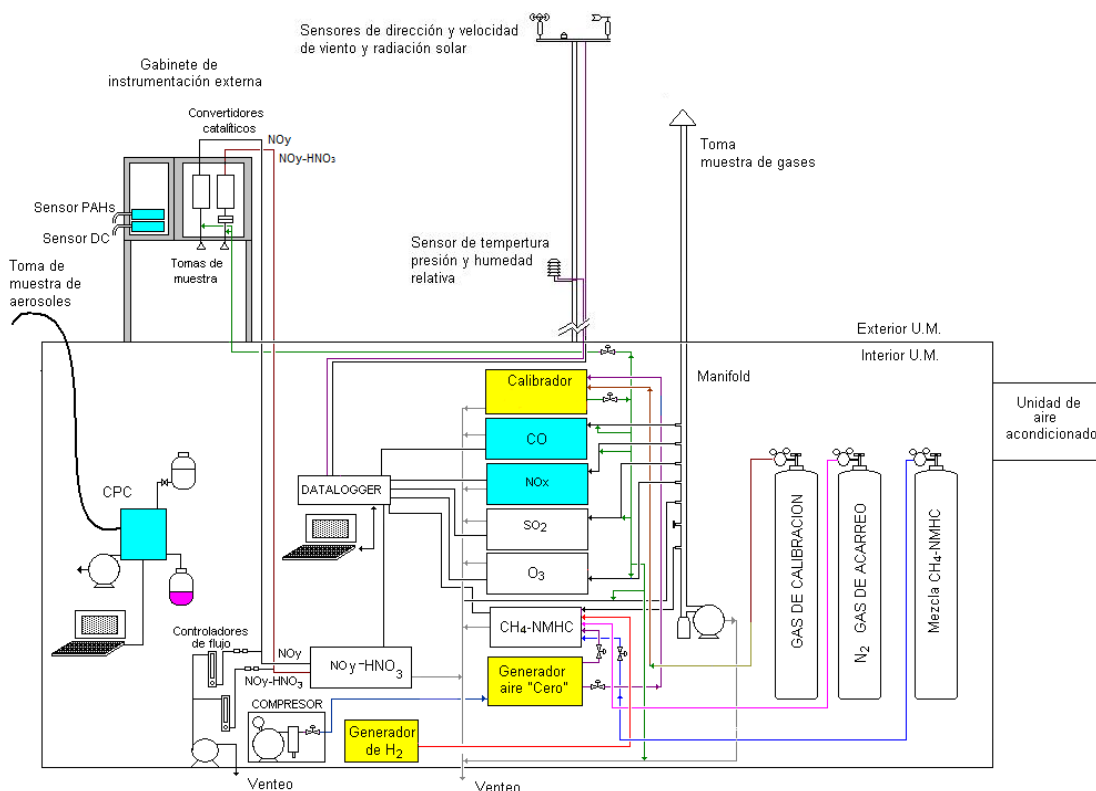


Figura 10. Esquema general de la instrumentación utilizada durante la campaña de monitoreo: FOMIX-CONACYT 2012 en Chipilo, Puebla. Los instrumentos marcados en azul corresponden a las mediciones utilizadas en esta investigación. Los marcados en amarillo son equipos de apoyo a las mediciones.

Tabla 13. Relación de parámetros de medición, métodos y e instrumentación para medición de gases y partículas en laboratorio móvil en Chipilo.

Parámetro	Principio	Frecuencia de mediciones	Equipo
Contaminantes			
Total de PAHs adsorbidos en partículas	Fotoionización de enlaces de partículas PAHs por exposición a UV (207 nm) específica para la fase condensada de los PAHs. Registra un estimado semi-cuantitativo del total de PAHs adsorbidos sobre las superficies de las partículas (límite de detección de 1 ng/m ³).	Cada minuto	ECOChem-PAS 2000CE
Total de superficie activa de partículas	Detección del área de superficie activa de las partículas por difusión de una carga eléctrica y su respectiva medición con su conversión a área de superficie por método de Fuch (límite de detección de 1 mm ² /m ³).	Cada minuto	ECOChem-DC 2000CE
Número de partículas	Contabilización de partículas en forma condensada por un sensor óptico de detección de entre 0.01 µm de diámetro y mayores por unidad de volumen de aire muestreado.	Cada 5 minutos	TSI Modelo 3010 CPC
NO, NO ₂	Quimioluminiscencia (límite de detección 0.5 – 3 ppb)	Cada minuto	TEI Model 42C
CO	Absorción en infrarrojo (límite de detección: 0.02 ppb)	Cada minuto	TEI Model 48C
Meteorología			
Dirección de viento	Medición del cambio de voltaje generado por un potenciómetro al cambio de torque de una veleta orientada al norte magnético (exactitud de ± 2° con límite mínimo de cambio a una intensidad de 0.22 m/s).	Cada minuto	Climatronics Model F460 (P/N 100076)
Intensidad de viento	Medición del paso de luz a través de un disco rotatorio ranurado conectado a tres copas balanceadas y traducción de la señal en forma proporcional a la intensidad de viento (exactitud de ± 0.07 m/s con límite mínimo de cambio a una intensidad de 0.22 m/s).	Cada minuto	Climatronics Model F460 (P/N 100075)
Radiación solar total	Medición de la radiación solar directa no dispersada y no reflectada mediante un detector fotovoltaico de silicón (sensibilidad: 90 µa por 1000 Wm ⁻² ; tiempo de respuesta 10 µs; error típico ± 5%).	Cada minuto	Li-Cor Pyranometer

La instalación y disposición de las tomas de muestra y calibración de gases criterio fueron establecidas siguiendo criterios recomendados por la US EPA. Para el caso de los equipos de medición de PAHs y área de superficie activa, se siguieron recomendaciones de la experiencia y del fabricante.

En la validación de los datos recabados se aplicaron procedimientos y recomendaciones de: la US EPA, la Environmental Canadá, la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México y de la Organización Mundial de la Salud (WHO). La Tabla 14 muestra algunos de los procedimientos utilizados en el análisis estadístico de la información, así como de su alcance.

Para el manejo de los datos se utilizaron varias técnicas de análisis exploratorio de datos (AED). El AED es el proceso de utilizar herramientas estadísticas (como gráficas, medidas de tendencia central y medidas de variación, entre otras) con la finalidad de investigar conjuntos de datos para comprender sus características importantes. Dicho análisis se basa en gráficos y estadísticos que permiten explorar la distribución de los datos identificando características tales como: valores atípicos u “outliers”, saltos o discontinuidades, concentraciones de valores, forma de la distribución, etc. El AED se puede realizar sobre todos los casos conjuntamente o de forma separada por grupos. En este último caso los gráficos y estadísticos permiten identificar si los datos proceden de una o varias poblaciones, considerando la variable que determina los grupos como factor diferenciador de las poblaciones. También permite comprobar, mediante técnicas gráficas y contrastes no paramétricos, si los datos han sido extraídos de una población con distribución aproximadamente normal. La Tabla 14 presenta un conjunto de pruebas de AED. Por ejemplo, las series de tiempo de datos se pueden considerar como métodos gráficos de análisis exploratorio. Además de ayudar en la identificación de valores “atípicos”, permite observar las variaciones calendarizadas de las concentraciones en las diferentes temporadas del año y permite distinguir la ocurrencia de valores por arriba de las normas aplicables, e incluso eventos de alta contaminación. También facilita la comparación entre los diferentes sitios de muestreo. La comparación entre series de tiempo y los diferentes sitios permite además visualizar ciclos y tendencias. Cuando se comparan concentraciones con otros parámetros, por ejemplo variables meteorológicas, o un elemento o gas traza, es factible identificar posibles asociaciones del tipo fuente-receptor, como por ejemplo, si una fuente en particular está influenciando en los valores medidos.

El análisis de correlación de Pearson es una forma de comprobación del análisis exploratorio y permite determinar si existe alguna correlación funcional entre conjuntos de datos, y si existe, entrega el grado de esta correlación. El coeficiente de correlación entre un par de variables es:

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

Si el coeficiente de correlación, tiende a 1, significa una correlación lineal fuerte, lo que significa que si una de las variables aumenta, la otra va a aumentar de forma proporcional,

si en cambio el coeficiente tiende a -1, esto es indicativo de una fuerte correlación inversamente proporcional, mientras que un valor que tiende al 0 señala que no existe una correlación lineal entre las variables. El coeficiente de determinación, denominado R^2 , es simplemente el cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson. El coeficiente R^2 determina la calidad del modelo (la ecuación resultante) para replicar los resultados, y la proporción de variación de los resultados que puede explicarse por el modelo.

Tabla 14. Pruebas de evaluación preliminar y de estadísticos importantes aplicados a los datos y alcance de aplicación.

Parámetro	Aplicación	Tipo de dato
Comportamiento típico diario (serie de tiempo)	Muestra el comportamiento de un contaminante en el transcurso del día. Permite asociar con la intensidad de las actividades antropogénicas y/o actividad fotoquímica	Aplicable a registros puntuales y/o promedios de interés
Máximo maximorum	Señala los eventos extremos. Es sensible a cualquier suceso	Máximo de 5 minutos
		Máximo promedio horario
		Máximo promedio diario
Percentil 90	Concentración que acumula 90% de los registros. Caracteriza el comportamiento de los registros máximos de un contaminante, evita la influencia de eventos extraordinarios	Aplicable a registros puntuales y/o promedios de interés y/o promedios de interés
Percentil 75	Concentración que acumula el 75% de los registros. Caracteriza el comportamiento de registros típicos de un contaminante, al evitar los valores altos	
Percentil 50 (mediana)	Concentración que divide en dos al total de registros. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos, evidencia aumentos generales	
Promedio aritmético	Permite evaluar el comportamiento secuencial de las especies; el cumplimiento de normas de protección a la salud; y su comparación con recomendaciones internacionales de cuidado y protección al medio ambiente. Es sensible a valores extremos	Promedio horario
		Promedio diario
		Aplicable a registros puntuales y/o promedios de interés
Rosas de vientos de contaminantes	Diagrama circular que representa las direcciones más frecuentes de los vientos, y las correlaciona ya sea la intensidad del viento u otro parámetro como concentración de un contaminante	Registros puntuales directos de estaciones meteorológicas/concentraciones de contaminantes

5.2.1 Principios de medición

5.2.1.1 PAHs

Para medir los PAHs se utilizó un sensor en tiempo real (EcoChem PAS 2000CE). En este sensor, se hace pasar un flujo de aire ambiental a través de un tubo donde las partículas son ionizadas con luz ultravioleta con una longitud de onda de 207 nm la cual es específica para los PAHs en fase condensada. Esta luz fotoioniza el enlace PAHs – partícula. La corriente generada por el flujo de partículas cargadas es entonces medida. El sensor produce un estimado semicuantitativo de la concentración de PAHs totales adsorbidos en la superficie de las partículas en ng/m^3 con diámetro menor a $1 \mu\text{m}$ a intervalos de 10 s y con un límite de detección de $1 \text{ ng}/\text{m}^3$. La Figura 11 muestra un esquema general del principio de medición.

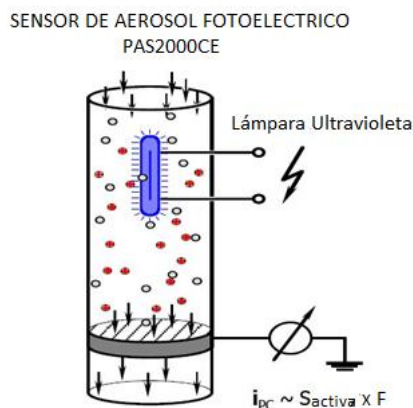


Figura 11. Esquema general del principio de medición del sensor fotoeléctrico de aerosol EcoChem PAS 2000CE [16]. En el esquema: S_{activa} = área superficial activa de la partícula; F = factor asociado con la composición química de la superficie de la partícula (0.5); i_{DC} = corriente medida debido a la difusión de carga; i_{PC} = Corriente medida debido a la carga de fotoionización.

Como se mencionó, el sensor fotoeléctrico de aerosol está basado en la ionización fotoeléctrica de partículas. Si se irradian partículas ultrafinas con luz ultravioleta (UV) y si esta energía es mayor que la función trabajo (frecuencia mínima necesaria de radiación incidente para sacar un electrón de un material), la partícula emite un fotoelectrón, y después de la fotoemisión la partícula donante original se convierte en una partícula cargada positivamente (Figura 12). La fotoemisión es especialmente efectiva para partículas pequeñas en la región ultrafina ($0.1 \mu\text{m}$ de diámetro). Por si mismas, las partículas no son capaces de tener fotoemisión, sin embargo las partículas pueden tener una capa de PAHs, condensados o adsorbidos en su superficie, de tal forma que las moléculas de PAHs enlazadas a esta superficie pueden ser fácilmente ionizadas.

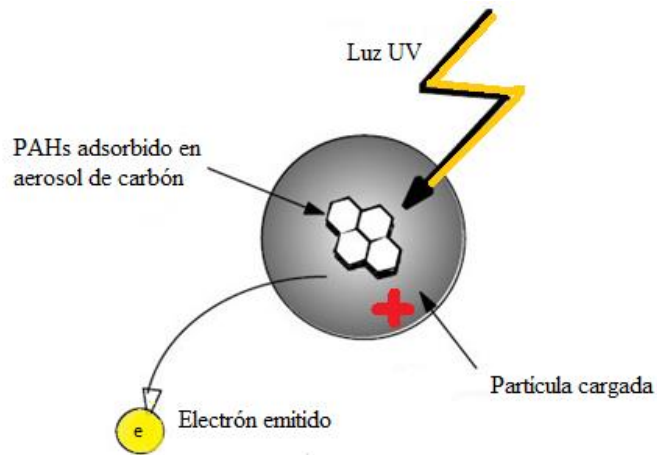


Figura 12. Principio del Sensor fotoeléctrico de aerosol. Modificada de [16]

Posterior a la fotoemisión, otra molécula de gas libre u otra partícula cargada que ingrese al equipo pueden capturar el fotoelectrón emitido de la partícula donante original y la probabilidad de recaptura es muy alta (probabilidad de que el fotoelectrón encuentre una partícula cargada o encuentre una molécula de gas neutral) [16]. La carga creada por fotoemisión puede ser presentada como:

$$\frac{dN^+}{dt} = f\{\Phi_{UV}, \pi(rp)^2, Y(h\nu), F, N\}$$

dónde: N^+ = número de partículas cargadas positivamente

t = tiempo

Φ_{UV} = intensidad de la luz

$\pi(rp)^2$ = sección transversal de iluminación de partículas

$Y(h\nu)$ = campo fotoeléctrico (dependiente de la energía de la luz)

F = Fracción de superficie de partícula capaz de fotoemisión

N = número de partículas

Con Φ_{UV} , $\pi(rp)^2$, $Y(h\nu)$ y N siendo constantes, la velocidad de carga es una medida directa de la concentración de PAHs. Esta carga es medida por el sensor de PAHs. Para una medición reproducible esto es más importante que la energía de la lámpara de UV, en tanto que la composición química y geométrica de las partículas permanece esencialmente constante. La mayoría de las fuentes de combustión tienen una única “firma de PAHs” dentro de un rango de operación específica [16], por ejemplo, una fuente de combustión producirá consistentemente PAHs similares con una distribución de tamaño específico de partícula mientras se mantenga el rango de operación.

La dependencia de la producción de carga con la intensidad de la lámpara no es lineal y varía entre diferentes aplicaciones. Por lo tanto, todos los instrumentos los entregan los

fabricantes con una intensidad de lámpara estandarizada. La intensidad de la lámpara se controla automáticamente en el interior del instrumento para evitar una desviación de la sensibilidad durante la vida de la lámpara. Además, el flujo de muestra al instrumento también se controla a un valor constante de 1 L/min.

La fuente de UV es una lámpara de excímero, un dímero de corta vida formada por dos especies, donde al menos una de ellas está en un estado electrónico excitado, que básicamente es un tubo hueco con pared doble de cuarzo de 2 mm de espesor colocado entre las paredes concéntricas (Figura 13). El tubo está lleno de criptón (Kr) y trazas de bromo (Br) a aproximadamente a una presión de 300 mbar. La lámpara también tiene electrodos que se ubican en la parte externa de la lámpara. El electrodo exterior es un tubo metálico reflectante, mientras que el electrodo interno es transparente a la luz. La radiación de la lámpara se produce a 207 nm con un ancho de banda media aproximada del 2 %. Un detector de silicio mide la intensidad de la radiación fluorescente en un tubo de cuarzo y esta señal se utiliza para monitorear la intensidad de la lámpara [16].

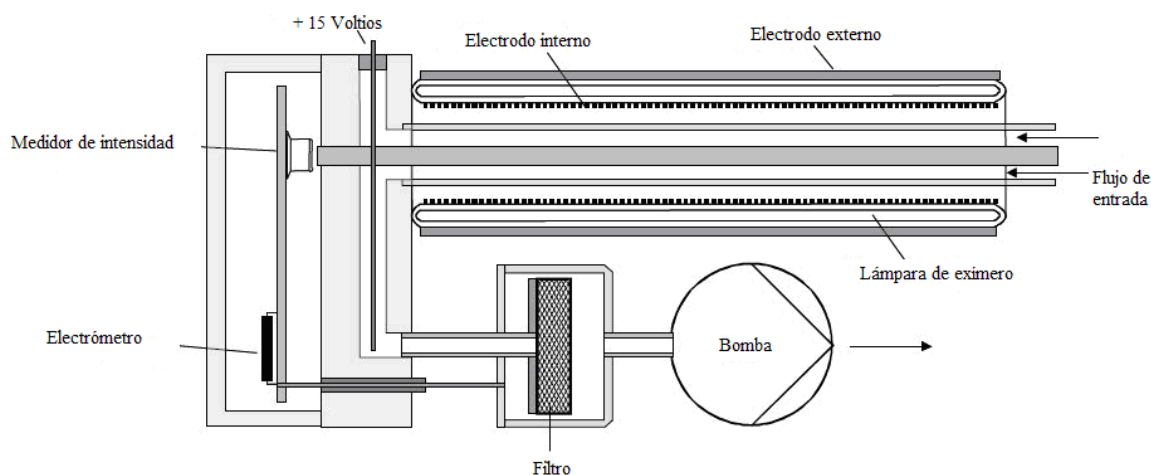


Figura 13. Proceso esquemático para el sensor fotoeléctrico de aerosol [16] (Modificada).

Así, las partículas cargadas fluyen a través de un tubo corto antes de pasar a través de un filtro. Dentro de este tubo se aplica un pequeño voltaje para eliminar de forma segura todas las partículas cargadas negativamente. Posteriormente, las partículas cargadas se recogen en un el filtro, el cual a su vez está colocado en un electrómetro de Faraday. La corriente eléctrica asociada con la corriente de iones que se desvía hacia el electrómetro es medida.

Esta señal medida es obtenida mediante integración de la corriente de pulso producida durante el tiempo de exposición. La ventaja del uso de las lámparas de excímero es que se pueden encender y apagar sin ninguna demora. Incluso, la lámpara de excímero se opera en un modo pulsado, ya que bajo este modo se evitan interferencias de fondo de la señal por partículas precargadas, además de que cualquier desviación de la línea base es suprimida [16].

En principio, la fotoemisión de aerosoles es posible con sólidos de diversos materiales tales como metales, carbón, sal u otros. La eficiencia con la que se pueden cargar depende de la función trabajo de cada uno de estos diferentes materiales, es decir, sobre la energía de ionización requerida. Sin embargo, lo más importante es la composición de la superficie de la partícula expuesta. Las cantidades traza de adsorbentes en la superficie pueden alterar la función trabajo y por lo tanto reducir o aumentar la probabilidad de la emisión de un electrón [54]. Si el adsorbente es electropositivo en comparación con el núcleo de la partícula la energía de ionización requerida para la fotoemisión es más baja, mientras que lo contrario ocurre para adsorbentes electronegativos.

En el caso de las partículas de combustión el núcleo carbonoso está cubierto por una mezcla de diferentes productos químicos orgánicos. Sin embargo, la evidencia experimental indica que entre las diferentes clases presentes en la fracción orgánica, solamente los hidrocarburos policíclicos aromáticos reducen la función trabajo fotoeléctrico y por lo tanto la energía de ionización necesaria para inducir la fotoemisión.

La energía de la radiación y la longitud de onda de la luz de la lámpara UV de excímero en el PAS2000CE se ajustan de modo que solamente las partículas con PAHs adsorbidos emitirán fotoelectrones, mientras que las partículas que no tienen PAHs adsorbidos no contribuirán con una carga que se pueda medir incluso si son del mismo tamaño (polvo, desgaste de neumáticos, partículas de sal, bioaerosoles, etc.). Esto define la especificidad del equipo para partículas de combustión. La contribución de los derivados de PAHs tales como, nitro u oxi PAHs para la señal de fotoemisión es mínima.

El PAS2000CE cuenta con una técnica llamada “lock-in” que es la principal responsable para el desempeño confiable respecto al ruido de fondo. Después de que la lámpara de excímero emite luz ultravioleta durante 0.3 segundos, la nube de carga generada aparece en el filtro de partículas, esto causa que la señal del amplificador se eleve (en proporción al número de cargas) y cae rápidamente de nuevo al nivel cero, esto tarda aproximadamente 1 segundo. El procesador operativo escanea esta señal 60 veces y crea la suma de estas. La diferencia entre ambas sumas es la corrección de fondo de lectura del instrumento la cual es convertida en un valor que corresponde aproximadamente a la concentración de PAHs en ng/m^3 . El valor que aparece en la pantalla es el valor promedio de las últimas 6 mediciones. La concentración de PAHs se obtiene multiplicando las mediciones reales del PAS2000CE con un factor derivado de la comparación de este equipo con un equipo de fotoemisión similar pero calibrada.

La experiencia con este diseño técnico muestra que el monitor puede ser operado a concentraciones ambiente de partículas sin la necesidad de limpiar el filtro u otras piezas durante largos periodos de tiempo. Sin embargo, después de accionar el instrumento durante más de un año se recomienda hacer mantenimiento para el equipo.

5.2.1.2 Área de superficie activa

La superficie del área activa medida por el equipo DC representa la porción del área de superficie total de aerosol que participa activamente en el proceso de difusión de carga, o dicho de otra manera, la parte de la superficie la cual es accesible a la difusión directa [48]. Según la teoría, la superficie activa corresponde a la superficie geométrica de las partículas más pequeñas que el recorrido libre medio de partícula [52].

El área de superficie activa fue medida con un difusor de carga (EcoChem DC 2000CE). El analizador DC genera una descarga tipo corona la cual produce una cascada de iones y electrones que se pueden pegar a las partículas. Al igual que en el sensor de PAHs, se genera una corriente por el flujo de partículas cargadas. El analizador reporta el área de superficie activa de partículas menores de $1 \mu\text{m}$ a 10s de resolución, con un límite de detección de $1 \text{ mm}^2/\text{m}^3$. La Figura 14 muestra un esquema general del sensor.

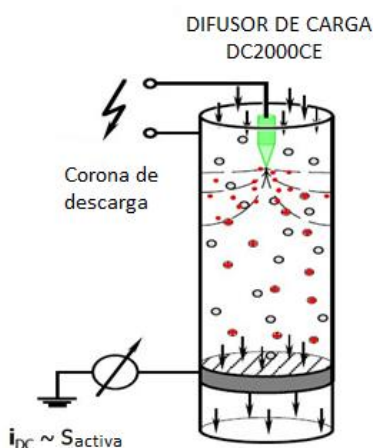


Figura 14. Esquema general del principio de medición del sensor de superficie activa por difusión de carga EcoChem DC2000CE [16]. En el esquema: S_{activa} = área superficial activa de la partícula; i_{DC} = corriente medida debido a la difusión de carga; i_{PC} = Corriente medida debido a la carga de fotoionización.

El instrumento DC2000CE tiene un diseño muy similar al PAS2000CE descrito anteriormente, el principio de medición se muestra en la Figura 15, pero, en lugar de utilizar una lámpara UV para fotoionización como se utiliza en el PAS2000CE, el DC2000CE utiliza una descarga por efecto corona para hacer la difusión de carga de todas las partículas.

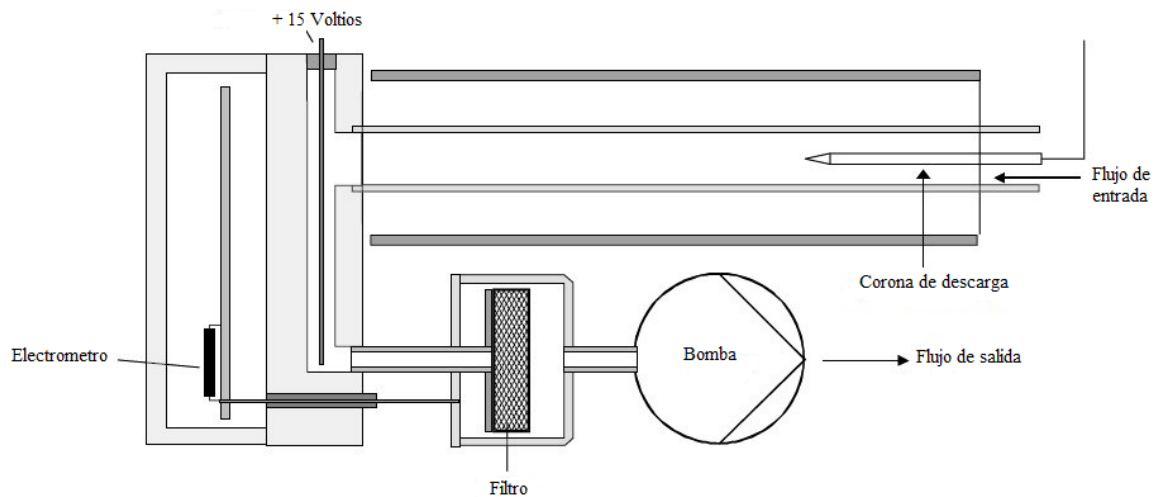


Figura 15. Proceso esquemático del difusor de carga [16] (Modificado).

La descarga por efecto corona produce iones negativos de oxígeno mediante la aplicación de un voltaje a un alambre metálico fino. Los iones negativos de oxígeno se difunden en el gas que acarrea las partículas. Cuando los iones entran en contacto con las partículas transfieren la carga eléctrica. Este efecto es llamado “difusión de carga” y depende únicamente del área de la superficie activa de las partículas (lo opuesto a la carga fotoeléctrica la cual depende de la química de la superficie). Los iones remanentes de oxígeno son removidos y la corriente es medida por un electrómetro de Faraday (similar al PAS2000CE).

La calibración del DC2000CE se lleva a cabo por comparación con un instrumento estándar, el cual ha sido previamente calibrado.

5.2.1.3 Contador de Partículas (CPC)

Con el fin de buscar una posible correlación entre la concentración de los PAHs y las partículas en el sitio de muestreo se utilizó un contador de partículas TSI Modelo 3010 CPC. Este instrumento mide partículas individuales de entre 0.01 y 3 μm de diámetro. Para facilitar esto, las crece artificialmente condensando vapor de un alcohol sobre ellas. En esta forma de gotitas son fácilmente contadas por medio de un detector óptico de partículas. La Figura 16 muestra un esquema del principio de medición.

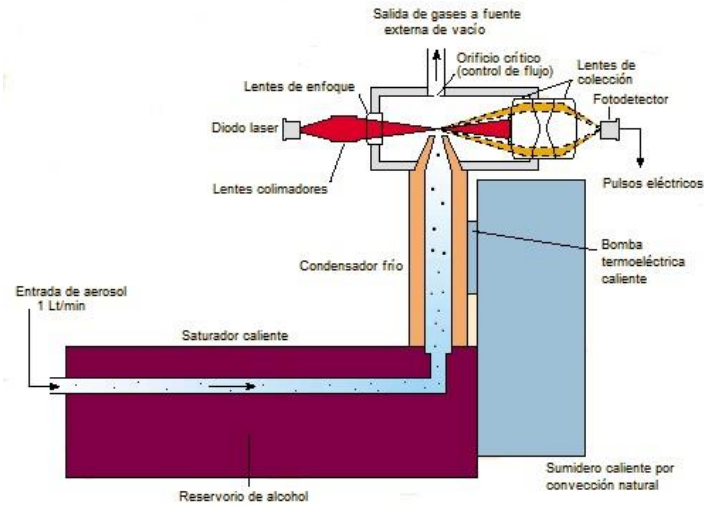


Figura 16. Proceso esquemático del contador de partículas

El CPC se conecta a una bomba de vacío que trabaja con un flujo de 1 L/min, la cual succiona la muestra de aire al interior del instrumento. El instrumento está conformado por cuatro subsistemas principales: depósito, saturador, condensador y detector óptico. El depósito almacena suficiente líquido para permitir que el detector trabaje continuamente durante siete días usando butanol. La muestra de aire ingresa al instrumento y es transportada a la sección de saturación donde pasa por un bloque de plástico poroso humedecido y precalentado, donde, este absorbe continuamente alcohol al depósito. Dicho bloque está elaborado con un material eléctricamente conductor con el fin de evitar la acumulación estática y minimizar la pérdida de partículas por efectos de pared. Esta sección se encuentra saturada con butanol que se evapora y crea un ambiente de saturación.

Posterior a la saturación, la muestra de aire pasa al condensador donde es enfriada por un termoeléctrico que se encuentra fuera del ducto. El vapor al ser enfriado, condensa sobre las partículas formando gotas que crecen rápidamente. Estas gotas son transportadas del ducto de condensación a través de una boquilla al detector óptico. El sensor óptico consiste en un diodo láser, lentes colimados y lentes cilíndricos. Esta combinación forma una especie de cinta de luz láser sobre la boquilla de salida de la muestra. Los colectores ópticos están formados por un par de lentes esféricas que se encargan de coleccionar la luz que es dispersada hacia delante. Esta luz es dirigida a un fotodetector que cuantifica su intensidad y emite una señal en forma de pulsos eléctricos hacia el microprocesador que a su vez transforma esta señal en un valor de concentración. El haz de luz principal es bloqueado en el centro de la primera lente esférica. El flujo de la muestra es mantenido por la bomba de vacío y el tamaño del orificio de control de flujo [97].

5.2.1.4 Analizador de óxidos de nitrógeno (NO, NO₂ y NO_x)

Para la medición de las concentraciones de las diferentes especies de nitrógeno se empleó el analizador Thermo Environmental Instruments modelo 42C cuyo diagrama general se muestra en la Figura 17.

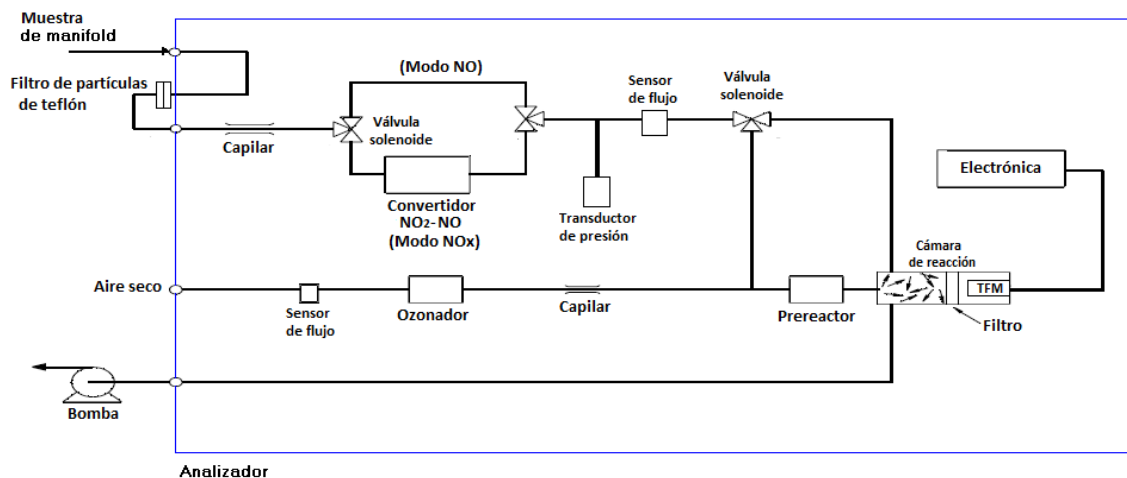
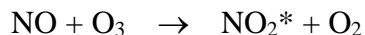
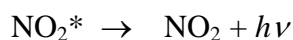


Figura 17. Esquema del analizador de óxidos de nitrógeno Thermo Environmental Instruments, Inc. Model 42C.

El principio del método es la detección por quimioluminiscencia, que ocurre cuando el óxido de nitrógeno reacciona con el ozono. Esta reacción es un proceso de dos pasos. En el primero, una molécula de NO y una molécula de O₃ chocan y reaccionan químicamente para producir una molécula de oxígeno y una molécula de dióxido de nitrógeno:



Algunas moléculas de dióxido de nitrógeno retienen una cierta cantidad de exceso de energía resultado de la colisión, la emisión de luz se da cuando las moléculas excitadas decaen a estados de menor energía. En este segundo paso, las moléculas de NO₂* excitadas, liberan el exceso de energía en forma de fotones (hν) (quimioluminiscencia) con una longitud de onda entre 600 y 3000 nm, con una intensidad máxima alrededor de 1200 nm:

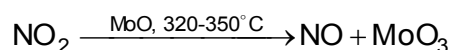


Dado que existe una relación lineal entre la cantidad de NO presente en la celda de reacción y la cantidad de luz emitida, la intensidad de la luminosidad es equivalente a la concentración de NO. Para medir la concentración de dióxido de nitrógeno, el analizador

utiliza la propiedad de que el NO₂ no reacciona con el O₃ en combinación con la antes mencionada de que el NO sí reacciona con el ozono.

Se considera que los NO_x en el aire del exterior consisten básicamente de NO y NO₂. Si esta mezcla se enviara directamente a la cámara de reacción del analizador para combinarse con el ozono generado internamente por el equipo para generar la reacción de quimiluminiscencia, únicamente detectaría el NO presente en la muestra. Para poder detectar el NO₂ de la muestra, es necesario convertir este NO₂ a NO para entonces hacerlo reaccionar con el O₃. El NO₂* resultante de esta última reacción consistiría del NO que ya contenía la muestra más el NO de la conversión del NO₂ original de la muestra, lo que equivaldría al total de los NO_x. La diferencia entre este valor equivalente de NO_x menos el NO original sería la concentración de NO₂.

Para poder hacer esto, el analizador cuenta con un arreglo que permite hacer en forma alterna las dos reacciones antes mencionadas. En primera instancia, una válvula solenoide programada, dirige el flujo de muestra hacia un convertidor catalítico de óxido de molibdeno (MoO₃) el cual se encuentra a una temperatura de a 320°C donde en teoría sólo el NO₂ presente es reducido a NO:



El NO original en la muestra no reacciona con el molibdeno. La mezcla de NO que sale del convertidor fluye a la cámara de reacción donde se combina con el ozono para generar un NO₂* equivalente al total de NO_x en la muestra. Al término de unos 10 segundos, la válvula solenoide se activa y redirige el flujo de aire directamente a la cámara de reacción sin pasar el aire a través del convertidor en donde ahora sólo el NO de la muestra reacciona con el O₃. La válvula solenoide nuevamente se activa para redirigir el flujo al convertidor catalítico, y así sucesivamente se continúa con los ciclos de medición tanto del NO_x equivalente como del NO original. Un circuito electrónico del analizador integra estas señales y obtiene la diferencia: NO_x – NO para obtener NO₂.

Este método cumple con la NOM-CCAM-004-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de NO₂ en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. Cabe mencionar que este tipo de equipos puede medir otros compuestos como PAN y HNO₃ en forma de NO₂ como interferencias ya que no es del todo específico para medir dióxido de nitrógeno.

5.2.1.5 Analizador de monóxido de carbono (CO)

En la medición del CO se utilizó el equipo Thermo Environmental Instruments modelo 48C. La detección y medición del monóxido de carbono se basa en la propiedad de absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas de CO a una longitud de onda de 4.7 micrómetros. El arreglo del analizador emplea un elemento incandescente de alta energía para generar luz IR que se hace pasar a través de la muestra de aire conteniendo CO. El paso de monóxido de carbono a través de un haz de IR absorbe parte de esta energía de tal forma que hay una disminución en la intensidad final de la energía IR original. La comparación alterna entre la energía IR absorbida por el CO con respecto a la energía absorbida por un gas de referencia (N_2) permite obtener una señal equivalente a la concentración de CO en la muestra. La Figura 18 presenta un esquema de este proceso.

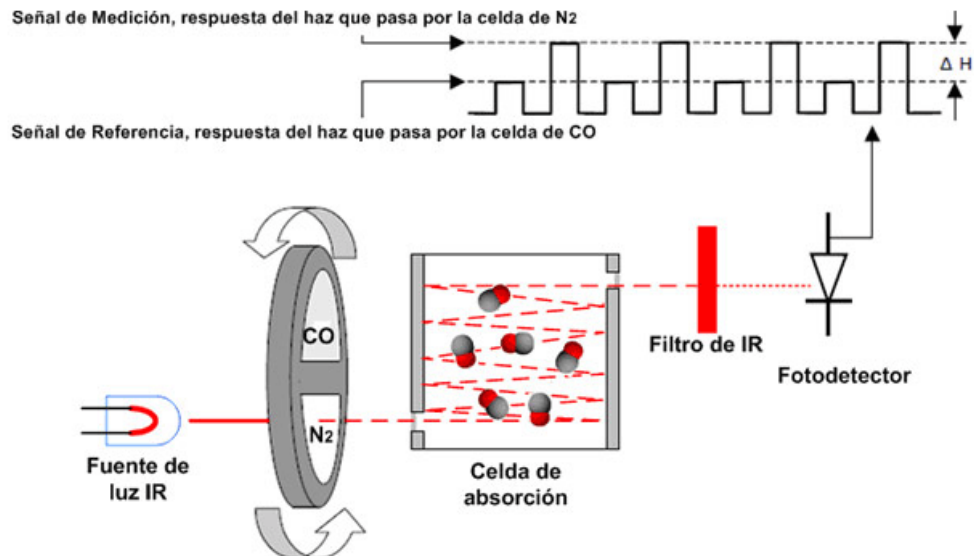


Figura 18. Esquema del principio de medición de CO por absorción en IR.

En la Figura 18 se observa como este haz de luz IR pasa a través de un disco circular rotatorio que contiene dos celdas semicirculares, una de ellas llena de nitrógeno y la otra con monóxido de carbono. La rotación de la celda provoca que el haz de luz pase alternativamente a través de la celda con nitrógeno y la celda con monóxido de carbono a una velocidad de 30 ciclos por segundo, generando una respuesta modulada con pulsos de medición y de referencia. Durante el pulso de referencia el CO del filtro elimina toda la radiación IR en las longitudes de onda que absorbe el CO, generando un haz que no sufre ninguna afectación por el CO de la muestra. Durante el pulso de medición, el nitrógeno del disco no afecta el haz y pasará a través del CO presente en la muestra. Después de cruzar las celdas del disco rotatorio, el haz pasa a través de la celda que contiene la muestra, dentro de ella un sistema óptico produce un paso óptico de 16 metros a través de reflexiones del haz de luz en su interior, esto con el propósito de alcanzar la sensibilidad máxima. Al salir de la celda de la muestra, el haz atraviesa un filtro de paso de banda que

deja pasar un determinado rango de frecuencias de una señal y atenúa el paso del resto, permitiendo el paso de la radiación con una longitud de onda aproximada de 4.7 μm .

Posteriormente el haz choca contra un fotoconductor de estado sólido también llamado detector termoeléctricamente enfriado. Éste, junto con un pre-amplificador apropiado, convierte la señal en un voltaje modulado. La señal es demodulada electrónicamente para generar un voltaje de corriente directa (CD). Estos voltajes son proporcionales a la intensidad de la luz durante los pulsos de medición y referencia. Finalmente, la concentración de CO es determinada mediante la ecuación de absorción de Lambert-Beer, de manera similar al ozono. Este principio de operación cumple con los requisitos de la NOM-CCAM-001-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de monóxido de carbono en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

5.3 Programa de muestreo

La campaña de medición de PAHs y DC se acopló a la campaña de monitoreo: FOMIX-CONACYT 2012 en Chipilo, Puebla que se llevó a cabo entre abril y mayo de ese mismo año. Los equipos PAS2000CE y DC2000CE se mantuvieron en operación continua desde el día 28 de Marzo del 2012 hasta el día 27 de Abril del mismo año, haciendo una medición cada minuto durante las 24 horas del día (Calendario de muestreo Anexo 1). Los equipos PAS2000CE y DC2000CE tienen una capacidad de almacenaje de 8000 datos, por lo tanto, los datos almacenados se descargaron cada 5 días y posteriormente los equipos se resetearon para las nuevas mediciones. El equipo CPC muestreo 13 días (30/03/2012 – 11/04/2012) almacenando datos cada 5 minutos que se almacenaban en su propio datalogger, este equipo aportó con 3731 datos a la campaña. En tanto que los datos de los analizadores de NOx y CO fueron automáticamente almacenados en un datalogger.

CAPITULO VI

6. RESULTADOS

6.1 Consideraciones

De los 31 días de muestreo de los equipos PAS2000CE y DC2000CE se obtuvieron 89280 datos crudos, 44,640 datos de cada equipo. Para poder analizar estos datos se realizó una integración de datos promediando los datos cada 5 min, con el fin de poder acoplar estos datos a los datos de monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx) que se obtienen de los equipos de la unidad móvil. Los datos obtenidos del equipo PAS2000CE no representan la concentración de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos, por lo que para poder obtener esta concentración y de acuerdo al fabricante, se deben multiplicar los valores obtenidos por este equipo por un factor de 0.5 y así obtener la concentración de PAHs en ng/m^3 :

$$\text{PAHs} = \text{PAS} \times \text{F}$$

Dónde: PAHs = concentración de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (ng/m^3)
PAS = señal generada por el equipo PAS2000CE (ng/m^3)
F = factor estándar (0.5)

El factor de 0.5 factor puede variar de 0.3 a 1 y depende de la ubicación geográfica y las condiciones meteorológicas del sitio de muestreo, pero varios estudios han llegado a la conclusión que el factor de 0.5 se puede utilizar como un valor estándar para obtener la concentración de PAHs [16] [57].

6.2 Estadística descriptiva

Después de validar los datos, se realizaron graficas de serie de tiempo de PAHs, DC, CO y NOx de todos los días de la campaña en promedios de 5 minutos para poder observar el comportamiento de estos contaminantes (Figura 19). Esta figura permite ver que estos contaminantes tuvieron una asociación entre ellos, aunque se aprecia que el CO parece ser más independiente. Se observa la ocurrencia de picos en la mañana para todas las especies y una discontinuidad con respecto a la hora del día, sugiriendo importantes variaciones en las fuentes y en la meteorología. El análisis exploratorio básico de las observaciones se muestra en la Tabla 15 y la Figura 20 muestra las gráficas de caja y bigote para todos los datos. La Tabla 15 muestra que hubo una compleción de datos buena a lo largo del periodo de monitoreo. Para el caso de los PAHs, gran parte de los datos invalidados se debieron a que las concentraciones llegaron a ser tan bajas que no fue posible distinguir el límite de detección del equipo, los equipos estuvieron programados para almacenar datos cada minuto, y para poder trabajar los datos con los demás equipos se realizó un promedio cada 5 minutos, en algunos momentos del muestreo el equipo de PAHs presentó errores sistemáticos en donde cada minuto se presentaban valores bajo el límite de detección, en cero, o blanco, los cuales se presentaban por lo menos 10 minutos, por lo tanto en lugar de asignar 0.5LD a los valores que presentaba el equipo se decidió eliminarlos.

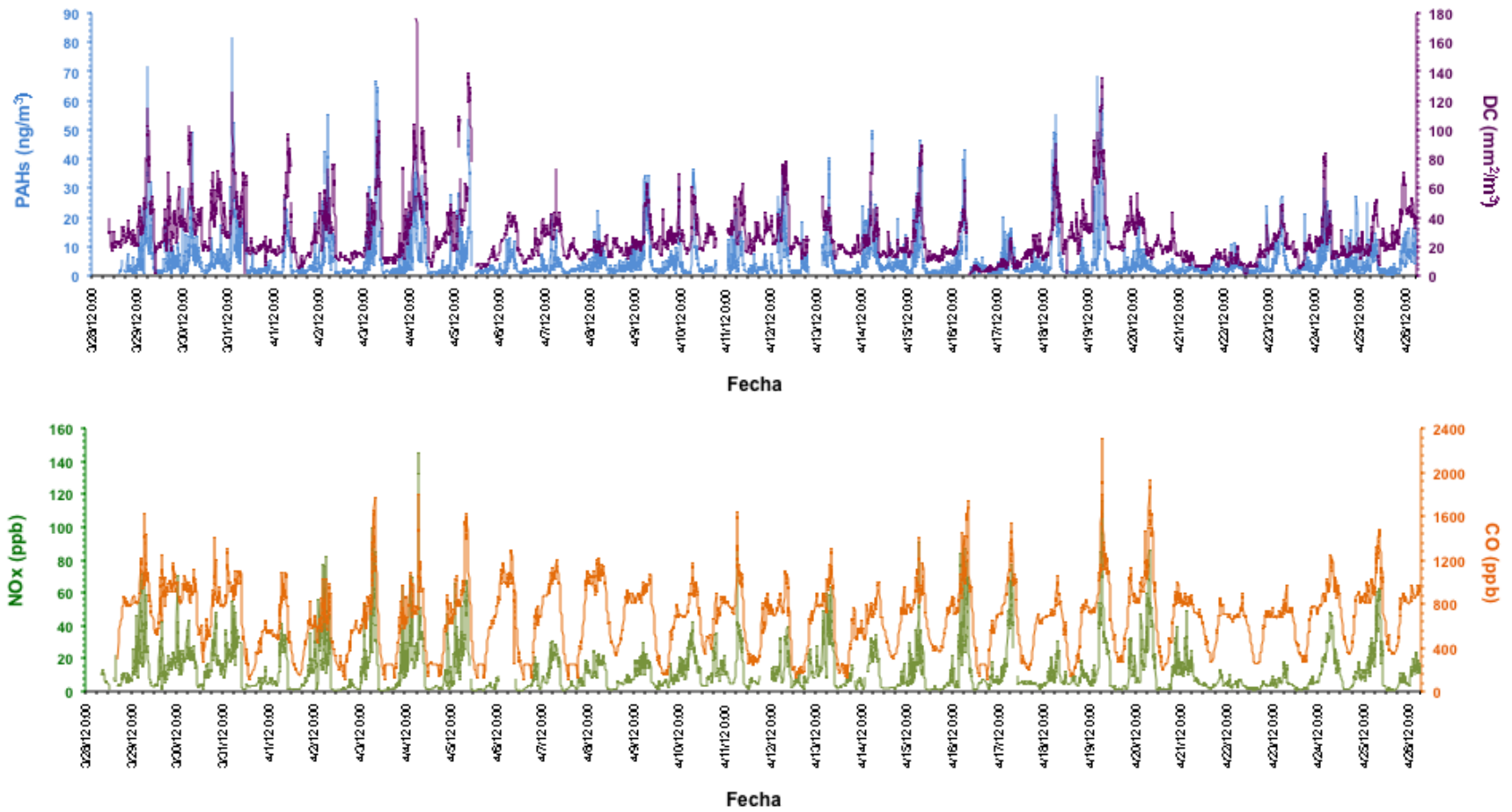


Figura 19. Series de tiempo de las mediciones de PAHs, DC, NOx y CO entre marzo y abril de 2012 en Chipilo, Puebla.

Tabla 15. Análisis estadístico exploratorio de datos de promedios de 5 minutos de PAHs, DC, NOx y CO obtenidos durante la campaña de monitoreo FOMIX-CONACYT 2012 en el sitio Chipilo, Estado de Puebla.

Parámetro	Especie			
	PAHs	DC	NOx	CO
	ng/m ³	mm ² /m ³	ppb	ppb
Promedio*	2.7	20.7	6.4	593.6
Mediana	2.3	20.6	6.5	701.0
Desviación estándar*	2.6	2.0	3.2	1.7
Máximo	81.9	176.8	145.2	2320.0
% de completación de datos	91.9	93.6	96.3	98.7

* Distribución log normal

La concentración promedio de PAHs fue en general baja y se aproximó al promedio reportado para la localidad rural de Santa Ana al sureste de la Ciudad de México aunque fue un poco más baja que el promedio registrado en Pedregal (Tabla 12). En tanto que el máximo en Chipilo fue cercano al registrado en la zona Tula-Tepeji (80 ng/m³) de acuerdo a Thornhill [47]. De acuerdo a estos mismos autores, los niveles medidos en la ZMCM son substancialmente mayores que las registradas en otras ciudades. Para ejemplificar esta situación mencionan que de acuerdo a Eiguen-Fernández [101] en Los Angeles las concentraciones de PAHs oscilaron entre 0.5 ng/m³ y 2 ng/m³ en áreas rurales y urbanas, respectivamente. En Hong Kong, las concentraciones de PAHs estuvieron entre 0.41 ng/m³ y 48 ng/m³ [102]. En tanto que en Grecia las concentraciones oscilaron en el rango entre 2 ng/m³ y 52 ng/m³ entre áreas rurales y hacia las urbanas [103]. Esto implica que, si bien las concentraciones de PAHs en Chipilo fueron del mismo orden que las registradas en zonas residenciales y rurales de la ZMCM, no dejan de ser altas comparadas con otras poblaciones densamente pobladas del mundo como se muestra más adelante.

Respecto al área de superficie activa (DC) se obtuvo un promedio de ~ 26 mm²/m³ con un máximo de 176 mm²/m³. Por comparación, en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) al norte de la Ciudad de México, Thornhill et al., [47] midieron un promedio de 80 mm²/m³ con máximos de entre 300 y 400 mm²/m³ que encuentran comparables al medido en dos sitios de Los Angeles de entre 69-53 mm²/m³ [113]. En principio se puede decir que el área de superficie activa en Chipilo no representa valores importantes.

En lo que respecta a los NOx, el promedio registrado y el máximo fueron substancialmente menores a los registrados típicamente en la ZMCM en donde valores de promedios de 5 minutos del orden de 45 ppb y de hasta 350 ppb pueden ser registrados fácilmente en Ciudad Universitaria al suroeste de la ciudad. Las concentraciones de NOx observadas en Chipilo son representativas de sitios rurales y son relativamente similares a las concentraciones promedio horario observadas durante la campaña MILAGRO en Tenango del Aire [15].

Una situación similar a la de los NO_x se observó en Chipilo con las concentraciones de CO. El promedio y el máximo registrado de 670 ppb y 2320 ppb son también típicos de zonas rurales. En la misma campaña MILAGRO se registraron un promedio y máximo de datos horarios de 889 ppb y 2394 ppb respectivamente en Tenango del Aire.

Así mismo, la Figura 20 muestra a través de las gráficas de caja y bigote que la distribución de las concentraciones se alejó de una distribución normal, lo que es típico de situaciones en que hay periodos cortos de picos. En general los valores se acumulan principalmente hacia los valores bajos con numerosos valores individuales mayores al percentil 75. Estos valores representan en general los máximos registrados principalmente por las mañanas para todas las especies.

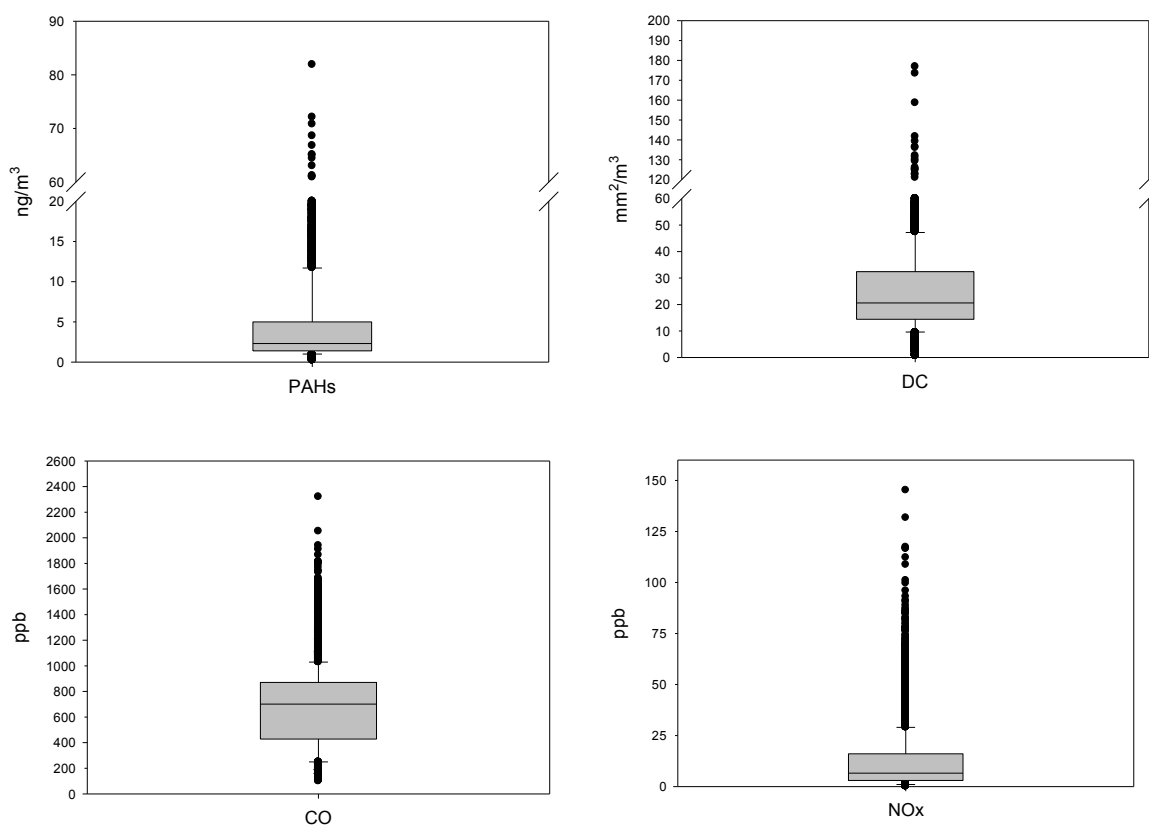


Figura 20. Gráficas de caja y bigote para las concentraciones promedio 5 minutos de PAHs, DC, NO_x y CO registradas entre marzo y abril de 2012 en Chipilo, Puebla.

6.3 Comportamiento horario

Con objeto de distinguir el patrón horario de las concentraciones de las diferentes especies, se integraron promedios por cada hora del día. La Figura 21 presenta el resultado de esta integración.

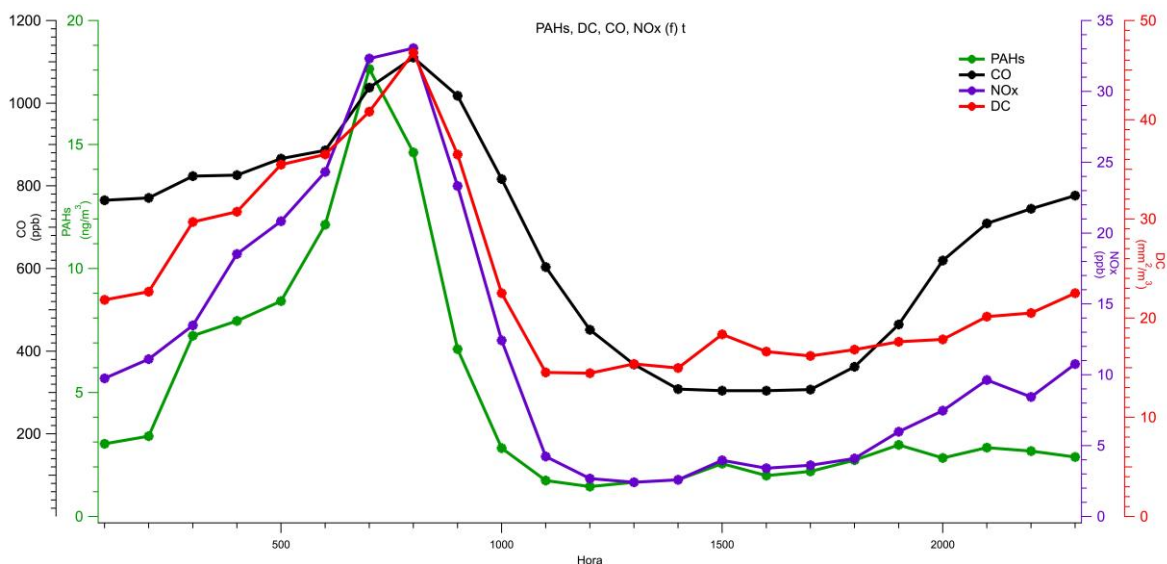


Figura 21. Patrón horario de concentraciones de PAHs, DC, CO y NOx registradas entre marzo y abril de 2012 en Chipilo, Puebla.

En la Figura 21 se observa un máximo de las concentraciones en general entre las 6 y las 7 de la mañana, para caer los valores entre las 8 y las 11 am. Este periodo es cuando la actividad vehicular alcanza un máximo y cuando el uso de combustibles para calentamiento en hogares es intenso. Además, en este periodo es cuando la capa de inversión está completamente establecida favoreciendo la acumulación de los contaminantes recién emitidos y de los remanentes de la noche. Cabe recordar también, que dentro de la capa de mezcla la intensidad de viento es muy baja por lo que dominan las calmas. El rompimiento de la capa se da precisamente entre las 8 y las 9 de la mañana dando por resultado una disminución rápida de las concentraciones de todos los contaminantes al favorecerse el mezclamiento vertical de los mismos con masas de aire más limpio previamente ubicadas por arriba de la capa de inversión. Una vez, rota la inversión, crece la nueva capa y ya hay mezclamiento con masas de aire que van siendo transportadas de otros sitios lo que establece las concentraciones dominantes ya en el día. Para las 7 de la noche hay un incremento en el tráfico vehicular y aunque domina la ventilación por vientos regionales, se observa un ligero incremento en las concentraciones de CO, NOx y DC. Más tarde se restablece la capa de inversión en donde se acumulan las emisiones nocturnas locales.

Las concentraciones promedio de PAHs presentan un incremento paulatino durante la noche hasta alcanzar el máximo de PAHs a las 7 de la mañana llegando a su mayor concentración aproximadamente de 18 ng/m^3 . Después de esta hora hay una disminución para llegar al mínimo a las 11 de la mañana y prácticamente no vuelve a presentar un

incremento significativo hasta la medianoche. Este mismo patrón horario fue observado por Marr [10] en la Ciudad de México, con la diferencia de que la concentración máxima promedio de PAHs en Chipilo es del orden de unas 6 veces menor que en la ZMCM. Se considera que los PAHs están correlacionados con el CO, sin embargo, esta correlación parece no ser evidente, especialmente después de las 7 de la mañana debido al desfase que hay entre los PAHs con el CO e incluso con las otras especies. Marr y colaboradores [10] reportan correlación moderada entre PAHs y CO en la Ciudad de México, aunque también encuentran una divergencia entre ambas especies después de las 9 de la mañana. Asimismo, no se observa una asociación clara entre los PAHs y los NOx y la DC.

El máximo promedio de las concentraciones horarias de la superficie activa (DC) se presenta a las 8 de la mañana desfasado a 1 hora más tarde de los PAHs con un promedio de $\sim 47 \text{ mm}^2/\text{m}^3$. Esta situación parece no seguir el comportamiento observado en áreas urbanas en las que hay una asociación entre los PAHs y DC, lo que puede implicar que podría haber una concentración de fondo de DC previa a la emisión de las partículas nuevas con PAHs. Hay coincidencia entre el máximo de DC con los máximos de CO y NOx que también podrían ser remanentes del día anterior atrapados dentro de la capa de inversión. Contrario al caso de los PAHs, las concentraciones del área de superficie activa presentan un incremento paulatino después de la disminución matutina entre las 8 y las 11 horas, que no se suspende ni en la noche sino hasta alcanzar el máximo matutino al día siguiente, por lo tanto no hay una aparente asociación. Los valores PAHs y DC teóricamente deben tener tendencias similares debido a que los valores de DC indican la magnitud de superficie activa en donde los PAHs serán adsorbidos.

Las concentraciones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno siguen un comportamiento muy parecido debido a que se les relaciona con las emisiones de la combustión de la gasolina y diésel. Así, en esta grafica se muestra que las concentraciones de CO y NOx también empiezan a aumentar aproximadamente a las 5 am y llegan a su mayor concentración generalmente a las 8 am y su concentración decae durante el día por los mecanismos previamente mencionados. Por comparación, Marr y colaboradores [10] reportan un promedio máximo de concentraciones de CO a las 7 am en la Ciudad de México dos veces mayor al medido en Chipilo.

6.4 Días con mayores concentraciones

6.4.1 PAHs

El día sábado, 31 de Marzo del 2012, se presentó la mayor concentración de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos a las 2:30 am, registrándose una concentración en 81.9 ng/m^3 . La Figura 22 muestra la gráfica de concentraciones respecto a la hora. Es posible que la acumulación se haya dado como resultado de la presencia cercana de alguna quema de biomasa y no debido al transporte de emisiones de tráfico vehicular. En el anexo 2 se presentan trayectorias de retroceso HYSPLIT y rosas de vientos para los días que presentaron mayor concentración de contaminantes, con esto se puede ver que un transporte de contaminantes desde la ZMP.

6.4.2 Superficie Total Activa

La mayor magnitud de superficie total activa de toda la campaña se registró el día miércoles, 04 de Abril del 2012 con una magnitud de $176.8 \text{ mm}^2/\text{m}^3$ a las 4:10 am. La Figura 23 muestra este comportamiento e incluye la correspondiente concentración de PAHs. En principio se puede observar que este día hubo alguna correspondencia con los PAHs particularmente entre las 2 y las 11 am. Dada la hora en la que se registró el máximo de DC, es posible que también se deba a un evento nocturno de quema de biomasa.

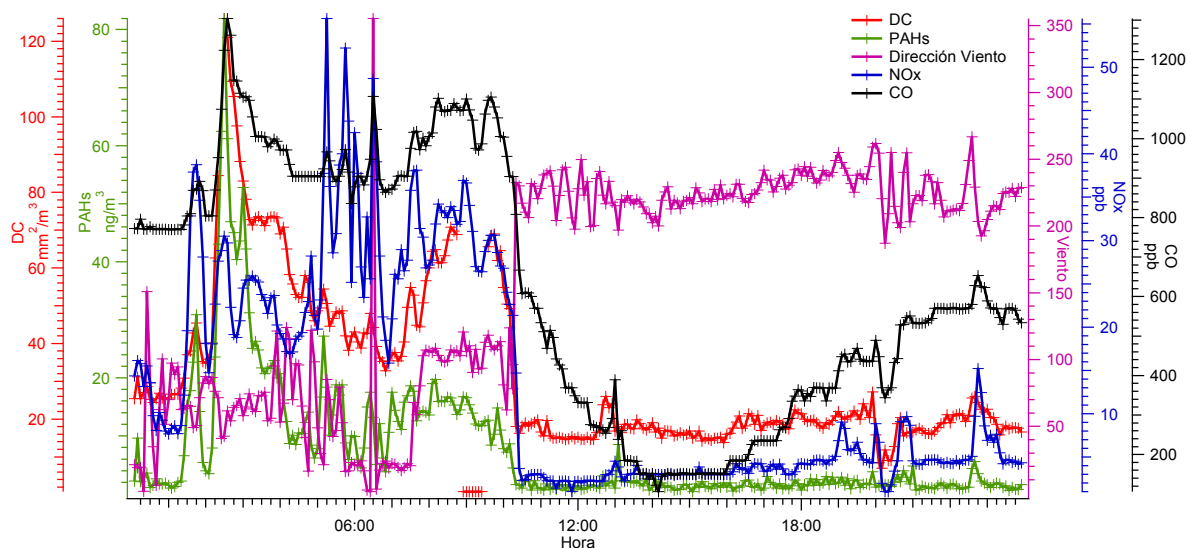


Figura 22. Perfil de concentraciones de PAHs, DC, CO, NOx y dirección del viento el sábado 31 de marzo de 2012.

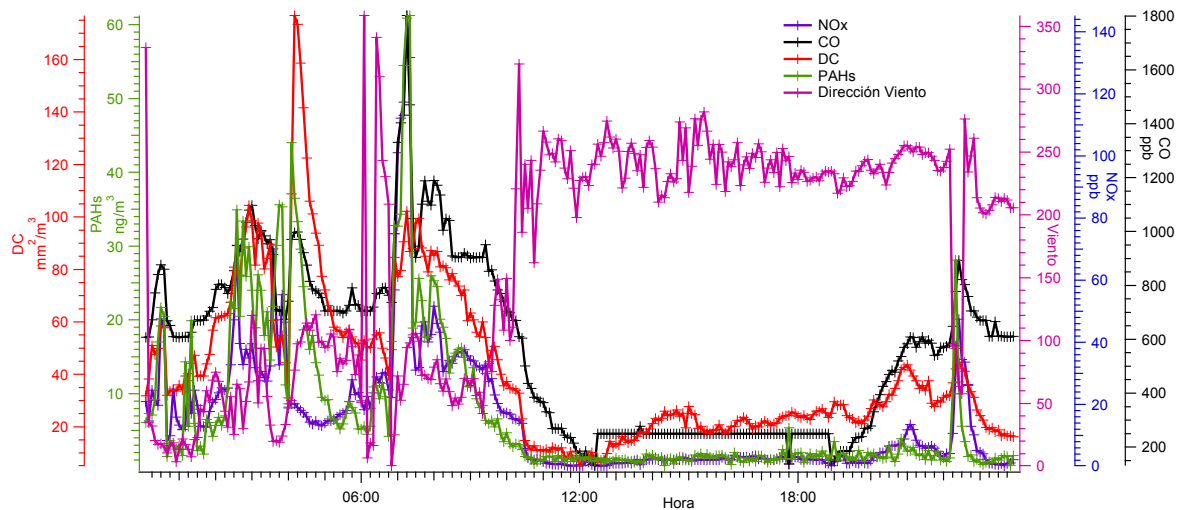


Figura 23. Perfil de concentraciones de PAHs, DC, CO, NOx y dirección del viento el Miércoles, 04 de abril de 2012

6.4.3 NOx

A las 7: 15 am del día miércoles 04 de Abril 2012 se registró la mayor concentración de óxidos de nitrógeno (NOx) con un máximo de 145.2 ppb. La Figura 23 muestra las concentraciones de NOx de este día incluyendo las de PAHs medidas a esa misma hora. Se puede decir que hubo una correspondencia entre NOx y PAHs entre las 6 am y las 12 pm de ese día.

6.4.4 CO

El día jueves, 19 de Abril del 2012, se registró la mayor concentración de monóxido de carbono a la 6:55 am con una concentración de 2320 ppb. La Figura 24 presenta la respectiva gráfica de concentraciones de CO con las de PAHs asociadas a ese mismo día.

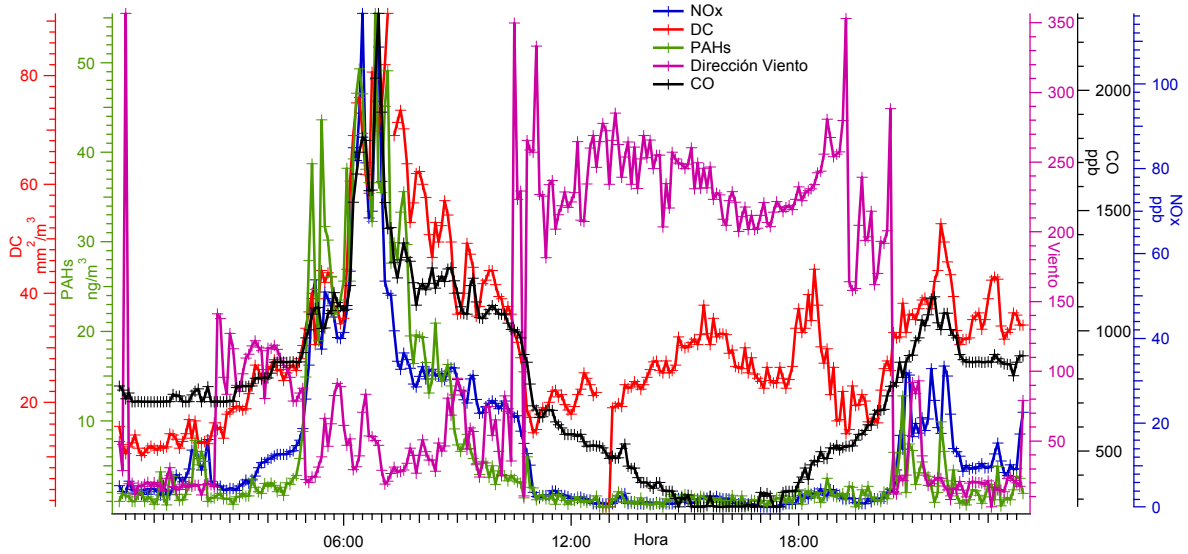


Figura 24. Perfil de concentraciones de PAHs, DC, CO, NOx y dirección del viento el jueves 19 de abril de 2012

6.5 Correlaciones de PAHs, DC, CO y NOx

6.5.1 Correlación PAHs vs DC

Las mediciones ambientales pueden exhibir una relación de PAHs (f) DC característica, asociada a la principal fuente de emisión con una variabilidad asociada debido a la contribución de otras fuentes [5]. La Figura 25, muestra la correlación de PAHs vs DC de todos los datos obtenidos en la campaña.

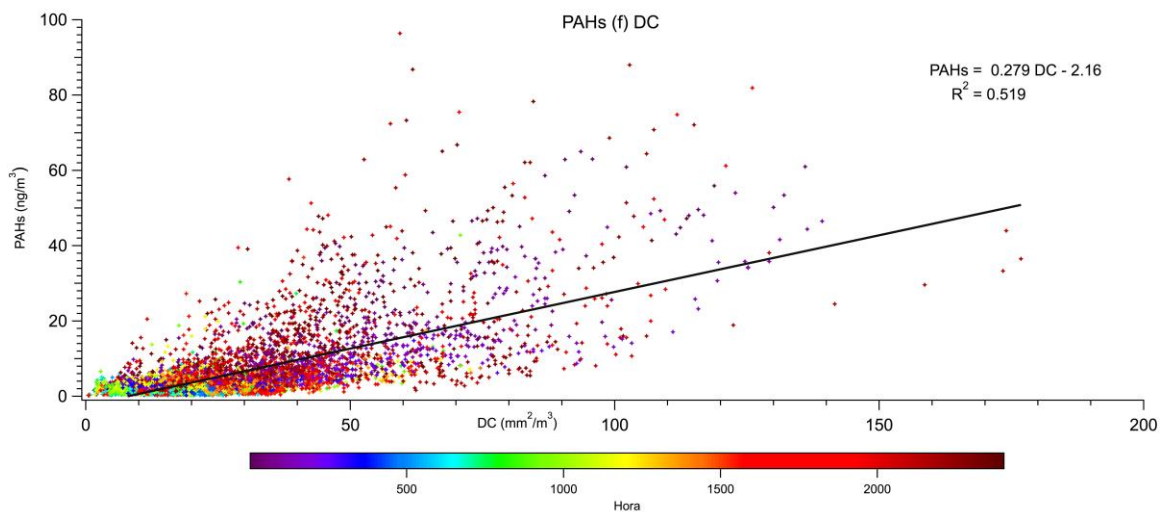


Figura 25. Correlación PAHs versus DC de datos de totales de toda la campaña. La escala de color indica la hora del día en la que fue realizada la medición.

En esta figura se presentan los datos con una escala de color en función de la hora iniciando con los colores fríos en las horas tempranas de la mañana y terminando con los colores cálidos al final del día. La correlación obtenida en esta gráfica es baja $R^2 = 0.51$ lo que sugiere que hay una mezcla de emisiones frescas de partículas con parcelas de aire con partículas envejecidas y cuya concentración depende en gran parte de las condiciones meteorológicas a lo largo de las 24 horas. Cuando se realiza el análisis de correlación del promedio horario del par PAHs y DC con los datos de la Figura 25 se obtiene la ecuación: $\text{PAHs} = 0.46 \text{ DC} - 6.08$; $R^2 = 0.87$. No obstante, esta linealidad es aparente, ya que las partículas sufren un recubrimiento rápido conforme avanza el día que reduce la capacidad de medición de los PAHs con los equipos ECOCHEM, por lo que una correlación confiable entre PAHs y DC sólo podría obtenerse ya sea, midiendo en un ambiente o escenario donde las emisiones fueran recién emitidas o bien cuando todavía no inicia un recubrimiento en desarrollo ni transformaciones en los PAHs.

Thornhill y colaboradores [47] realizaron una evaluación de la correlación PAHs vs. DC en la Ciudad de México para varios periodos del día y encuentran que el periodo de 5 am – 7 am se observa un mejor correlación. Siguiendo esta aproximación, se hizo el análisis de correlación utilizando los datos para el periodo 5 a 7 de la mañana registrados en Chipilo. La Figura 26 presenta el gráfico resultante.

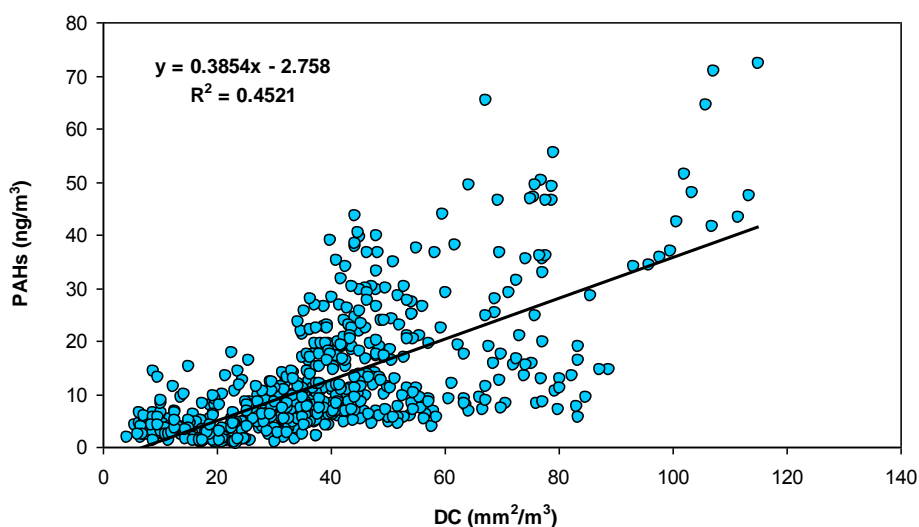


Figura 26. Correlación PAHs versus DC de datos de promedios de cada 5 minutos de toda la campaña para el periodo 5 a 7 am. La escala de color indica la hora del día en la que fue realizada la medición.

La ecuación de correlación obtenida con todos los promedios de 5 minutos del periodo 5-7 am resulta en: $\text{PAHs} = 0.3854 \text{ DC} - 2.758$ ($R^2 = 0.45$) en tanto que Thornhill y colaboradores [47] obtienen la ecuación: $\text{PAHs} = 1.17 \text{ DC} - 3.20$ ($R^2 = 0.58$). Esto indica que o bien, ese periodo no es representativo de la medición de emisiones frescas o hay una mezcla de condiciones meteorológicas diferentes en Chipilo que crean la dispersión observada. La diferencia del entorno en los dos sitios podría ser el factor determinante en los resultados obtenidos. El sitio de medición Chipilo es un sitio semirural abierto, rodeado

en un radio aproximado de 150 m de terrenos agrícolas sin árboles con pocas construcciones de importancia; con influencia de emisiones vehiculares de una carretera federal a aproximadamente 300 m en dirección oeste con respecto al sitio de medición; a unos 500 m de la población Chipilo ubicada al noreste; a una distancia media de 12 km de la ciudad de Puebla que se extiende en el sector noreste-este-sureste, y con campos agrícolas que se extienden por varios kilómetros hacia el sur. En tanto que el sitio de referencia de la Ciudad de México fue el IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) en una zona de alta densidad habitacional y tráfico vehicular pesado al norte de la zona urbana. Así, mientras que el IMP recibe una mezcla constante de emisiones frescas en la mañana, el sitio Chipilo recibe una mezcla diferente dependiendo de las condiciones meteorológicas.

Con el fin de identificar si las condiciones del sitio fueron diferentes durante el periodo de 5 a 7 de la mañana y que esto llevó a la dispersión observada en la Figura 26, se hizo un filtrado de los datos utilizados en esta figura bajo la suposición de que cada día es diferente y que una buena correlación entre PAHs y DC indicaría una medición sostenida de emisiones de partículas primarias de un mismo grupo de fuentes. Para esto, se obtuvo la ecuación de regresión respectiva para cada uno de los días de la campaña con mediciones validadas quitando los sábados y domingos en los que la actividad local cambia radicalmente. Este análisis muestra que cuando el máximo de PAHs fue igual o mayor a 30 ng/m^3 el coeficiente de correlación R^2 fue mayor a ~ 0.70 resultando una ecuación con los promedios de la pendiente, ordenada al origen y coeficiente: $\text{PAHs} = 1.116 \text{ DC} - 36.21$; $R^2 = 0.78$. Aproximadamente el 40% de los días hábiles tuvieron valores de PAHs iguales o mayores a 30 ng/m^3 . Al comparar la pendiente promedio resultante para Chipilo de 1.11 con la del IMP de 1.17 parecería que hay similitud de emisiones de mezclas de fuentes vehiculares en Chipilo en ese periodo.

Una comparación adicional de la pendiente resultante y su ordenada al origen con otras mediciones realizadas en México de estos dos parámetros puede dar una indicación preliminar de las posibles fuentes de los PAHs y DC medidos en Chipilo. La Tabla 16 muestra ecuaciones de regresión lineal y las pendientes PAHs/DC de las ecuaciones de regresión de correlaciones de DC vs. PAHs de una serie de mediciones que se han realizado en la Ciudad de México y en otros sitios del centro de México con instrumentos similares a los utilizados en Chipilo y con una actividad específica en su entorno. Al comparar las pendientes de las ecuaciones de esta tabla con la pendiente para los datos filtrados del periodo 5 a 7 am de Chipilo, se observa que los valores reportados para los humos de camión recolector de basura ($\text{PAHs} = 1.18 \text{ DC} - 104$; $R^2 = 0.86$) y dentro de una cabina de un camión a diésel ($\text{PAHs} = 1.18 \text{ DC} - 104$; $R^2 = 0.86$) son muy similares a la pendiente en Chipilo.

Esto sugiere que en general, la presencia de PAHs en Chipilo pueda deberse a una combinación de mezclas de emisiones de tránsito vehicular donde dominan los vehículos con motor a diésel. Una manera de comprobar la propuesta anterior de que las emisiones de motores a diésel son los dominantes en las mediciones de Chipilo es analizando correlaciones entre PAHs y NO_x y CO por separado. La pendiente de estas correlaciones también puede utilizarse para identificar la posible asociación de los PAHs con combustibles de uso común como son el diésel y la gasolina de entre otros [47].

6.5.2 Correlación PAHs vs NOx y CO

Al realizar la correlación entre los promedios horarios de PAHs con los NOx para todas los datos a lo largo del día, se obtiene un coeficiente de correlación aceptable ($R^2 = 0.895$) con la ecuación (Figura 27). Sin embargo, y al igual que en la correlación de PAHs vs. DC, esta linealidad es aparente por la misma razón previamente mencionada de la pérdida de detección de PAHs del equipo utilizado conforme el día avanza. De hecho, en la Figura 27 se observa que los pares de puntos con mayor valor se presentan temprano por la mañana.

Con el fin de encontrar el mejor periodo para determinar la correlación entre PAHs y NOx bajo una situación de emisiones frescas, se realizó una evaluación del comportamiento promedio a lo largo de las 24 horas del cociente NO_2/NO con respecto a los PAHs, DC y el cociente PAHs/DC resultando la gráfica de la Figura 28. El cociente NO_2/NO es un indicador aproximado de la edad fotoquímica del aire medido. Cuando la magnitud de este cociente es pequeña implica que en general se tienen mediciones de aire conteniendo emisiones relativamente recientes. Conforme el cociente es mayor, se puede interpretar que el aire medido ya está envejecido. Esta suposición se basa en que las emisiones frescas de NO que en general representan $\sim 80\text{-}90\%$ de los NOx y el resto NO_2 . Conforme el NO es oxidado a NO_2 el cociente NO_2/NO se invierte, lo que sucede generalmente después de la media mañana.

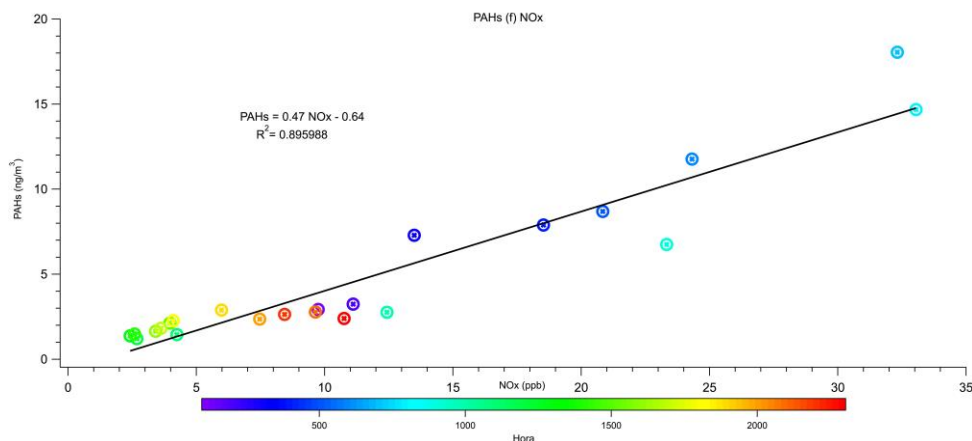


Figura 27. Promedios horarios de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en función de los óxidos de nitrógeno para todas las horas durante la campaña.

Tabla 16. Ecuaciones regresión y pendientes de correlaciones PAHs vs. DC a partir de mediciones realizadas en diversos puntos del centro de México y en Chipilo, Estado de Puebla.

Descripción general del sitio	Ecuación de correlación	R ²
Interior de terminal de carga, zona industrial Vallejo, Cd. México ¹	PAHs = 0.42 DC - 39	R ² = 0.24
Zona industrial Vallejo, Cd. de México ¹	PAHs = 0.39 DC - 23	R ² = 0.43
Muelle de carga de centro de distribución en zona de alto tráfico pesado, Cuautitlán-Izcalli, norte de Cd. de México ¹	PAHs = 0.63 DC + 132	R ² = 0.37
Zona de alto tráfico de carga, Cuautitlán-Izcalli, norte de Cd. de México ¹	PAHs = 0.46 DC + 97	R ² = 0.88
Interior cabina de camión a diésel en ruta Cuatitlán-Ecatepec ¹	PAHs = 1.09 DC + 357	R ² = 0.89
Interior de automóvil en ruta urbana Pino-Suarez-Xochimilco ¹	PAHs = 2.15 DC - 270	R ² = 0.63
Avenida Tlalpan Sur ruta urbana congestionado ²	PAHs = 0.07 + 32.6	R ² = 0.25
Avenida Tlalpan Sur ruta urbana trafico ligero ²	PAHs = 0.94 - 76.8	R ² = 0.72
Humos de escape de camión recolector de basura a diésel ²	PAHs = 1.18 DC -104	R ² = 0.86
Instituto Mexicano del Petróleo alta densidad habitacional y tráfico vehicular (datos de todas las horas) ³	PAHs = 0.80 DC- 13.27	R ² = 0.45
Instituto Mexicano del Petróleo alta densidad habitacional y tráfico vehicular (datos de 5 a 7 am) ³	PAHs = 1.17 -3.20	R ² = 0.58
Chipilo, zona rural (todos los datos de la campaña en promedios de 5 min)	PAHs = 0.27 DC - 2.16	R ² = 0.51
Chipilo. Zona rural (todos los datos en promedios de 5 min de 5 a 7 am)	PAHs = 0.385 DC - 2.75	R ² = 0.45
Chipilo. Zona rural (datos de la campaña entre las 5 am y las 7 am en promedios de 5 min con condicionante de tener valores iguales o mayores a 30 ng/m ³ y no ser día inhábil)	PAHs = 1.116 DC - 36.2 (ver texto para explicación)	R ² = 0.78
San Pedro Gto., horno de carbón ⁴	m = 0.003 ± 0.014	R ² = 0.0007
Tolcayuca Edo. de México, quema de basura ⁴	m = 0.16 ± 0.06	R ² = 0.08
Barrio, México 86 Edo. de México, horno de ladrillo ⁴	m = 2.5 ± 0.28	R ² = 0.35
Salamanca Gto., quema agrícola ⁴	m = 0.39 ± 0.03	R ² = 0.83
San Juan Tumbio Mich., quema de madera ⁴	m = 0.4 ± 0.02	R ² = 0.29

¹ [76]. ² [9]. ³ [47]. ⁴ [100].

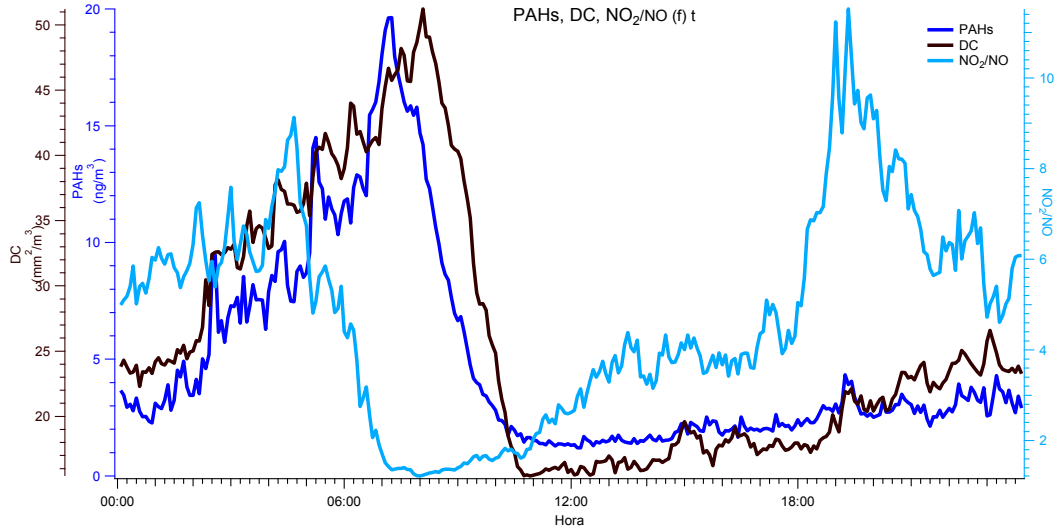


Figura 28. Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos, superficie activa de partícula y cociente NO_2/NO en función del tiempo.

De acuerdo a la Figura 28, entre las 6 y las 8 de la mañana se observan los valores más bajos del cociente NO_2/NO que coinciden con los picos de PAHs y DC. Utilizando esta aproximación, se hizo una evaluación de la correlación PAHs y DC con los NO_x para cada día de la campaña con datos entre las 6 y las 8 am obteniéndose la ecuación de correlación correspondiente. Para el caso PAHs con NO_x el coeficiente correlación R^2 fue en general menor a 0.65 y de todos los días de la campaña sólo tres días resultaron con valores por arriba de éste último. Las pendientes en estos tres casos variaron entre 0.3 y 1.11 lo que sugiere que estos pudieron ser eventos ocasionales.

Sin embargo, y al igual que en la correlación de PAHs vs. DC, esta linealidad es aparente por la misma razón previamente mencionada de la pérdida de detección de PAHs del equipo utilizado conforme el día avanza, 4 días de la campaña tuvieron un coeficiente de correlación mayor a 0.65 oscilando entre 0.65 y 0.9, en tanto que las pendientes se mantuvieron entre 0.04 y 0.06. En este caso, las pendientes estuvieron dentro de un rango más estrecho lo que indicaría una posible fuente de emisión común. En la Tabla 17 se muestran los promedios de las pendientes y los coeficientes de correlación para los cocientes PAHs/ NO_x para los datos totales y los datos con R^2 por arriba y por debajo de 0.65, así como las pendientes de estas mismas relaciones obtenidos por Thornhill y colaboradores [47] durante Milagro.

Tabla 17. Promedios de las pendientes de ecuaciones de regresión y del coeficiente de regresión R^2 de las relaciones de PAHs con NO_x en Chipilo, y valores de estas mismas pendientes y de los respectivos coeficientes de regresión reportados.

Descripción general del sitio	PAHs/ NO_x $\text{ng m}^{-3}/\text{ppb}$	R^2
Chipilo, zona rural (todos los datos de la campaña)	0.420	0.57
Chipilo, zona rural (todos los datos de la campaña de promedios de 5 min en el periodo 6-8 am, excluyendo sábados y domingos)	0.36 ^a	0.34 ^a
Chipilo. Zona rural (todos los datos en promedios de 5 min en el periodo 6-8 am excluyendo sábados y domingos sólo datos con R^2 mayor a 0.65)	0.69 ^a	0.78 ^a
Chipilo. Zona rural (todos los datos en promedios de 5 min en el periodo 6-8 am excluyendo sábados y domingos sólo datos con R^2 menor a 0.65)	0.29 ^a	0.26 ^a
Pedregal, al suroeste de la Cd. de México, densidad de población mediana con tráfico vehicular ligero ^b	0.12	0.69
Instituto Mexicano del Petróleo, al norte de la Cd. De México, alta densidad habitacional y tráfico vehicular ^b	1.19	0.77
Pico Tres Padres, cerro elevado aislado al norte de la Cd. de México a 800 m sobre el nivel medio del valle ^b	0.060	0.26
Tecámac, Edo. de México, sitio suburbano a 30 km al noroeste del IMP con mezcla de campos agrícolas con establecimientos comerciales y zonas habitacionales ^b	1.10	0.87
Santa Ana, población suburbana al sureste de la Cd. de Mexico a 400 m sobre el nivel medio del valle ^b	0.22	0.34
Tepeji del Río, parque industrial en zona rural con influencia de tráfico vehicular pesado 60 km al noroeste de la ZMCM ^b	0.62	0.86

^a Promedios de los valores individuales de cada día.

^b Correlación para todos los datos de los periodos de monitoreo. Thornhill et al. [47].

La comparación entre los valores reportados por Thornhill et al. [47] con los de Chipilo indica que la pendiente de la correlación PAHs/ NO_x para todos los datos de éste último sitio podría ubicarse entre las reportadas para Santa Ana y Tepeji del Río. Ambos sitios se encuentran relativamente alejados de la Ciudad de México y reciben mezclas de emisiones primarias principalmente de tráfico pesado, como aire envejecido de diferente origen.

Por otro lado, en el caso PAHs con CO , al realizar la correlación entre sus respectivos promedios horarios para todos los datos resulta una tendencia exponencial que claramente sugiere la presencia de dos grupos (Figura 29).

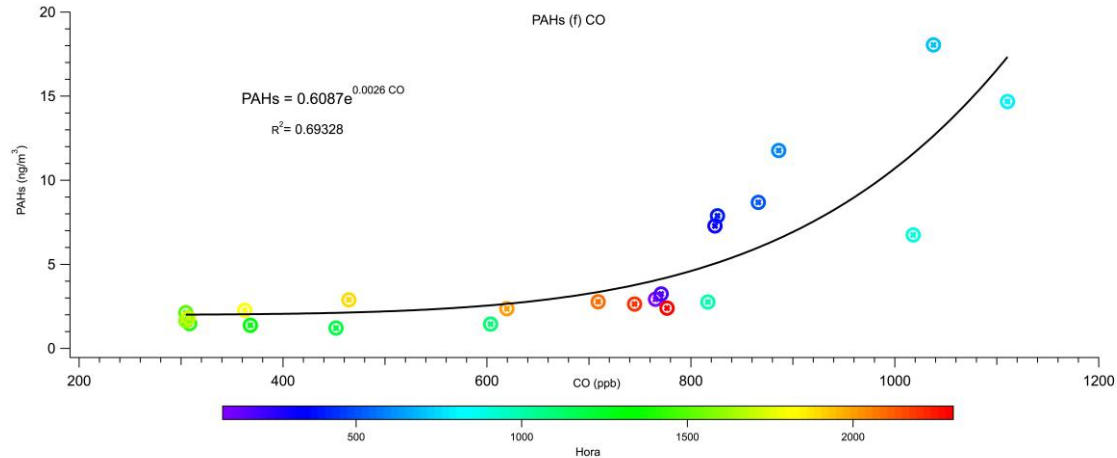


Figura 29. Promedios horarios de los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en función del monóxido de carbono.

Los dos grupos mostrados parecen corresponder uno, al periodo diurno y el otro al nocturno y amanecer. Al reconstruir la gráfica de la Figura 29 en dos correlaciones que cubrieran un grupo entre las 3 y las 7 de la mañana y el otro con el resto de las horas, la mejor correlación ($R^2 = 0.97$) es para el periodo nocturno tal y como se muestra en Figura 30. La limitación del equipo PAS2000CE para medir la concentración de PAHs una vez que éstas ya han sido cubiertas por aerosoles secundarios se refleja en la Figura 30 en donde se aprecia que en la madrugada y el amanecer hay una tendencia lineal que se pierde después de esta hora, cuando la actividad fotoquímica está en proceso. El CO, además de tener una vida media de varios días en comparación con los NOx que es de horas, es principalmente emitido por los vehículos con motor a gasolina los cuales emiten menor cantidad de PAHs particulado que los vehículos con motor a diésel [58]. Una posible fuente adicional sería la quema de biomasa en torno a la sitio de medición durante la noche. La comparación de la pendiente de la correlación PAHs/CO en Chipilo similar a la previamente discutida para PAHs y NOx podría ayudar a entender en un mejor detalle el origen de los PAHs medidos en esta campaña. Para este análisis se consideró el periodo de 3 a 7 am que fue el que resultó en una buena correlación en la evaluación de los promedios horarios.

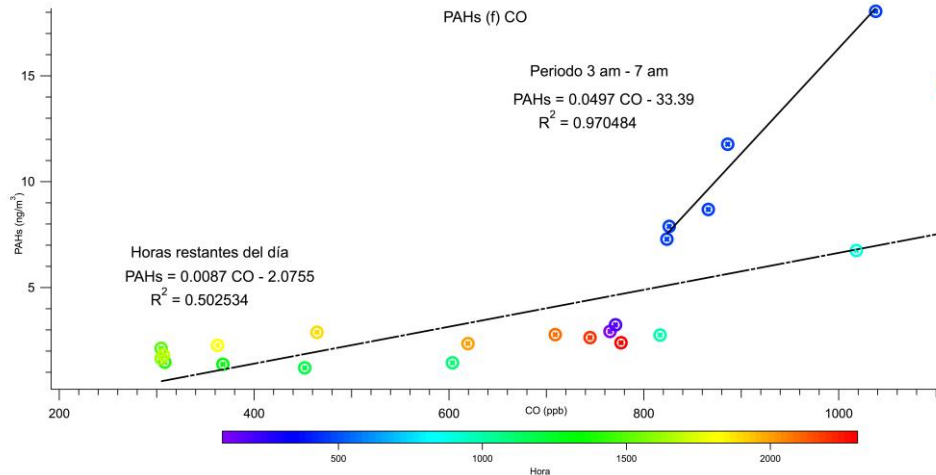


Figura 30. Promedios horarios de los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en función del monóxido de carbono.

La Tabla 18 presenta los resultados de este análisis así como los respectivos valores reportados por Thornhill et al. [47]. La pendiente para todos los datos en Chipilo ($m = 0.013$) presenta un parecido al sitio urbano de Santa Ana ($m = 0.0122$), en tanto que el promedio de las pendientes de las correlaciones con coeficiente de correlación mayor a 0.58 en Chipilo ($m = 0.062$) se parece a la del IMP ($m = 0.066$) reflejando influencia de tráfico vehicular. Sin embargo, los días con esta correlación fueron sólo el 24% del total de la campaña. El restante 76% tuvo un promedio en sus pendientes de ~ 0.045 con un promedio en los coeficientes de correlación de ~ 0.32 . Este promedio de pendientes y de coeficientes de correlación presenta parecido a la pendiente y coeficiente de correlación reportadas para Tepeji del Río ($m = 0.047$; $R^2 = 0.34$).

Los resultados de la correlación de PAHs con CO llevan a tener la misma interpretación antes mencionada de que Chipilo es un sitio receptor de parcelas de aire con mezcla de partículas primarias principalmente de emisiones vehiculares y de partículas envejecidas.

Tabla 18. Promedios de las pendientes de ecuaciones de regresión y del coeficiente de regresión R^2 de las relaciones de PAHs con CO en Chipilo, y valores de estas mismas pendientes y de los respectivos coeficientes de regresión reportados.

Descripción general del sitio	PAHs/CO ng m ⁻³ /ppb	R^2
Chipilo, zona rural (todos los datos de la campaña)	0.013	0.30
Chipilo, zona rural (todos los datos de la campaña de promedios de 5 min en el periodo 3-7 am)	0.048 ^a	0.40 ^a
Chipilo. Zona rural (todos los datos en promedios de 5 min en el periodo 3-7 am con sólo datos con R^2 mayor a 0.58)	0.062 ^a	0.72 ^a
Chipilo. Zona rural (todos los datos en promedios de 5 min en el periodo 3-7 am con sólo datos con R^2 menor a 0.65)	0.045 ^a	0.31 ^a
Pedregal, al suroeste de la Cd. de México, densidad de población mediana con tráfico vehicular ligero ^b	0.020	0.69
Instituto Mexicano del Petróleo, al norte de la Cd. De México, alta densidad habitacional y tráfico vehicular ^b	0.066	0.47
Pico Tres Padres, cerro elevado aislado al norte de la Cd. de México a 800 m sobre el nivel medio del valle ^b	0.0027	0.17
Tecámac, Edo. de México, sitio suburbano a 30 km al noroeste del IMP con mezcla de campos agrícolas con establecimientos comerciales y zonas habitacionales ^b	0.090	0.77
Santa Ana, población suburbana al sureste de la Cd. de México a 400 m sobre el nivel medio del valle ^b	0.0122	0.44
Tepeji del Río, parque industrial en zona rural con influencia de tráfico vehicular pesado 60 km al noroeste de la ZMCM ^b	0.047	0.34

^a Promedios de los valores individuales de cada día.

^b Correlación para todos los datos de los periodos de monitoreo. Thornhill et al. [47].

Los resultados de las correlaciones se pueden resumir de la siguiente manera.

- Es posible que los motores a gasolina en la zona de influencia cercana al sitio Chipilo contribuyan con menor cantidad de PAHs particulado que los motores a diésel a lo largo del día. En la madrugada y amanecer, el atrapamiento de emisiones antropogénicas dentro de la capa superficial conlleva a una relativa mejor correlación entre los PAHs y el CO, mientras que los PAHs asociados a NOx de emisiones de motores diésel presentan una mejor asociación a lo largo de las 24 horas.
- Se establece un recubrimiento y envejecimiento de partículas de PAHs secundarios a partir de las 7 a.m. una vez que la actividad fotoquímica inicia y se mantiene durante el periodo diurno, tal y como lo observaron en la Ciudad de México Marr [10]. Esto ocasiona que el sensor de fotoionización se vuelva “ciego” para ver los

PAHs recubiertos, mientras que el sensor de área de superficie activa, todavía los puede detectar. En consecuencia, se observa una limitación del sensor PAS2000CE para determinar los PAHs escondidos bajo esta capa de aerosoles. El “aparente” mejor coeficiente de correlación de los PAHs con los NOx en todo el día que con el CO refleja la importancia de los motores a diésel como fuentes de ambos, PAHs y NOx en la zona de Chipilo. Esto ha sido observado en otras partes por Harley et al., [58]; Marr et al., [91] y Thornhill et al., [47].

6.6 Análisis cualitativo de resultados

Se trabajaron los datos que se obtuvieron del contador de partículas (CPC) del Grupo Aerosoles Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA). Con este equipo se obtuvieron datos en la campaña de muestreo desde el día 30 de Marzo del 2012 hasta el día 11 de Abril del 2012, para un total de 13 días de datos.

Anteriormente se mencionó la posibilidad de que el recubrimiento de partículas de PAHs por productos de la fotooxidación de aquellas partículas expuestas directamente a la exposición de la luz solar podría ser la causa de que el equipo PAS2000CE solamente pueda leer concentración de PAHs en partículas en el periodo de 5 a.m. a 7 a. m. Dado que las partículas de PAHs recién emitidas pueden ubicarse dentro del tamaño de acumulación (modo Aitken $< 0.1 \mu\text{m}$), un análisis del tamaño dominante en diferentes periodos del día podría corroborar la propuesta del recubrimiento de las partículas. Para corroborar esta propuesta, los registros del CPC se utilizaron para aproximar su diámetro de acuerdo a lo siguiente.

Asumiendo que las partículas son esféricas se puede decir que el área de una partícula es:

$$A = 4\pi r^2 \quad \text{ó} \quad A = \pi D^2$$

Dónde: A, es el área de una partícula
D, es el diámetro de una partícula
r, es el radio de una partícula

Y de dónde el diámetro de una partícula es $D = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$. Sin embargo, en el aire ambiente, existe una gran cantidad de partículas con diferentes tamaños, por lo tanto, el diámetro promedio de las partículas en un volumen de aire conocido está dado por:

$$\bar{D} = \sqrt{\frac{\bar{A}}{\pi}}$$

Dónde: \bar{D} , es el diámetro promedio de las partículas en un volumen de aire conocido
 \bar{A} , es el área promedio de las partículas en un volumen de aire conocido

Si se supone que el área promedio de las partículas en un volumen de aire conocido está dado por:

$$\bar{A} = \frac{A_T}{N}$$

Dónde: A_T , es el área total de las partículas que componen la muestra
 N , es el número total de partículas que componen la muestra

Y en donde, A_T está dada por las sumatoria de las diferentes áreas de las partículas que componen la muestra de acuerdo a:

$$A_T = A_1 + A_2 + A_3 + \dots$$

Dónde: A_1, A_2, A_3 , son las diferentes áreas de las partículas que componen la muestra.

Entonces, el diámetro promedio de las partículas es:

$$\bar{D} = \sqrt{\frac{\bar{A}}{\pi}} \quad \text{ó} \quad \bar{D} = \sqrt{\frac{A_T}{\pi N}}$$

Por lo tanto, si se asume que área total es equivalente a la concentración del área de superficie S y el número total de partículas equivalente a la concentración total de partículas, se puede definir el diámetro de la superficie promedio de las partículas $D_{Ave,S}$ como [95]:

$$D_{Ave,S} = \sqrt{\frac{S}{\pi N}}$$

Dónde: $D_{Ave,S}$, es el diámetro de la superficie promedio de las partículas.

S , es la concentración del área de superficie.

N , es el número de la concentración total de partículas de un volumen de muestra específico.

Así, $D_{Ave,S}$, representa el diámetro de un aerosol monodisperso hipotético que tiene la misma concentración de área de superficie como el aerosol polidisperso medido. Entonces el diámetro de la superficie promedio de las partículas $D_{Ave,S}$ se puede calcular con la señal DC (S) y con el número de la concentración total de partículas (N) obtenido de la señal del contador de partículas (CPC) [48]:

$$D_{Ave,S} = \sqrt{\frac{DC}{\pi CPC}}$$

Dónde: $D_{Ave,S}$, es el diámetro de la superficie promedio de las partículas (μm).

DC , es la superficie activa de las partículas (mm^2/m^3).

CPC , es el número de la concentración total de partículas de un volumen de muestra específico ($\text{partículas}/\text{cm}^3$).

Por lo tanto, en este trabajo se realizó el cálculo del diámetro promedio de las partículas para así obtener una gráfica de PAS/DC vs $D_{Ave,S}$ y poder aproximar el tamaño de las partículas involucradas en el muestreo.

Asimismo, para poder sincronizar los datos obtenidos del CPC con los datos de PAHs, DC, NOx y CO se realizó un promedio de cada cinco minutos de los datos obtenidos y así poder acoplar estos datos con los datos obtenidos de PAHs, DC, NOx y CO desde el 30 de Marzo del 2012 hasta el día 11 de Abril del 2012.

La Figura 31 presenta la serie de tiempo de los promedios horarios de PAHs, del diámetro de partícula resultante y del cociente PAHs/DC para observar su comportamiento.

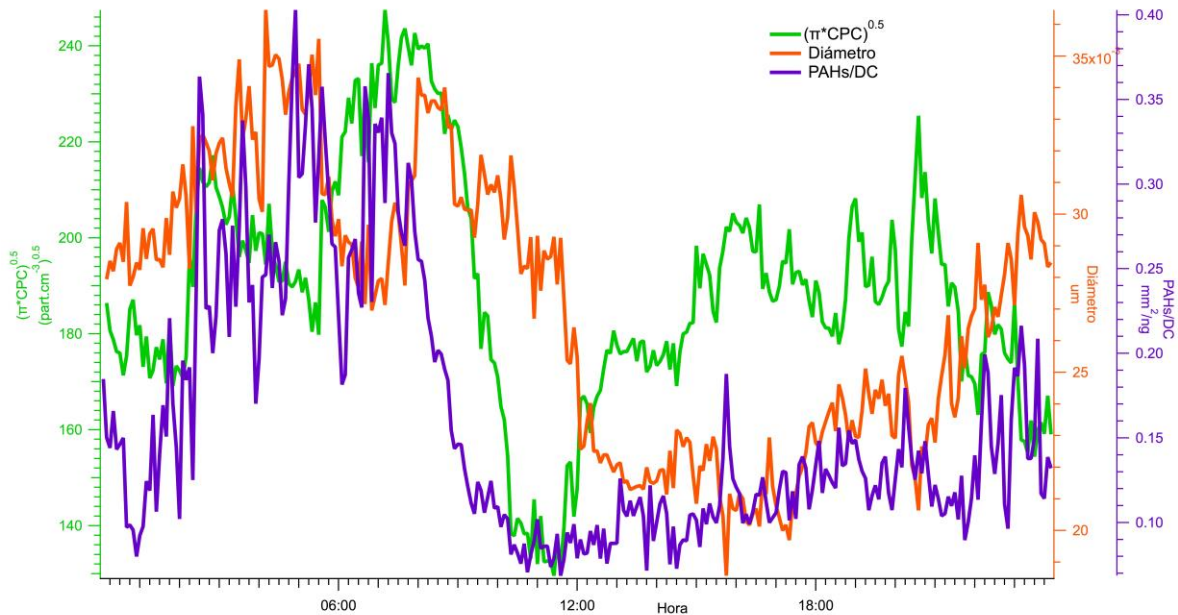


Figura 31. Serie de tiempo (promedio de 5 minutos) de PAHs, cociente PAHs/DC y diámetro promedio.

De la Figura 31 se puede observar que todas las curvas tienen comportamiento similar, pero a partir de las 8 a. m., el diámetro de partículas empieza a tomar otro comportamiento. Entonces, si el cociente PAHs/DC estuviera relacionado con el diámetro de las partículas, estas curvas deberían tener un comportamiento similar. La variación de comportamiento observado a partir de las 8 a. m. se puede deber a que el equipo PAS2000CE empieza a tener interferencias y por lo tanto el cociente PAHs/DC se ve afectado.

En la Figura 32, se presenta una serie de tiempo de los promedios horarios de CPC, DC y Diámetro de partículas para observar la relación entre estos tres parámetros.

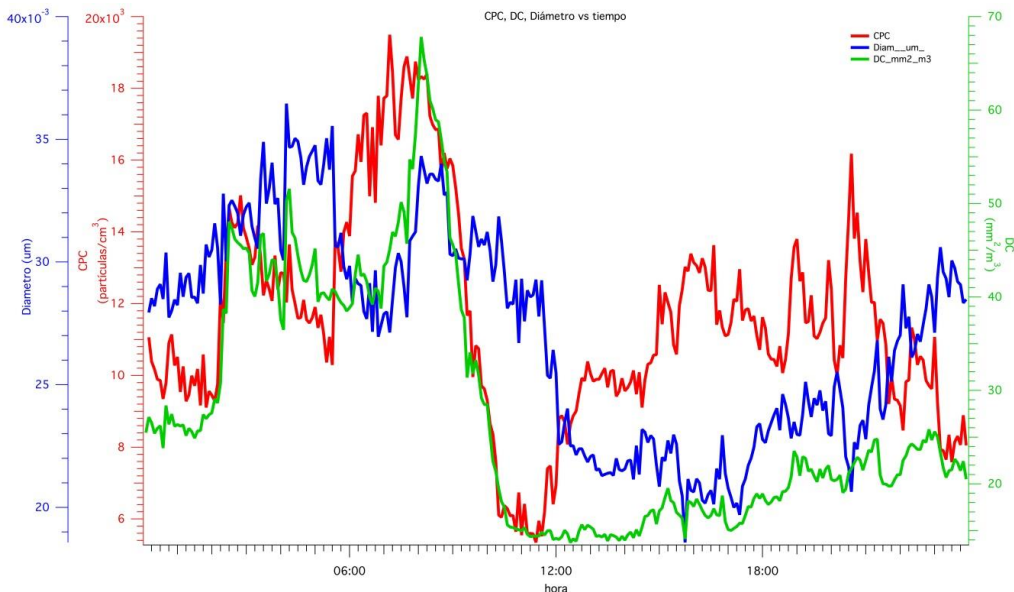


Figura 32. Serie de tiempo (promedio de 5 minutos) de superficie activa, diámetro promedio y concentración de partículas. 30 de Marzo del 2012 - 11 de Abril del 2012.

En la Figura 32 se puede observar que el parámetro CPC mantiene una aparente asociación con DC durante las primeras horas de la madrugada y amanecer para posteriormente cambiar de comportamiento a partir de las 10 a. m. Estos dos parámetros presentan una tendencia similar en las primeras horas de la mañana cuando dominan las partículas “frescas”, por lo tanto es de esperarse que en la correlación DC vs CPC se presente una relación lineal de estos dos parámetros. Después de las 10 a. m., esta asociación se pierde, el número de partículas aumenta y la superficie activa disminuye, en tanto que el diámetro muestra un comportamiento intermedio entre la DC y CPC. El comportamiento de DC a partir de esta hora podría estar relacionado con el recubrimiento de las partículas, ya que debido a este recubrimiento el equipo DC2000CE detecta menor magnitud de superficie activa en las partículas. El cálculo del diámetro de partícula también se ve afectado por los valores de DC ya que la fórmula utilizada para el cálculo de este parámetro involucra los valores de DC y CPC, pero debido a que los valores que se obtienen de DC a partir de las 10 am empiezan a presentar interferencias los valores del diámetro de partículas también se ven afectados. Para poder observar la correlación de la superficie activa de las partículas con el número de la concentración de las partículas, se presenta la Figura 33 donde se muestra la gráfica de correlación entre DC vs CPC en función a la hora del día.

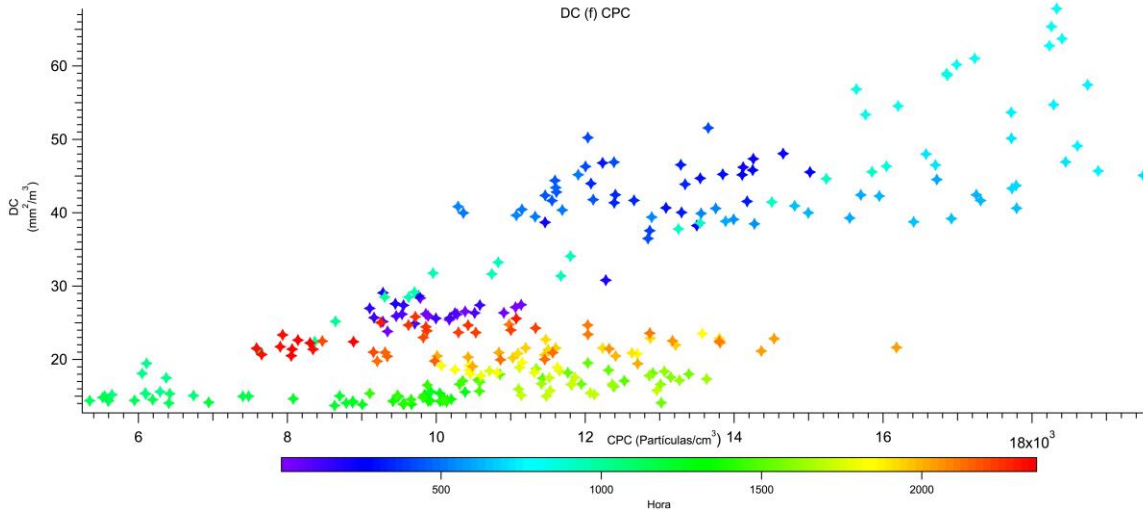


Figura 33. Superficie activa de partículas (DC) en función de la concentración de partículas (CPC) y la hora del día.

En esta última figura se puede observar una gran dispersión de datos y que sí puede haber linealidad dependiendo del periodo del día. La dispersión observada puede deberse a que las partículas estuvieron sometidas a un proceso de transporte atmosférico, y sufrieron reacciones físicas y químicas en la atmosfera. Las partículas que se encuentran en el periodo de 5 a. m. a 7 a. m., son las que presentan una tendencia lineal más clara, pero en conjunto se aprecian dos tendencias, una entre las 00:00 hrs y 7 a. m., y la otra entre 11 a. m. y 00:00 hrs. Esto corrobora de manera cualitativa que los equipos PAS2000CE y DC2000CE están limitados a muestrear en una medición ambiental en un horario de 5 a. m. a 7 a. m., debido posiblemente al envejecimiento de las partículas, su recubrimiento y las posibles transformaciones que vayan ocurriendo sobre las mismas durante su transporte.

Bukowiecki [48] presenta una aproximación para distinguir la influencia del tamaño de partículas sobre la respuesta de los instrumentos de medición de PAS y DC. Como es de esperarse, en las gráficas PAS/DC no hay posibilidad de obtener información sobre el tamaño de partícula, ya que una señal grande de DC puede ser causada tanto por una concentración grande de partículas en el modo acumulación, como por una concentración grande en el modo nucleación. Así como lo establece Matter [49], las partículas en el modo de nucleación (0.005- 0.01 μm) consisten de material que inhiben la respuesta del equipo PAS, mientras que las partículas en el modo de acumulación causan señales altas de PAS. Si se grafica el cociente PAS/DC contra el diámetro de la superficie promedio se obtiene una distribución de todos los datos que se aproxima a un triángulo. Esta representación de los datos elimina efectos secundarios de dilución (por ejemplo los causados por procesos meteorológicos) ya que está basada completamente en parámetros intensivos.

La Figura 34 presenta el análisis de unos datos graficados de PAHs/DC vs Diámetro de partícula originalmente planteada por Bukowieck [48], donde, encuentra que estos datos forman una curva en forma de triángulo y que los puntos ubicados en los extremos de la

curva las puede agrupar dentro de los diferentes modos de partículas, siendo modo aitken o modo acumulación. Las partículas de modo acumulación se asumen compuestas de material no fotoemisor se ubican a la izquierda; las partículas con recubrimiento de aerosoles secundarios a la derecha y los puntos ubicados en la parte superior de la curva pertenecen a partículas de modo acumulación, sin recubrimiento de aerosoles secundarios.

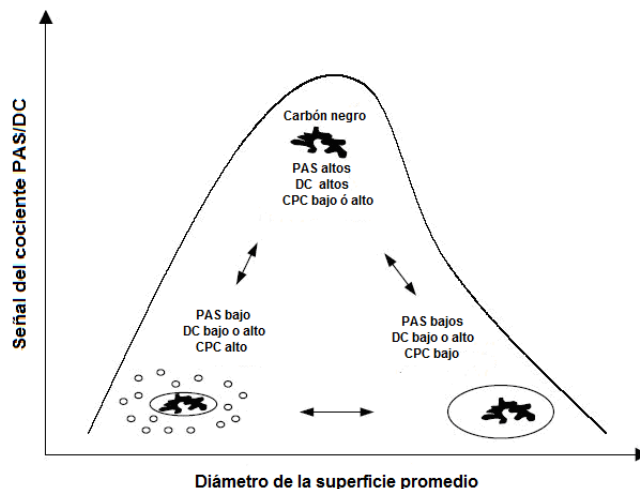


Figura 34. Ilustración esquemática para la interpretación de PAHs/DC en función del diámetro de partícula [48].

Se trató de reproducir el mismo análisis cualitativo de Bukowiecki con los datos obtenidos en la campaña de Chipilo resultando la gráfica mostrada en la Figura 35. Esta figura fue realizada también con una escala de color donde las tonalidades representan el periodo horario.

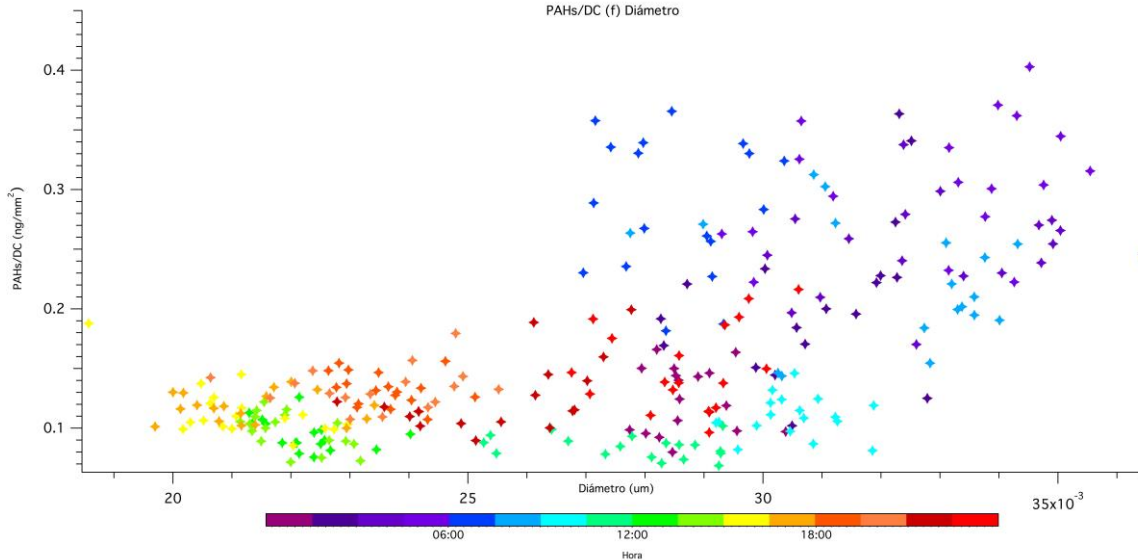


Figura 35. Cociente PAHs/DC en función del diámetro de partícula.

En la Figura 36 se hace un trazo aproximado de la curva formada por los datos de Chipilo, y se realza donde se encuentran las partículas según su tamaño. En la cima del triángulo se presentan los datos con valores altos de PAHs y valores altos de DC, esto debe a que en la cima existen partículas de modo aitken, con un diámetro de $0.026 \mu\text{m}$ a $0.036 \mu\text{m}$ contenidas en plumas de emisiones frescas (horas de la mañana). En el vértice derecho, se presentan partículas con un diámetro mayor a $0.040 \mu\text{m}$ con registros bajos de PAHs y de CPC. Esto se puede deber a la presencia de partículas de modo acumulación envejecidas que por lo general son más grandes que los aerosoles de partículas de aerosol y recubiertas con al menos una monocapa de material no fotoemisor. Este recubrimiento es debido a la condensación de material sobre el centro de la partícula fresca y puede ocurrir en escalas de tiempo de minutos a horas. También, puede resultar de una condición de emisiones relativamente altas de motores de partículas grandes del modo de acumulación que actúan como sumidero de especies volátiles que suprimen la fotoemisión. En la gráfica no se observan puntos en el vértice derecho, debido probablemente a limitaciones en el sensor PAS2000CE y a que las partículas recubiertas con aerosoles secundarios interfieren en la señal del PAS2000CE.

En el vértice izquierdo, se presentan partículas de modo aitken con un diámetro de $0.020 \mu\text{m}$ a $0.025 \mu\text{m}$. Esto concuerda con los bajos valores de PAHs que se presentan en este vértice, aunque en este vértice también se encuentran las partículas con diámetros que son influenciados por los valores del área superficial que presentan interferencias, ya que estas partículas pertenecen al rango horario de las 12:00 hrs. en adelante, periodo en el cual el equipo DC2000CE presenta sus limitaciones debido a las interferencias.

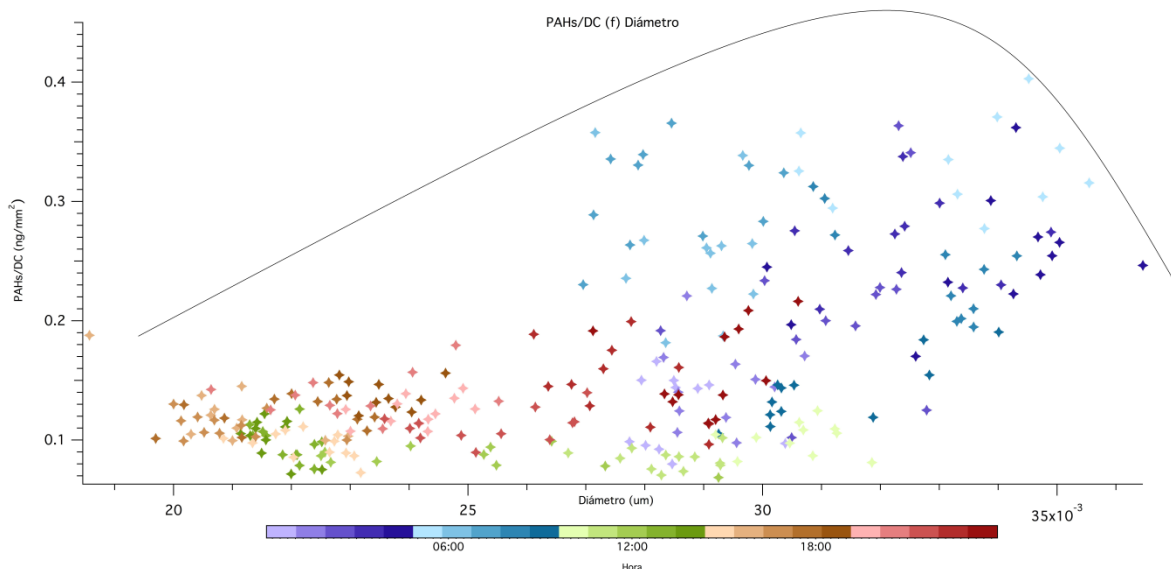


Figura 36. Cociente PAHs/DC en función del diámetro de partícula. Modelo de triángulo.

Con las gráficas del diámetro de partículas se puede observar que estas partículas se encuentran prácticamente dentro del modo Aitken y son básicamente partículas ultrafinas. Una posible explicación de la presencia de partículas ultrafinas en torno al mediodía podría ser la volatilización de PAHs en la capa de recubrimiento con presión de vapor baja a las condiciones del Valle Puebla-Tlaxcala. Como se había mencionado anteriormente, la temperatura máxima en la región puede alcanzar entre 28 y 30° entre abril y mayo. Otra explicación podría estar asociada con la zona de proveniencia de los PAHs a lo largo del día. En la Figura 37 se presenta la rosa de vientos de contaminantes para los PAHs en el Chipilo para todo el periodo de muestreo.

Con la Figura 37, se puede observar que los vientos predominantes en el periodo de la campaña de monitoreo de PAHs fueron los vientos provenientes del Norte, Noreste y Suroeste. Las mayores concentraciones de PAHs estuvieron asociadas a vientos del Norte, Noreste y Este. Estos vientos provienen de Cholula y la mancha urbana de la ciudad de Puebla.

Un análisis más detallado de las rosas de vientos de contaminantes por periodos horarios provee de una mejor claridad para la interpretación de la influencia de los vientos en el transporte de PAHs a Chipilo. En la Figura 38, se presentan cuatro rosas de viento de la campaña de muestreo para los periodos horarios: 00:00 h – 06:00 h, 06:00 h – 12:00 h, 12:00 h – 18:00 h y 18:00 h – 24:00 h.

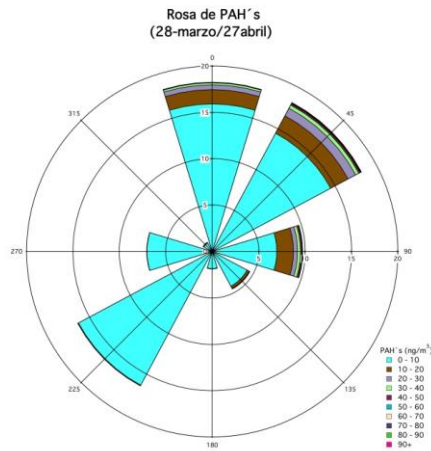


Figura 37. Rosa de Vientos de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (Campaña Chipilo 28 de Marzo 2012 a 27 de Marzo 2012).

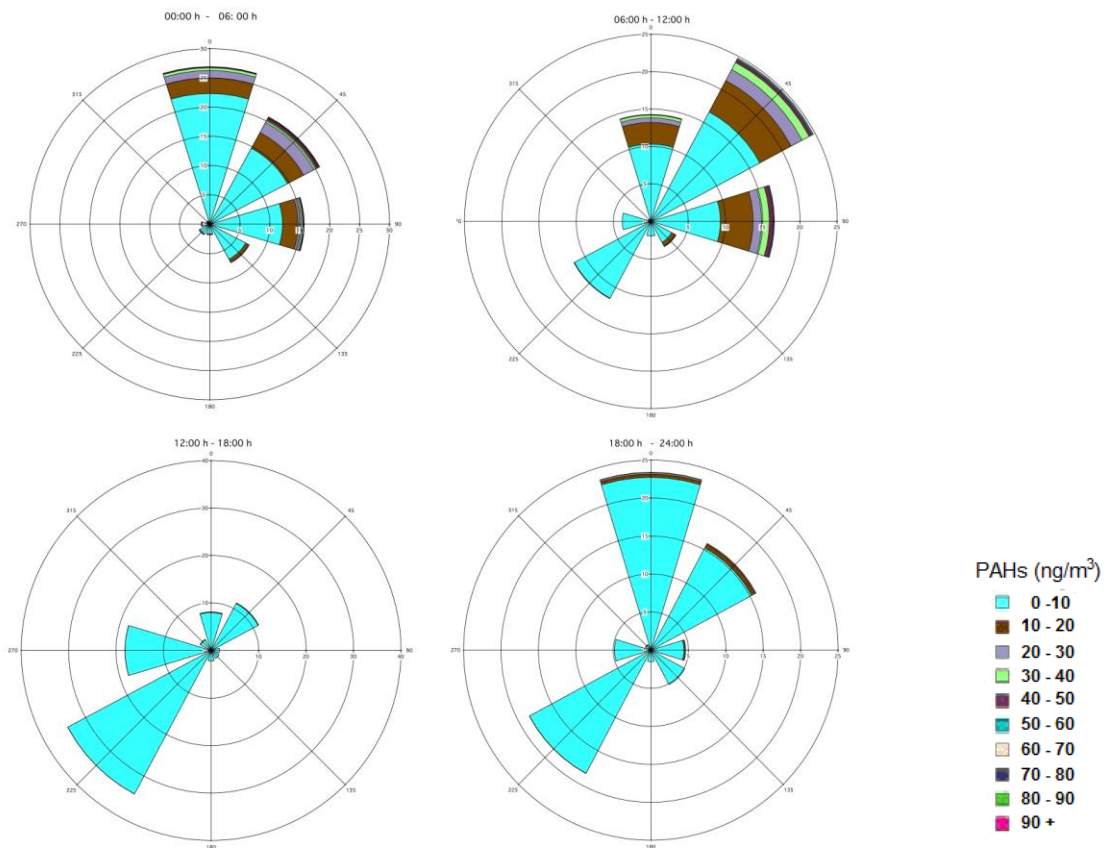


Figura 38. Rosas de Viento de campaña Chipilo del 28 de Marzo 2012 a 27 de Marzo 2012 en periodos de tiempo de 6 horas (00h-06h, 06h-12h, 12h-18h, 18h-24h, cada rosa de viento con su propia escala).

En el periodo de 00:00 h – 06:00 h, prevalecen los vientos del Norte, Noreste y Este respectivamente dominando los provenientes de Cholula y de los poblados aledaños, que si bien son ligeros, presentan altas concentraciones de PAHs posiblemente de quema de biocombustibles. En el periodo de 06:00 h – 12:00 h los vientos son más intensos con relativa alta frecuencia del Noreste, Este y Norte respectivamente, dominando los provenientes de Puebla. Hay un acarreo de emisiones tanto frescas como mezcladas de la zona urbana hacia Chipilo, pero a la vez se desarrolla la capa de mezcla llevando a una dilución de estas emisiones y de los productos fotoquímicos que durante este periodo del día ya se han formado. En este periodo se observan las mayores concentraciones de PAHs del día. Mientras que a partir del mediodía (12:00 h – 18:00 h), los vientos cambian de dirección y se observan vientos que provienen del Suroeste y Oeste del zona de Atlixco y zonas rurales asociadas a bajas concentraciones de PAHs. En la tarde-noche (18:00 h – 24:00 h) se restablecen los vientos típicos de este periodo con una mezcla del Norte, Suroeste y Noreste respectivamente, y donde se vuelve a observar que las mayores concentraciones de PAHs son acarreadas por vientos que provienen del Norte y Noreste con respecto a Chipilo.

De la observación de las rosas de vientos se puede concluir que los PAHs generados en la zona urbana de Puebla pueden transportarse dentro del mismo valle e incluso estar recirculando, inicialmente como contaminantes primarios, y posteriormente como contaminantes secundarios formados por mecanismos de química atmosférica de los contaminantes primarios.

6.7 Comparación de concentración de PAHs con otros lugares

El equipo PAS2000CE ha sido utilizado en varios lugares del mundo para obtener una concentración total de hidrocarburos policíclicos aromáticos. El tipo de muestreo afecta directamente a los valores de PAHs obtenidos. Si se compara el valor promedio de PAHs (4.9 ng/m^3) con los valores promedio de los diferentes lugares presentados (Tabla 19) se observa que el valor obtenido en Chipilo es el valor más bajo de la tabla, aunque Chipilo es un sitio rural, que es receptor de las emisiones de PAHs que provienen de las áreas urbanas que lo rodean. Por lo tanto, el valor de PAHs que se obtuvo en Chipilo proviene de emisiones que sufrieron un proceso de transporte y dilución atmosférica. Los valores altos en concentración de PAHs en los diferentes lugares presentados se debe que las muestras fueron tomadas dentro de las ciudades, en túneles, avenidas, azoteas y aceras, por ende, sus valores son altos ya que los PAHs muestreados se obtuvieron directamente de la fuente.

Tabla 19. Comparación de PAHs en diferentes lugares del mundo

Lugar	Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (ng/m ³)		Tipo de muestreo
	Máximo	Promedio	
Chipilo	81.9	4.9	Laboratorio móvil*
Zúrich [126]	-	255	Móvil en auto
París [126]	-	659	Móvil en auto
Tokio [126]	-	926	Móvil en auto
New York [126]	-	17	Móvil en auto
Beijing [126]	-	208	Móvil en auto
México D.F. [10]	-	910	Azotea
Quito [74]	-	340	Laboratorio móvil
Linz [121]	14.68	174.70	Laboratorio móvil
Boston [127]	-	29	Fijo en acera
Carolina del Norte [128]	-	128	Móvil en auto
California [128]	-	150	Móvil en auto

*Laboratorio para análisis de aire que se transporta hacia el lugar de muestreo.

CAPITULO VII

7. Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) son una clase de compuestos semi-volátiles que se forman por la combustión incompleta de materia orgánica como la madera, la gasolina, el diésel, el petróleo y el carbón. Los PAHs son ubicuos en la atmósfera y fueron de los primeros compuestos atmosféricos identificados como carcinógenos [55]. Los PAHs en forma condensada, están asociados con partículas finas (partículas menores a 2.5 μm) que tienen la capacidad de infiltrarse y depositarse al interior de los pulmones [105], por lo tanto, la materia particulada funciona como un agente portador de estas especies. Si bien la Zona Metropolitana de Puebla (ZMP) no es clasificada dentro de las 10 poblaciones en México con mayores niveles de partículas aún se reportan niveles de partículas PM10 (partículas con tamaño aerodinámico igual o menor a 10 micras) por arriba de la norma respectiva, y siendo las PM2.5 parte de las PM10, se espera que puede existir un problema potencial de PAHs en la región.

Cálculos preliminares de las emisiones potenciales de PAHs en el área de influencia de la ZMP, indican que los vehículos de autobuses y carga y la quema de biomasa son los emisores potenciales de PAHs. Por otro lado, la dinámica de transporte de vientos en el valle Puebla-Tlaxcala indica que existen las condiciones para una recirculación de las emisiones acarreadas por masas de aire tanto de recirculación local como de otras regiones donde la práctica de quema de biomasa también es común.

Con estos antecedentes, el Grupo Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM llevó a cabo la campaña de monitoreo FOMIX-CONACYT 2012 entre abril y mayo de 2012 en la que se incluyó el monitoreo de PAHs en Chipilo, Puebla. Esta campaña tuvo como uno de sus objetivos el contribuir al entendimiento del problema de la contaminación del aire en el Valle Puebla-Tlaxcala y documentar el potencial de contaminación de especies como los PAHs que existe en este valle. Las mediciones de PAHs se realizaron con dos sensores portátiles cuyo principio se basa en el cargado fotoeléctrico (PC, photo-electric charging) y difusión de carga (DC, diffusion charging), resultando en una medida de la concentración del total de PAHs en ng/m^3 en la superficie de partículas con diámetro por abajo de 1 μm y del área de superficie activa conjunta de todas las partículas en mm^2/m^3 , respectivamente. Estos dos sensores, PAS2000CE y DC2000CE, han sido evaluados a través de estudios de laboratorio y utilizados en investigaciones para el monitoreo de partículas de escapes y estudios de efectos en salud y ambientales [9]. El equipo PAS no realiza la especiación de los mismos, sin embargo, se sabe que a temperatura ambiente, los PAHs detectados por este equipo son aquellos con cuatro o más anillos, ya que los PAHs con menos anillos no se condensan en la superficie de la partícula y pueden incluir especies como: pireno, benzo (g,h,i)fluoranteno,

benzo(a)antraceno, perileno, benzo(c)fenantreno, y benzo(a)pireno, de entre otros. Por otro lado, el área de superficie activa representa un equivalente de la fracción de la superficie geométrica de las partículas que está directamente accesible desde el exterior. El área activa de superficie afecta sensiblemente a la condensación sobre partículas, a los procesos de química heterogénea (por ejemplo, la reacción de especies gaseosas con partículas PAHs), y la despositación de partículas [76].

Mientras que la concentración de los PAHs permite una comparación del estado de la calidad del aire con respecto a estos contaminantes cuando se compara con otras poblaciones, la medición de la superficie activa se utiliza en combinación con las concentraciones de PAHs para identificar en forma preliminar la posible fuente de emisión. De hecho, el cociente PAHs/DC puede ser utilizado como “huella” de los combustibles que pudieron dar origen a los PAHs. La gráfica de la concentración dada por el equipo PAS versus los valores simultáneos medidos con el equipo DC dan por lo general una relación lineal para un tipo particular de combustión. Ya que la respuesta de ambos instrumentos es función de la concentración del área de superficie, la pendiente de la gráfica PAHs/DC puede ser considerada como la capacidad de la superficie de las partículas para experimentar carga fotoeléctrica, que a la vez depende del material de la superficie, además de que funcionar como una “huella” del combustible utilizado. No obstante, en muestreos ambientales, la mezcla de emisiones en los que se utilizan diferentes combustibles complica la identificación de la fuente de emisión.

Como parte del proyecto, se registraron los patrones de concentración a lo largo de las 24 horas en ambos PAHs y DC. La concentración promedio (5 minutos promedio) de PAHs fue de 4.9 ng/m^3 y el máximo de 81.9 ng/m^3 , mientras que el promedio del área de superficie activa fue de $81.9 \text{ mm}^2/\text{m}^3$ y el máximo de $176.8 \text{ mm}^2/\text{m}^3$. Típicamente, las concentraciones máximas ocurrieron en la madrugada y en las primeras horas del amanecer para entonces disminuir el resto de la mañana y tarde. En particular fue notable la caída en la concentración de ambos, PAHs y DC entre las 8 y las 10 am.

Un estudio previo de estas PAHs en la ciudad de México reportó una concentración media de PAHs de 910 ng/m^3 [10]. Para Hong Kong se reporta una concentración máxima de PAHs de 269 ng/m^3 [87]. La ciudad de Brisbane en Australia reportó 80 ng/m^3 [83] y la ciudad de Quito reportó 340 ng/m^3 en concentración de PAHs. En todas estas ciudades los sitios de muestreo se encontraban ubicados dentro de la zona urbana, donde las emisiones son continuas y en su mayoría “frescas”. Respecto a la concentración de DC, durante la campaña MILAGRO en la Ciudad de México se registró un máximo de $100 \text{ mm}^2/\text{m}^3$ que resulta menor al máximo registrado en Chipilo ($176.8 \text{ mm}^2/\text{m}^3$). Esto es, las partículas de PAHs en Chipilo tuvieron una mayor superficie activa que en la Ciudad de México sugiriendo la presencia de una mezcla grande de fuentes y/o contribuciones de partículas recubiertas.

La comparación de los valores promedio de las pendientes PAHs/NO_x y PAHs/CO en Chipilo con respecto a los correspondientes valores para diversos sitios de la cuenca del Valle de México permiten sugerir que el sitio de muestreo es un sitio receptor de partículas secundarias y que las mediciones de PAHs representan en general el paso de masas de aire de diversos sitios del Valle de Puebla. Sin embargo, se debe subrayar que las

concentraciones máximas se presentaron en el periodo madrugada-amanecer cuando la capa superficial se encuentra en su altura más baja y las condiciones de viento son de muy ligeros a calmas, aunque provenientes de la zona urbana de Puebla y suburbana de Cholula y localidades aledañas. Durante el día hay una reducción importante en las concentraciones de PAHs, tanto por los cambios en las condiciones meteorológicas (crecimiento de la capa de mezcla e incremento en las condiciones de turbulencia y en consecuencia dilución por mezclado), como por la dificultad del sensor fotoeléctrico de aerosol (PAS2000CE) para medir PAHs en partículas envejecidas. Este envejecimiento se da cuando las partículas frescas de PAHs son rápidamente cubiertas por capas de aerosoles secundarios que se forman una vez que la luz del sol activa diversos procesos fotoquímicos en la superficie de las partículas.

La pendiente PAHs/DC resultante de la correlación de las mediciones simultáneas de los equipos PAS2000CE y DC2000CE en Chipilo representa una mezcla de contribuciones de partículas toda vez que este cociente presentó fuertes variaciones con respecto a la hora del día. La correlación de todos los promedios de 5 minutos entre PAHs y DC resultó en una gráfica con una gran dispersión en los puntos aunque siguiendo cierta tendencia lineal ($R^2 = 0.519$). La comparación tanto de la pendiente como el valor de la intersección resultantes de esta regresión con ecuaciones de regresión lineal y valores reportados en la literatura de mediciones realizadas en otras poblaciones sugieren que las emisiones de vehículos a diésel y la quema de biomasa podrían ser los principales contribuyentes a los PAHs medidos en Chipilo.

Con el fin de dar mayor certidumbre a esta interpretación se realizó la correlación entre PAHs y DC con respecto a las concentraciones simultáneas de NOx y CO medidos en Chipilo. En general se observaron patrones de concentraciones similares entre los PAHs y DC con CO y NOx a lo largo de las 24 horas, particularmente al amanecer, aunque posterior al rompimiento de la capa de mezcla, esta correspondencia no fue tan evidente. La concentración promedio de NOx fue 11.6 ppb y el máximo 145.2 ppb, mientras que la concentración promedio de CO fue de 670 ppb con un máximo de 2320 ppb. Ambos casos con valores típicos de zonas rurales.

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son principalmente emitidos por los vehículos con motor a diésel [58] y los PAHs están directamente ligados a este proceso de combustión. Al realizar la correlación de PAHs vs NOx se observa cierta tendencia que indica que los PAHs podrían estar asociados a emisiones de NOx y que las masas de aire que pasaron por el sitio receptor en Chipilo pudieron estar enriquecidas de emisiones de la combustión de diésel de la región. La pendiente resultante de la regresión (PAHs/NOx = 0.42) se ubica entre las pendientes reportadas para los sitios rurales Tepeji del Río con influencia de transporte carretero e industrial y Santa Ana con influencia de pluma urbana y rural, al norte y sur de la ZMCM, respectivamente.

Por otro lado, la correlación entre el monóxido de carbono (CO) y los PAHs no fue muy clara. De acuerdo a la literatura la obtención de una correlación de tendencia lineal aceptable de PAHs vs CO indica que la principal fuente de emisión podría ser originada por emisiones vehiculares por motores a gasolina. El CO es principalmente emitido por los vehículos con motor a gasolina aunque también emiten menor cantidad de PAHs

particulado que los vehículos con motor a diésel [58]. En Chipilo la correlación de todos los datos los promedios horarios resulta en una $R^2 = 0.30$ La regresión lineal PAHs vs. CO entre las 3 a. m. y las 7 a. m. resulta en un promedio de coeficientes de correlación de 0.40. La pendiente PAHs/CO reportada para Tepeji del Río (0.047) al norte de la ZMCM es parecida a la encontrada para Chipilo.

La fuerte caída observada en las concentraciones de PAHs después de las 8 a. m. en Chipilo en la serie de tiempo entre los PAHs y el CO fue investigada cualitativamente con respecto a la evolución del tamaño de partícula. Se utilizaron registros de un equipo de medición de la concentración del número de partículas TSI Modelo 3010 CPC ubicado en el mismo sitio de monitoreo de Chipilo para obtener correlaciones entre el cociente PAHs/DC vs el diámetro de partícula siguiendo la propuesta de Bukowiecki [48]. En esta investigación se observó que los valores que presentan mejores correlaciones y menor incertidumbre son los valores que se encuentran en el periodo de 5 am a 7 a. m., confirmando la propuesta original de la formación de una monocapa de aerosoles secundarios sobre las partículas de PAHs después del amanecer. Por otro lado, se reporta también en la literatura, que al momento en que las partículas son recubiertas aumentan, éstas su tamaño en el transcurso del día. De esta forma el área de superficie activa aumenta. Se observa que hay una dominancia en el modo de acumulación de las partículas. Sin embargo, se concluye que los equipos PAS2000CE y DC2000CE están limitados a mediciones de partículas que se presentan entre la madrugada y el amanecer, tal y como otras investigaciones también lo observan, ya que el recubrimiento posterior ocasiona interferencia en las mediciones.

Es importante recalcar que el sitio de muestreo es un sitio semirural ubicado en las proximidades de la ZMP bajo la influencia de la pluma urbana principalmente en la madrugada y amanecer, por lo que es posible que dentro de esta zona urbana las concentraciones de PAHs sean mayores y en consecuencia, que los habitantes del Valle de Puebla estén expuestos a una concentración mayor de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos que los niveles registrados en Chipilo.

7.2 Recomendaciones

Dada la importancia que presentan los PAHs sobre la calidad del aire del Valle de Puebla, se recomienda la realización de estudios simultáneos de especiación dentro y fuera de la ZMP tanto con equipos como los utilizados en esta investigación, como con la realización de muestreos y análisis de partículas con técnicas más avanzadas que permitan identificar las especies dominantes. Asimismo, estos estudios deberán ser acompañados de muestreos de emisiones de fuentes pequeñas comúnmente no detalladas a profundidad en inventarios de emisión como la utilización de leña para calentamiento y quemas agrícolas en la preparación de terrenos de cultivo y corte de caña.

8. Bibliografía

- [1] Hannigan, M.P., Cass, G.R., Penman, B.W., Crespi, C.L., Lafleur, A.L., Busdy, W.F.J., Thilly, W.G., Simoneit, B.R.T., (1998). Bioassay-directed chemical analysis of Los Angeles airborne particulate matter using human cell mutagenicity assay. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3502–3514.
- [2] INE (Instituto Nacional de Ecología) (2012) Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas. México.
- [3] Lauer, W., Klaus, D. (1975) The Thermal circulation of the central Mexican meseta region within influence of the trade winds. *Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. B*, 23, 343—366.
- [4] Ruiz-Suárez, L. G., Torres-Jardón, R., García-Reynoso, J. A., Mar-Morales, B. E., Resendiz-Martinez, C. G. (2012) Capítulo 2. Diagnóstico y tendencia de la calidad del aire en zonas urbanas y rurales del Estado de Puebla. En: Programa de Gestión de Calidad del Aire 2012-2020 del Estado de Puebla. Dirección de Calidad del Aire y Cambio Climático. Secretaría de Sustentabilidad Ambiental y Ordenamiento Territorial. Gobierno del Estado de Puebla. Primera Edición 2012. Puebla, Puebla.
- [5] Salcedo, D., Castro, T., L. G. Ruiz-Suárez, L. G., García-Reynoso, A., Torres-Jardón, R., Torres- Jaramillo, A., Mar-Morales, B. E., Salcido, A., Celada, A. T., Carreón-Sierra, S., Martínez, A. P., Fentanes-Arriaga, O. A., Deustúa, E., Ramos-Villegas, R., Retama-Hernández, A., Saavedra, M. I., Suárez-Lastra, M. (2011). Study of the Regional Air Quality South of Mexico City (Morelos State). *The Science of the Total Environment*.
- [6] López-Pérez, S. (2009) Diagnóstico Socio-demográfico de la megalópolis del Centro del País. Instituto de Ciencias Sociales y Humanidades, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo. Acceso: http://poblacion.hidalgo.gob.mx/descargables/Dx_Mega/Megalopolislibro-final2008v3.pdf
- [7] Ho, K. F., Hang Ho, S. S. Lee, S. C., Cheng, Y., Chow, C. J., Watson, G. J. Louie, P. K. K., Linwei Tian, L. (2009) Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 43, 6343–6351.
- [8] Medina, R. S. (2012) La importancia de reducción del uso del automóvil en México. Instituto de Políticas para el Transporte y Desarrollo México. México D.F. (versión electrónica) <<http://mexico.itdp.org/wp-content/uploads/Importancia-de-reduccion-de-uso-del-auto.pdf>>
- [9] Velasco, E., Siegmann, Ph., Siegmann, C. H. (2004) Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments of Mexico City. *Atmospheric Environment*. 38:4957-4968.
- [10] Marr L.C. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry Physics*, 6, 1733–1745.
- [11] Balderas, G., Mayorga, R., Jáuregui, E. (2004) Patrones de viento y topografía local en la ciudad de Puebla. Presentado en: Congreso Internacional: “Climatología Urbana,

Contaminación Atmosférica y Bioindicación”. La Paz, Bolivia.

[12] Miguel A. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*; 32:450–455.

[13] Choi, H. (2006). International studies of prenatal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and fetal growth, *Environ. Health Perspectives*, 114, 1744–1750.

[14] Jedrychowski W. (2005). Prenatal ambient air exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and the occurrence of respiratory symptoms over the first year of life. *European Journal Epidemiology*. 20, 775– 782.

[15] Molina L. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry Physics*, 10, 8697–8760.

[16] EcoChem Analytics. (1997). User’s Guide: Real-time PAH Monitor PAS 2000. EcoChem Analytics; League City, TX.

[17] US *Environmental Protection Agency* (2002). Technology aerosols. Air Quality Criteria for Particulate Matter (Pag. 234)

[18] Querol X. (1998) Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atmospheric Environment* 1963-1978.

[19] The world health report (2003). Report. Shaping the future.

[20] US *Environmental Protection Agency* (1996). Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA. Vol. 1.

[21] International Agency for Research on Cancer (IARC) (2013). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–106
<<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>>

[22] Instituto Nacional de Ecología (INE) (2012), Inventario Nacional de Emisiones de México 2005, México,.

[23] Mészáros E. (1999) Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry. Akadémiai Kiadó.

[24] Stanley E. Manahan. (2006). Introducción a la química ambiental. Reverté. México D.F.

[25] Warneck P. (1988) Chemistry of the Natural Atmosphere. International Geophysics Series. R Dmowska & J R Holton (eds.). Vol. 41. Academic Press, 755

- [26] García H. (2006). Evaluación del riesgo por emisiones de partículas en fuentes estacionaria. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería.
- [27] Kim E. and Hopke P.K. (2003) Source identification of Washington DC aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization. Proceedings of the European Aerosol Conference, 911-913, Madrid.
- [28] Seinfeld J.H. and Pandis S.N. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc., 1323
- [29] Eastern R.C. and Peter L.K. (1994) Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particles production in the atmosphere. Journal of Applied Meteorology.
- [30] Hinds W. (1999). Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles.
- [31] Keller A. (2001). The role of condensation and coagulation in aerosol monitoring. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 11, 441 – 448
- [32] Prospero J.M., Ginoux P., Torres O. and Nicholson S. (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the NIMBUS7 TOMS absorbing aerosol product. Reviews of Geophysics 40 (1), 2-1:2-27.
- [33] Pósfai M. and Molnár A. (2000) Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. In EMU Notes in Mineralogy: Environmental Mineralogy, Vol. 2 (ed. D J Vaughan & R A Wogelius), pág. 197-252. Eötvös University Press
- [34] Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. and Perry, R. (1991). A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Fate and Behavior. Water, Air, Soil Pollut. 60: 273-300
- [35] Adams P.J., Seinfeld J.H. and Koch D.M. (1999) Global concentrations of tropospheric sulphate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. Journal of Geophysical Research 104, 13791-13823.
- [36] Stelson A.W., Friedlander S.K. and Seinfeld J.H. (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. Atmospheric Environment 13, 369-371.
- [37] Mészáros E. and Horváth L. (1984) Concentration and dry deposition of atmospheric sulphur and nitrogen compounds in Hungary. Atmospheric Environment 18, 1725-1730.
- [38] Seidl W. (1996) Nitrate in the accumulation mode; data from measurement campaigns in eastern Germany. In Nucleation and Atmospheric Aerosols, pág. 431-434.
- [39] A.H. Neilson, (1998). The Handbook of environmental chemistry Vol. 3 Part J PAHs and Related Compounds

- [40] Atkinson R., Arey J. (1994) Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens. *Environmental Health Perspectives* 102:117-126.
- [41] Bidleman T.F. (1988). Atmospheric processes. *Environ Science Technology* 22:361-367
- [42] Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Science Technology* 16:189-194.
- [43] Coutant R.W. (1988). Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environmental* 22:403-409.
- [44] Arey J, Atkinson R. (1989). Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California. *Environmental Science Technology* 23:321-327.
- [45] Prinn R. (1992). Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990. *Journal Geophysics Research* 97:2445-2461.
- [46] Atkinson R. (1989) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Journal Physics Chemistry*.
- [47] Thornhill D., A. E. Williams, T. B. Onasch, E. Wood, S. C. Herndon, C. E. Kolb, W. B. Knighton, M. Zavala, L. T. Molina, and L. C. Marr (2008) Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry Physics*, 8, 3093–3105.
- [48] Bukowiecki (2002). Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *Aerosol Science* 33 (2002) 1139–1154
- [49] Matter, U., Siegmann, H. (1999) Dynamic field measurements of submicron particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology*, 33, 1946–1952.
- [50] Baltensperger, U. (2002). Urban and rural aerosol characterization of summer smog events during the PIPAPO field campaign in Milan, Italy. *Journal of Geophysical Research*.
- [51] Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N. (2001). Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: Instrumental development and applications. *Journal of Aerosol Science*, 32, 427–442.
- [52] Allen, M. D., & Raabe, O. G. (1982). Reevaluations of Millikan's oil drop data for the motion of small particles in air. *Journal of Aerosol Science*, 13, 537–547.

[53] Steiner, D., & Burtscher, H. (1993). Studies on the dynamics of adsorption and desorption from combustion particles, by temperature dependent measurement of size, mass and photoelectric yield. *Water Air and Soil Pollution*, 68, 159–176

[54] Burtscher and Schmidt-Ott, 1984

[55] Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N. (1999) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego, California.

[56] Ruiz-Suarez, L. G., Torres-Jardón, R., Torres-Jaramillo, J. A., Barrera, H., Castro, T., Mar, B. E., García Reynoso, J. A., Molina, L. T. (2012) Air quality in the Puebla-Tlaxcala airshed in Mexico during April 2009. *Geophysical Research Abstracts*. 14, EGU2012-6652,

[57] Dunbar J, Lin C, Vergucht I, Wong J, Durant JL. (2001) Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring. *The Science of the Total Environment*:1–19.

[58] Harley, R. A., Marr, L. C., Lehner, J. K., and Giddings, S. N.: (2005) Changes in motor vehicle emissions on diurnal to decadal time scales and effects on atmospheric composition, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5356–5362,.

[59] Marr, L. C., Black, D. R., and Harley, R. A.: (2002) Formation of photochemical air pollution in central California 1. Development of a revised motor vehicle emission inventory, *Journal Geophysics. Research*.

[60] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Laboratorio de Ciencias Aplicadas. Medición de la calidad del aire en la ciudad de Puebla (1997) <<http://www.cienciasaplicadas.buap.mx>>

[61] Dirección de Investigación sobre la calidad del Aire. **Sistema Estatal de Monitoreo Atmosférico (REMA) de Puebla** <<http://www.ine.gob.mx>>

[62] Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, United States Environmental Protection Agency, Western Governors' Association, North American Commission for Environmental Cooperation. (2006) *Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999*.

[63] <http://sinaica.ine.gob.mx/rama_puebla.html>

[64] <http://oaspub.epa.gov/wqsdatabase/epa.rep_parameter>

[65] Willison M.J., Clarke A.G. and Zeki E.M. (1985) Seasonal variations in atmospheric aerosol concentration and composition at urban and rural sites in northern England. *Atmospheric Environment* 19, 1081-1089.

- [66] S. K. Sahu, G. G. Pandit, V. D. Puranik. (2008) Dry Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Atmospheric Particulate Matters in an Urban Site, Mumbai, India. Environmental Assessment Division, Bhabha Atomic Research Centre Trombay, Mumbai
- [67] Arey J, Zielinska B, Atkinson R, Winer AM. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a winter-time high-NO_x episode in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 21:1437-1444.
- [68] Atkinson R, Arey J. (1988) A survey of ambient concentrations of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at various locations in California. Final Report. Sacramento, CA: California Air Resources Board.
- [69] Barbara J. Finlayson-Pitts & James N. Pitts. (1986) *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*.
- [70] Afghan B.K., Alfred S.Y. (1989) *Analysis Of Trace Organics In The Aquatic Environment*. Hardback. Taylor & Francis.
- [71] Polidori A. (2008). Real-time characterization of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient aerosols and from motor-vehicle exhaust . Department of Civil and Environmental Engineering, University of Southern California. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1277–1291
- [72] Dzepina K (2007) Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*.152–170
- [73] Jiang M. (2005) Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3377–3387.
- [74] Megan V. Brachtl. (2009) Spatial and temporal variations and mobile source emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons in Quito, Ecuador. National Institute of health.
- [75] Niessner R. (1986) The chemical response of the photo-electric aerosol sensor (PAS) to different aerosol systems. *Journal of Aerosol Science* 17:705–714.
- [76] Marr, L. C., Grogan, L. A., Wohrnschimmel, H., Molina, L. T., Molina, M. J., Smith, T. J., and Garshick, E (2004). Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico City metropolitan area. *Environmental Science and Technology*;38:2584–2592.
- [77] Nielsen T. (1996). Traffic contributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*;30:3481–3490.
- [78] Wilson W. (2002). Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere* 49. 1009–1043

- [79] Keller A., and Siegmann K. (2001). Effects of second - order processes in aerosol monitoring. *Journal Aerosol Science*: 32: 1235–1247.
- [80] Burtscher H. (1993). Aging of combustion particles in the atmosphere – Results from a field study in Zurich. *Water, Air and Soil pollution*. 137 – 147.
- [81] Moshhammer H. (2003). The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment* 37. 1737–1744
- [82] Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (1995). Resumen de Salud Publica Hidrocarburos Policiclicos Aromáticos. < www.atsdr.cdc.gov/es >
- [83] Muller J. (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere*, Vol. 37. 1369-1383.
- [84] Baek S. (1992). Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. *Science Total Environmental*. 111, 169 – 199.
- [85] Commins B. (1969). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis and combustion of hydrocarbons. *Atmospheric Environmental*. 565 – 572.
- [86] Khalili N. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and Wood combustion emissions. *Atmospheric Environmental*. 533 – 542.
- [87] Guo H. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environmental* 37. 5307 – 5317.
- [88] Baek S. (1991). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere* 22, 503 – 520.
- [89] Menichini E. (1999). The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome. *Atmospheric Environmental* 33. 3739 – 3750.
- [90] Phanter B. (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environmental* 33. 4087- 4099.
- [91] Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., and Hammond, S. K. (1999) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3091–3099.

- [92] Wallace, L. (2000) Real-time monitoring of particles, PAH, and CO in an occupied townhouse, *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 15, 39–47.
- [93] Benner, B. A. (1989) Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: A roadway tunnel study, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1269–1278.
- [94] Tang, D. (2006). PAH-DNA adducts in cord blood and fetal and child development in a Chinese cohort, *Environ. Health Perspectives*, 114, 1297– 1300.
- [95] Kittelson D. (2000). Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere. Center for Diesel Research, University of Minnesota.
- [96] Przybilla K. R. (2002) Investigation of particles from combustion with special consideration of elemental carbon. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [97] Manual de operaciones. Condensation Particle Counter, TSI.
- [98] DIAU-BUAP (2008) Clima y Urbanización en el Valle de Puebla. Departamento de Investigaciones Arquitectónicas y Urbanísticas. Benemérita Universidad del Estado de Puebla. < <http://urban.diau.buap.mx/proyecto.php> >
- [99] Ruiz-Suarez, L. G., Torres-Jardón, R., Torres-Jaramillo, J. A., (2), Barrera, H., Castro, T., Mar, B. E., García Reynoso, J. A., Molina, L. T. (2012) Geophysical Research Abstracts. 14, EGU2012-6652,
- [100] MCEE (2007) Evaluación Preliminar de Tóxicos en Aire Ambiente con Alto Impacto Ecológico: Mercurio Total en Aire Ambiente y Emisiones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Producidos por Quema de Basura y Biomasa. Informe Final. Convenio No. INE-ADE-0572007. Molina Center for Energy and the Environment (MCE²), Fundación México – Estados Unidos para la Ciencia (FUMEC), Instituto Nacional de Ecología (INE). México D. F.
- [101] Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A. H., Froines, J. R., Thurairatnam, S., and Avol, E. L. (2004) Seasonal and spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor-phase and PM_{2.5} in southern California and rural communities, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 447–455.
- [102] Zheng, M. and Fang, M.(2000) Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong, *Water Air Soil Poll.*, 117, 175–189,.
- [103] Mantis, J., Chaloulakou, A., and Samara, C. (2005) PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece, *Chemosphere*, 59, 593–604.
- [104] Proaire Puebla 2006-2011 (2010). Dirección general de gestión de la calidad del aire y registro de emisiones y transferencia de contaminantes. Puebla.

- [105] Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A.H. (2003) Determination of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in srm 1649a and PM2.5 samples by HPLC-fluorescence. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 193-205.
- [106] Molina M. J. (2004). Atmospheric evolution of organic aerosol. *Geophysical Research Letters*.
- [107] Gobierno de Puebla (2010). Datos geográficos. < www.puebla.gob.mx >
- [108] INEGI (2011). Panorama sociodemográfico de México. < <http://www.inegi.org.mx> >
- [109] Ruiz L. G., Cruz X. (2010). Desarrollo y proyección del inventario de emisiones de gases de efecto invernadero de Puebla. Centro de Ciencias de la Atmósfera. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [110] Ziemann, P. (2001). Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/thermal desorption particle beam mass spectrometer. *Environmental Science and Technology*, 35, 2233–2243.
- [111] Wichman E. (2000). Ultrafine Particles: Characterization, Health Effects, and Pathophysiological Mechanisms. Particulate Matter Center.
- [112] Programa de Gestión de la Calidad del Aire del Estado de Puebla 2012-2020
- [113] Ntziachristos L, Ning Z, Geller MD, Sheesley RJ, Schauer JJ, Sioutas C. (2007) Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmospheric Environment*
- [114] Casati, R., Scheer, V., Vogt, R., and Benter, T. Measurement of nucleation and shoot mode particle emission from a diesel passenger car in real world and laboratory in situ dilution. *Atmos. Environ.*, 41, 2125-2135, 2007.
- [115] Wang, H. L., Zhuang, Y. H., Hao, Zh. P., Cao, M. Q., Zhong, J. X., Wang, Z. K., Nguyen, T. K. O. (2008) Polycyclic aromatic hydrocarbons from rural household biomass burning in a typical Chinese village. *Sci China Ser D-Earth Sci*. 51:7, 1013-1020.
- [116] SCT (2012) Datos Viales. Subsecretaría de Infraestructura. Secretaría de Comunicaciones y Transporte. Dirección General de Servicios Técnicos. Dirección de Vialidad y Proyectos. Subdirección de Ingeniería de Tránsito. México D. F.
- [117] Mendoza, S. J. F., López, D. M. G., González, M. J. O., Téllez, G. R. (2010) Inventario de Emisiones en Carreteras Federales del Estado de Querétaro. Instituto Mexicano del Transporte, Secretaría de Comunicaciones de Transporte. Publicación Técnica No. 339. Sanfandila, Qro.
- [118] Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC (1996) Climate change. The science of climate change. Meira Filho LG Houghton JT, Callander BA, Harris N, Kattenberg A, Maskell K (Eds.). Cambridge University Press

- [119] Paul A. Baron, Klaus Willeke (2001) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Segunda Edición.
- [120] Amir Sapkota and Timothy J. Buckley (2003). *The Mobile Source Effect on Curbside 1,3-Butadiene, Benzene, and Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Assessed at a Tollbooth*. Department of Environmental Health Sciences, Johns Hopkins Bloomberg School of Public Health, Baltimore, Maryland
- [121] Hanns Moshhammer, Manfred Neuberger (2003). *The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children*. Institute of Environmental Health, University of Vienna. *Atmospheric Environment*.
- [122] United States Environmental Protection Agency (EPA) (1994). *Pilot-scale Evaluation of the potential for emissions of hazardous air pollutants from combustion of tire-derived fuel*.
- [123] D. Baumgardner, G. L. Kok², and G. B. Raga (2007). *On the diurnal variability of particle properties related to light absorbing carbon in Mexico City*. *Atmospheric Chemistry and Physics*
- [124] S. R. McDow, W. Giger (1990). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and combustion aerosol photoemission*. Swiss Federal Institute of Technology. Pergamon Press.
- [125] Khaiwal Ravindra, Ranjeet Sokhi, René Van Grieken (2008). *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation*. *Atmospheric Environment*.
- [126] Qian Zhiqiang, Konstantin Siegmann, Alejandro Keller, Ulrich Matter, Leo Scherrer, H.C. Siegmann (2000). *Nanoparticle air pollution in major cities and its origin*. *Atmospheric Environment*.
- [127] Levy, J. I.; Houseman, E. A.; Spengler, J. D.; Loh, P.; Ryan, L. (2001) *Fine particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentration patterns in Roxbury, Massachusetts: a community-based GIS analysis*. *Environmental Health Perspectives*.
- [128] Buckley, T.; Ott, W. (1996). *Demonstration of real-time measurements of PAH and CO to estimate in vehicle exposure and identify sources*. In *Proceedings from the International Specialty Conference on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*. Air & Waste Management Association. Pittsburgh.
- [129] B. Gomiscek, H. Hauck, S. Stopper, O. Preining (2004). *Spatial and temporal variations of PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and particle number concentration during the AUPHEP—Project*. *Atmospheric Environment*.

[130] Menzie C. A., Potocki B.B, J. Santodonato, “Ambient Concentrations and Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment”, Environ Sci Technol, 1992.

[131] Frick, C.M.; Farrell, R.E.; Germida, J.J. “Assessment of Phytoremediation as an In Situ Technique for Cleaning Oil-Contaminated Sites”. Department of Soil Science. University of Saskatchewan, Saskatoon, SK Canada. 1999.

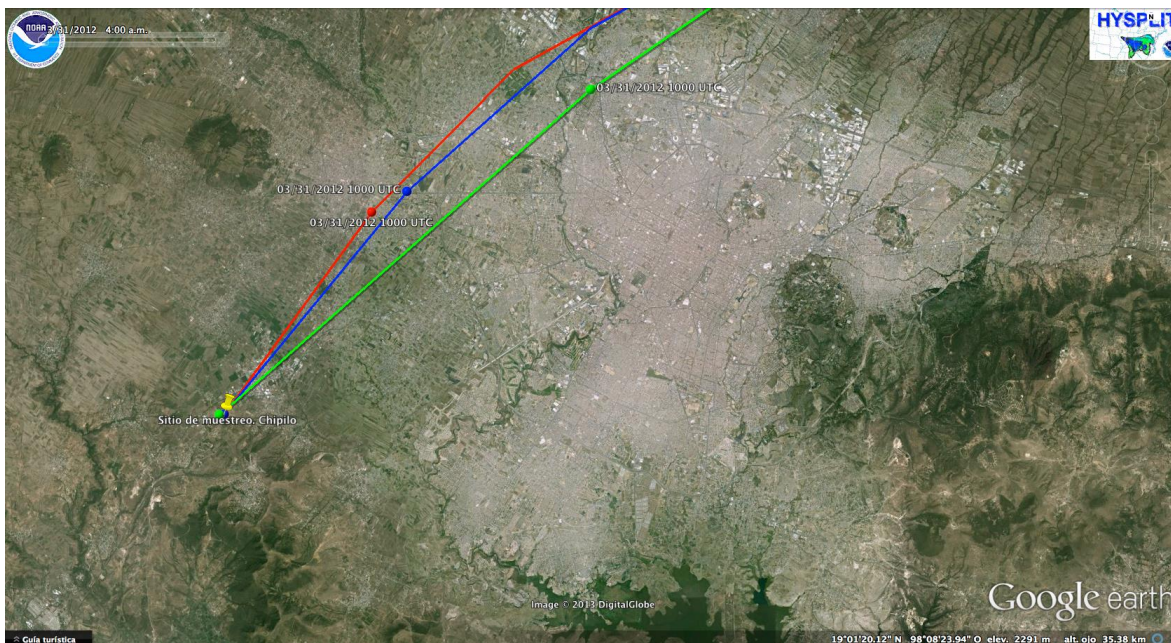
ANEXO 1

CALENDARIO DE MUESTREO

MARZO						
Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	
ABRIL						
Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

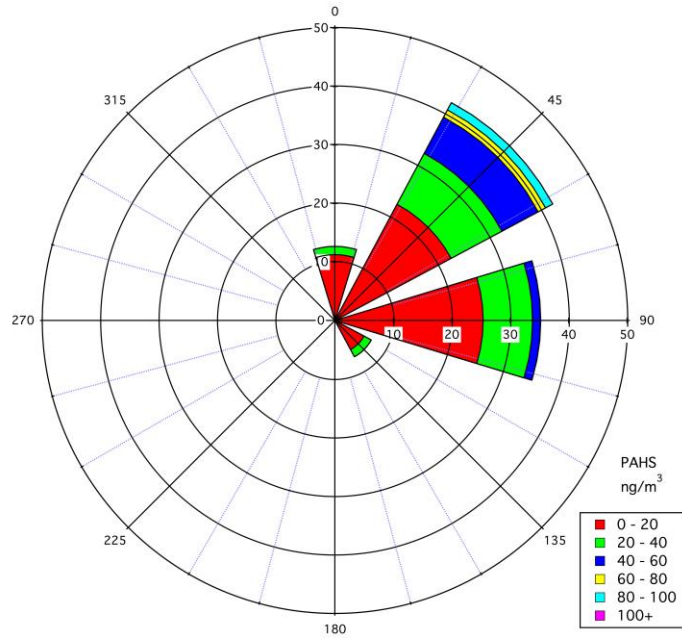
ANEXO 2

Mayor concentración de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs) 31 de Marzo de 2012



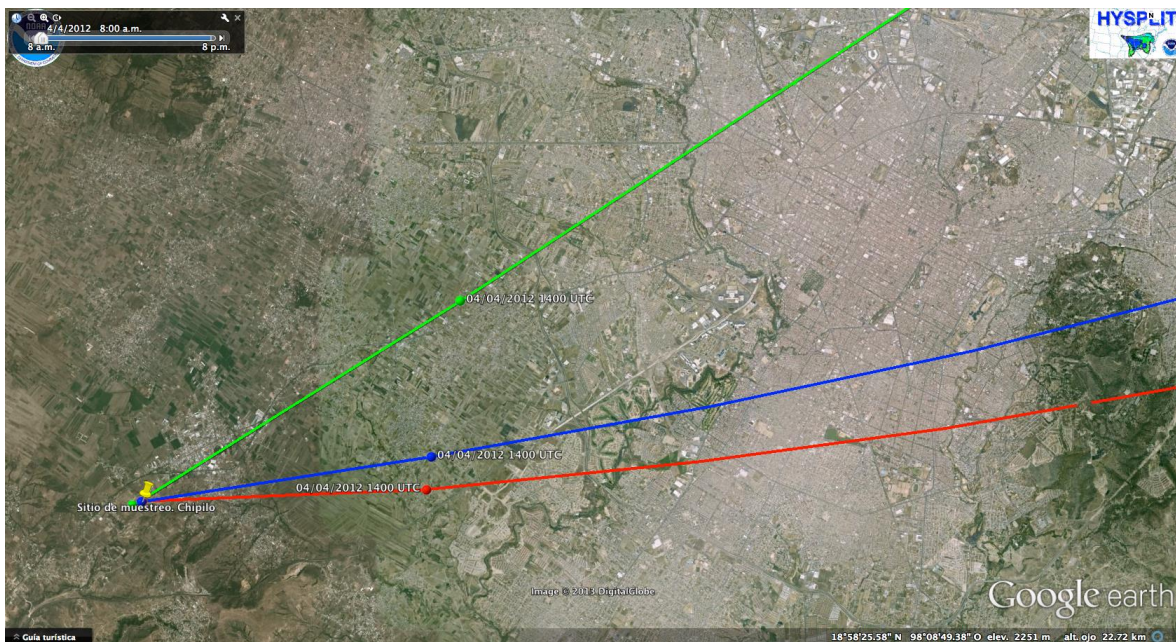
El día 31 de Marzo de 2012 se registró la máxima concentración de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en el sitio de muestreo 81.9 ng/m^3 a las 2:30 am hora local, se realizó una trayectoria de retroceso de 12 horas con HYSPLIT para poder observar el recorrido y origen de estos contaminantes. Con las trayectorias se observa que los vientos en un inicio provenían del NNO para posteriormente girar y tomar una dirección desde el NE hacia el sitio de muestreo. En la trayectoria se observa que los vientos pasan sobre el

lado NNO de la ciudad de Puebla y también atraviesan Cholula arrastrando los contaminantes de estas dos zonas urbanas hacia el sitio de muestreo. Las trayectorias de retroceso se trazaron a 50m (rojo), 100m (azul), y 500m (verde) sobre el nivel del suelo. Por lo tanto basándonos en estas trayectorias se puede corroborar que los PAHs se originaron en Puebla y Cholula y viajaron siguiendo la dirección del viento hasta llegar al sitio de muestreo.

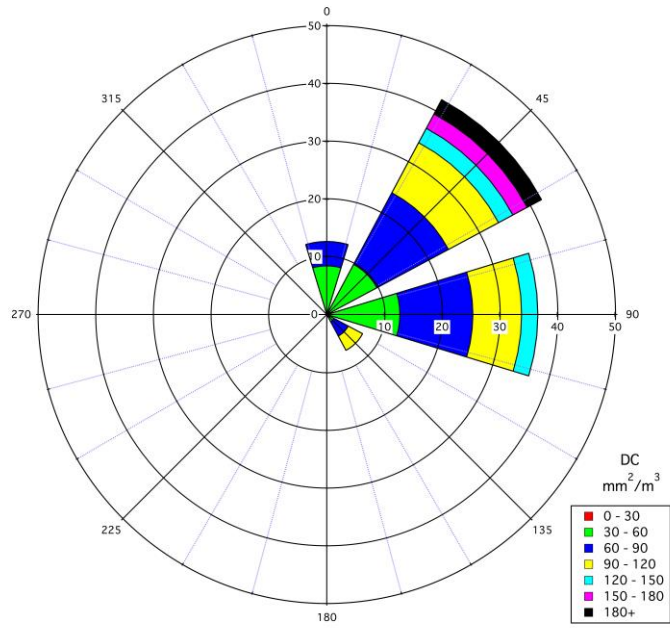


Rosa de Viento. 31 de Marzo del 2012. Periodo 0 - 6 am

Mayor magnitud de superficie activa (DC) 4 de Abril de 2012

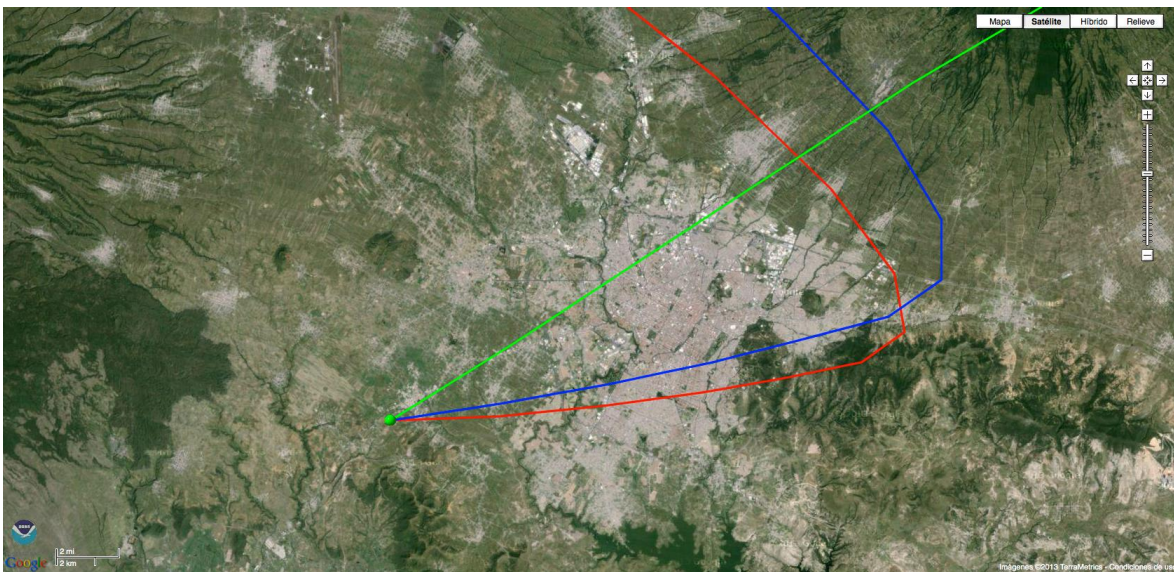
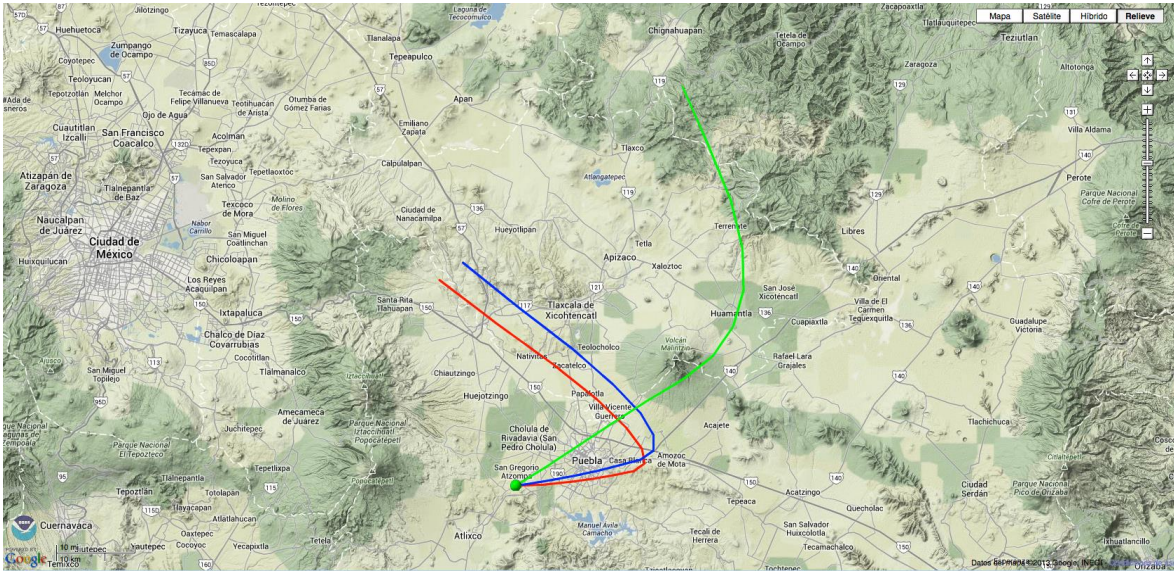


El 04 de Abril de 2012, a las 4:10 am hora local se registró en el sitio de muestreo la mayor magnitud de superficie activa de toda la campaña de muestreo. Analizando la trayectoria de retroceso de este día se observa que 12 horas antes los vientos provenían del NNO para posteriormente dirigirse al sitio de muestreo desde Este, atravesando así la ciudad de Puebla y arrastrando sus contaminantes.

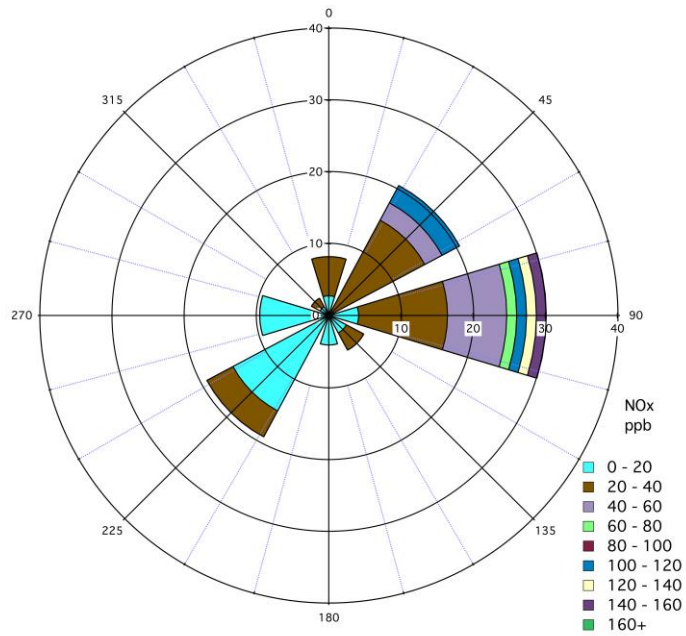


Rosa de Viento. 04 de Abril del 2012. Periodo 0 - 6 am

Mayor concentración de Óxidos de nitrógeno (NOx) 04 de Abril de 2012

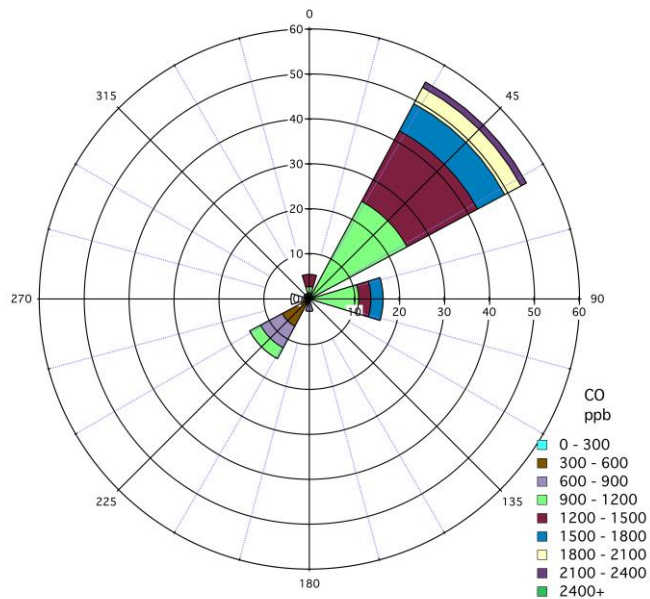
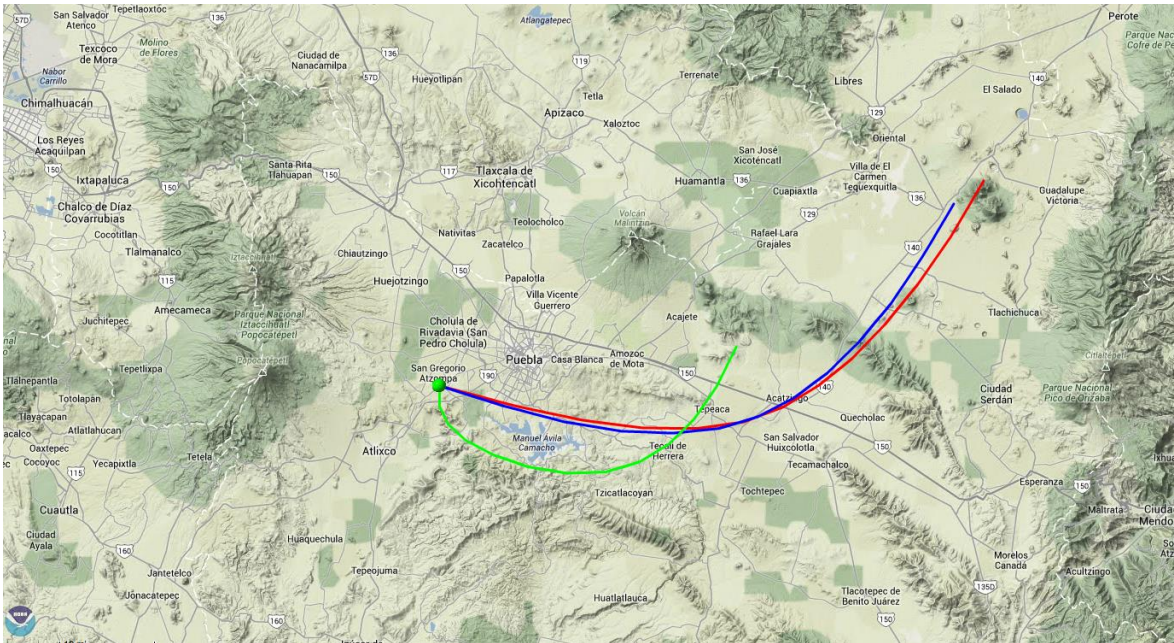


El mismo 04 de Abril de 2012, se registró la mayor concentración de óxidos de nitrógeno (NOx) a las 7:15 h, hora local, 3 horas más tarde del registro de mayor magnitud de superficie activa.



Rosa de Viento. 04 de Abril del 2012. Periodo 6 am- 12 pm

Mayor concentración de Monóxido de carbono (CO) 19 de Abril de 2012



Rosa de Viento. 19 de Abril del 2012. Periodo 6 am - 12 pm

El día jueves, 19 de Abril del 2012, se registró la mayor concentración de monóxido de carbono a la 6:55 am con una concentración de 2320 ppb. La tendencia en la dirección del viento en la mañana sigue siendo la misma para los anteriores días que también presentan mayores concentraciones y se observa un transporte de los contaminantes desde la ZMP.