



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio de las concentraciones de Hidrocarburos
Aromáticos Policíclicos en Mérida, Yucatán

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciada en Ciencias de la Tierra

PRESENTA:

Sofía Giordano Vélez

TUTOR

Dr. Harry Alvarez Ospina



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019



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.

A mi tutor, el Dr. Harry Alvarez Ospina, por su paciencia y dedicación durante la realización de este trabajo.

Al comité de jurado, el Dr. Luis Ladino y el Dr. Omar Arellano, por su tiempo en la revisión de mi tesis, sus recomendaciones y aclaraciones.

A mis papás, que siempre me han facilitado todo lo necesario para lograr esto.

A mis amigos y las personas que me acompañaron durante este proceso.

Al grupo de Interacción Micro y Mesoescala del Centro de Ciencias de la Atmósfera, la RUOA, la Facultad de Química de la UADY, Graciela Raga, Darrel Baumgardner, Daniel Rosas, Talib Amador, el proyecto ADABBOY y al proyecto Conacyt Frontera de la Ciencia (FC 2016/2164) de donde se obtuvieron los recursos para el proyecto.

Acrónimos

- **CF/CD/DL** Carga fotoeléctrica, carga por difusión y dispersión de luz
- **CG/EM** Cromatografía de gases y espectrometría de masas
- **COV** Compuestos orgánicos volátiles
- **DMS** Dimetilsulfuro
- **EPA** *Environmental Protection Agency* (Agencia de Protección Ambiental)
- **HAP** Hidrocarburos aromáticos policíclicos
- **IARC** *International Agency Research on Cancer* (Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer)
- **INEGI** Instituto Nacional de Estadística y Geografía
- **MEDA** Observatorio atmosférico Mérida
- **NASA** *National Aeronautics and Space Administration* (Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio)
- **NOAA** *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica)
- **NOM** Normas Oficiales Mexicanas
- **PM** *Particulate Matter* (Material particulado)
- **RUOA** Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos

IV

- **SOA** *Secondary organic aerosol* (Aerosoles orgánicos secundarios)
- **UADY** Universidad Autónoma de Yucatán
- **WHO** *World Health Organization* (Organización Mundial de la Salud)

Índice general

Agradecimientos	III
Acrónimos	III
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Resumen	XI
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Contaminación atmosférica	3
2.1.1. Aerosoles	4
2.1.1.1. Orígenes de aerosoles	5
2.1.1.2. Fuentes de aerosoles	5
2.1.1.3. Clasificación de aerosoles	6
2.1.1.4. Formación y deposición de aerosoles	6
2.1.1.5. Clasificación química de aerosoles	8
2.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	9
2.1.2.1. Fuentes de HAP	10
2.1.2.2. Distribución de tamaño de los HAP_P	10
2.1.2.3. Química atmosférica de los HAP_P	10
2.1.2.4. Propiedades físicas y químicas de los HAP	11
2.1.2.5. Exposición a los HAP	12
2.1.3. Efectos a la salud humana de los HAP	12
3. Objetivos	15
3.1. Objetivo general	15

3.2. Objetivos específicos	15
4. Metodología	17
4.1. Sitio de muestreo	17
4.2. Instrumento de medición PAS 2000	19
4.2.1. Fenómeno físico	20
4.2.2. Principio de medición	20
4.3. Instrumento de medición PSAP	21
4.4. Instrumento de medición LASAIR II	22
4.5. Instrumento de medición de CO Thermo Scientific $48i$	23
4.6. Instrumento de medición de NO_X Thermo Scientific $42i$	24
4.7. Termohigrómetro Vaisala HMP155A	25
4.8. Programa <i>HYSPLIT</i>	25
5. Resultados y discusión	27
5.1. Concentraciones de HAP_P en los meses de muestreo	27
5.2. Relación de HAP con temperatura y contaminantes criterio	37
5.3. Relación con otras mediciones de las partículas	41
6. Conclusiones	45
7. Recomendaciones	47
8. Bibliografía	49
A. Retrotrayectorias	55

Índice de figuras

2.1.	Fotografías de aerosoles naturales. (A) Ceniza volcánica, (B) polen, (C) sal marina, y (D) hollín. Imagen tomada de Earth Observatory. Aerosols: Tiny Particles, Big Impact en (16). . .	5
2.2.	Distribución por volumen y número de los aerosoles en sus diferentes modos. Imagen tomada y modificada de Seinfeld & Pandis, 2006 (11).	8
2.3.	Emisión, crecimiento y deposición de los aerosoles. Imagen modificada de Jacob, 1999 (15).	8
4.1.	Ubicación de la Facultad de Química de la UADY en la ciudad de Mérida. Imagen tomada de <i>Google Earth</i>	18
4.2.	Ubicación de la Zona Metropolitana de Mérida. Imagen tomada de <i>Google Earth</i>	18
4.3.	Tipos de climas en el estado de Yucatán (38).	19
4.4.	Instrumento de medición PAS 2000.	19
4.5.	Ejemplo del efecto fotoeléctrico en el PAS 2000.	20
4.6.	Funcionamiento del instrumento de muestreo PAS 2000.	21
4.7.	Instrumento de medición LASAIR II 310A.	22
4.8.	Instrumento de medición 48i de la compañía Thermo Fisher Scientific.	23
4.9.	Instrumento de medición 42i de la compañía Thermo Fisher Scientific.	24
5.1.	Concentraciones de HAP_P registradas durante el muestreo. . .	28
5.2.	Ciclos horarios promedio de los datos de $HAP1$ y de los mismos datos de $HAP1$ sin los datos de las semanas de anomalías ($HAP2$).	29
5.3.	Ciclo horario promedio de las dos semanas de altas concentraciones $HAP3$	29

5.4. Retrotrayectoria a 24 h a las 18 UTC en las coordenadas de la UADY el día 24 de noviembre de 2017.	31
5.5. Retrotrayectoria a 24 h a las 18 UTC en las coordenadas de la UADY el día 11 de diciembre de 2017.	32
5.6. Retrotrayectoria a 24 h a las 18 UTC en las coordenadas de la UADY el día 13 de diciembre de 2017.	33
5.7. Ciclo horario promedio por días de la semana, de lunes a domingo, correspondientes a las dos semanas de altas concentraciones.	34
5.8. Ciclos horarios promedio por días de la semana, de lunes a domingo, correspondientes a HAP1 y a HAP2.	34
5.9. Concentraciones promedio mensuales para cada mes de muestreo.	35
5.10. Ciclos horarios promedio de HAP y Temperatura.	38
5.11. Ciclos horarios promedio de HAP2 de CO.	38
5.12. Ciclos horarios promedio de HAP2 y NO _x	39
5.13. Ciclos horarios promedio de HAP2 y de los NO _x + CO.	40
5.14. Ciclos horarios promedio de HAP2 y de absorción de partículas.	41
5.15. Ciclos horarios promedio de HAP2 y PM ₁ del 22 de noviembre.	42
5.16. Ciclos horarios promedio de HAP2 y PM ₁ del 11 de diciembre.	42
5.17. Ciclos horarios promedio de HAP2 y PM ₁ del 13 de diciembre.	43
5.18. Ciclos horarios promedio de HAP2 y PM ₅ del 22 de noviembre.	43

Índice de tablas

2.1. Propiedades físicas y químicas de los principales HAP_P . PM es el peso molecular, Pf es el punto de fusión y Pe es el punto de ebullición y, g indica que se trata de gases y s de sólidos (29).	11
2.2. 16 HAP_P prioritarios según la IARC. Donde el grupo 1 es carcinógeno en humano, el grupo 2A es probable carcinógeno en humanos, el grupo 2B es posible carcinógeno en humanos, y el grupo 3 es no carcinógeno en humanos (29) (34). Imágenes generadas en <i>ChemSpider</i>	14
5.1. Concentraciones promedio de HAP en distintas ciudades del mundo. Donde CG/EM es cromatografía de gases y espectroscopia de masas y, CF/CD/DL es carga fotoeléctrica, carga por difusión y dispersión de luz.	36

Resumen

En el presente trabajo se realizó una evaluación de la variación de la concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada (HAP_P) en la ciudad de Mérida, Yucatán durante el periodo comprendido entre el 19 de octubre del 2017 y 20 de marzo del 2018. Para llevar a cabo esta evaluación, se utilizó un sensor fotoeléctrico PAS 2000, un fotómetro de absorción PSAP, un contador de partículas LASAIR II y analizadores de gases criterio.

Mediante el análisis de los datos se encontró que las concentraciones variaron en un amplio rango entre los 7.34 y 196.66 ng m^{-3} , con un promedio de 18.49 ng m^{-3} . También, se comprobó que el comportamiento diario de los HAP_P (comportamiento bimodal con picos de las 7 a las 9 h y de las 19 a las 21 h) fue muy similar al de los contaminantes criterio (NO_X y CO), indicando que tienen una fuente de emisión en común (quema de combustibles fósiles). Mientras, que con la temperatura presentó una respuesta inversa y esto se debe a que a una mayor temperatura los HAP_P tienden a evaporarse.

Por otro lado, se observó que durante el periodo de muestreo existieron semanas atípicas en las cuales hubo altas concentraciones de HAP_P en las horas de la noche. Dichas semanas se trabajaron por separado, con lo que se pudo demostrar, a través del uso de los datos de concentración de partículas PM_1 y PM_5 así como retrotrayectorias, que estas se deben a fuentes locales como son la quema de basura o biomasa.

Finalmente, se comprobó que las concentraciones de los HAP_P calculadas en el presente trabajo fueron menores que las registradas para algunas ciudades de México y otras alrededor del mundo.

Capítulo 1

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son un gran grupo de compuestos orgánicos semi volátiles que son producidos y emitidos durante los procesos de combustión incompleta de materiales y combustibles orgánicos utilizados en la industria y diversas actividades humanas (1). Una de las principales y más preocupantes características de estos compuestos orgánicos es que algunos de ellos han sido asociados al cáncer, además de que se han identificado como agentes mutagénicos (2). Estos compuestos, dado sus propiedades químicas, pueden ser adheridos y adsorbidos en la superficie de aerosoles que se introducen posteriormente en el interior del cuerpo humano.

Los HAP pueden ser emitidos por fuentes naturales como los incendios forestales, sin embargo, los numerosos estudios reportados en la literatura científica muestran que en su mayoría son productos de fuentes antropogénicas (3). La emisión global de 16 especies de HAP en el año de 2007 fue de 504 Gg, de los cuales 65% se debió a la quema residencial y comercial de biomasa y 12.8% a motores de vehículos (4) (5).

A pesar de que se conoce el tipo de amenaza o peligro que este tipo de compuestos representa para la salud, en México, la mayoría de estudios enfocados a determinar la concentración de HAP solamente se han realizado en la Ciudad de México y sus alrededores, pues son zonas con mayores niveles de desarrollo económico, industrial y urbano. Además, México es un país con una gran diversidad de climas y distintos tipos de desarrollos urbanos y rurales, así como una gran densidad de población y por lo tanto demanda energética, lo que propicia que se presenten diferentes niveles de concentraciones de este contaminante en todo el país. Por esta razón es im-

portante conocer los niveles de estos compuestos en las distintas regiones del país donde las prácticas de combustión incompleta son comunes y no están reguladas por ninguna entidad, al menos en términos de aire, pues en suelos sí están regulados por la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 (6).

La población total en el estado de Yucatán en el año 2000 era de 1 658 210 habitantes, en 2010 era de 1 955 577 (7), mientras que para el año 2015 era de 2 097 175. Es claro que la población en el estado se ha incrementado en los últimos años, y al ser Mérida la capital se esperaría que esta haya tenido un incremento poblacional similar (892 363 personas en 2015). Un incremento en la población implica un mayor desarrollo urbano el cual exige el empleo de una mayor cantidad de recursos como combustibles, así como una mayor generación de residuos (8).

En el estado de Yucatán para el año 2017, la Secretaría de Salud reportó que del 100 % de egresos hospitalarios (tasa de morbilidad) cerca del 3.5 % se debió a tumores malignos, el 1.0 % a leucemias y el 0.3 % a tumores malignos en la mama (9), mientras que del 100 % de las causas de mortalidad hospitalaria, el 7.9 % se debió a tumores malignos, el 1.4 % a leucemias, el 0.8 % a tumores malignos en el cuello del útero y el 0.6 % a tumores malignos en el estómago (10).

Todos estos efectos observados tanto en la tasa de morbilidad como mortalidad se podrían agravar por la presencia de HAP, por esta razón el presente trabajo de investigación se enfocó en realizar un estudio sobre las concentraciones HAP_P en la ciudad de Mérida, Yucatán, México en el periodo comprendido entre el 19 de octubre del 2017 al 20 marzo del 2018 con la finalidad de realizar una caracterización de la concentración y determinar el comportamiento de los HAP_P a lo largo de un periodo de tiempo considerable y poder determinar los meses y horas en los cuales la población está más expuesta a estos contaminantes. Se eligió esta temporada pues en diversos estudios se ha comprobado que hay un incremento de las emisiones de HAP_P en los meses de invierno, además de que la capa de mezcla es más baja y hay menos reacciones atmosféricas (3).

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Contaminación atmosférica

La contaminación atmosférica es una condición provocada por la emisión de gases y partículas de las actividades humanas en la que sus concentraciones son lo suficientemente altas comparadas con sus niveles normales como para producir efectos adversos en la población (11). Se sabe que la contaminación atmosférica puede afectar de diversas maneras la salud de las personas, provocando desde dificultad para respirar hasta enfermedades respiratorias y cardiovasculares que conlleven a la muerte (12).

La contaminación atmosférica se genera por la presencia de gases y aerosoles en concentraciones altas, las cuales tienen fuentes y composición que varían temporal y espacialmente (13). La contaminación atmosférica puede variar desde una escala urbana o local hasta una regional o de mesoescala, la primera puede abarcar aproximadamente 100 *m* mientras que la segunda hasta cientos de *km* (11).

Dentro de los contaminantes que se tienen mayor evidencia que causan un efecto en la salud y que son monitoreados por la Organización Mundial para la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) están los siguientes:

- **PM**: el acrónimo *PM* hace referencia a *particulate matter*, que se traduce como material particulado que es el resultado de diversos procesos como la combustión de combustibles fósiles y biomasa, entre otros. Estas son partículas inhalables con una amplia composición química que incluye compuestos como sulfatos, nitratos, amoníaco, cloruro de sodio, carbón negro, polvo y agua. Suelen clasificarse según su tamaño

en PM_{10} ($< 10 \mu m$); $PM_{2.5}$ ($< 2.5 \mu m$) y PM_1 ($< 1 \mu m$). Entre menor sea su tamaño mayor es su alcance de penetración en el sistema respiratorio humano, llegando hasta la región alveolar (12).

- **O_3 troposférico:** se produce cuando el monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) y otros compuestos orgánicos volátiles (COV) se oxidan en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x). Este produce nieblas y se vincula con problemas para respirar, asma, reducción de la función pulmonar y enfermedades respiratorias (12).
- **NO_x :** los óxidos de nitrógeno son emitidos por fuentes industriales, tráfico y generación de energía. Puede incrementar los síntomas de bronquitis y asma, así como reducir la función y crecimiento pulmonar, y generar muerte prematura debida a enfermedades respiratorias y cardiovasculares (12).
- **SO_2 :** el dióxido de azufre se produce principalmente por la quema de combustibles fósiles y la fundición de minerales de azufre. Este afecta el sistema respiratorio agravando el asma y bronquitis y causando infecciones, reduce la función pulmonar y causa irritación de ojos (12).

2.1.1. Aerosoles

Los aerosoles atmosféricos son una mezcla de pequeñas partículas sólidas y líquidas suspendidas en la atmósfera. Sin embargo, en ciencias atmosféricas, el término aerosol se refiere a las partículas suspendidas que contiene una gran proporción de materia condensada diferente del agua (14). Los aerosoles juegan un papel importante en distintos procesos atmosféricos. Tienen efectos en la química atmosférica, en el balance radiativo directamente mediante la dispersión y absorción de la radiación e indirectamente mediante la formación de núcleos de condensación de nube, y efectos en la visibilidad (15). Los aerosoles se pueden clasificar dependiendo de su origen, fuente, tamaño y composición química.

En la Figura 2.1 se muestran ejemplos de aerosoles naturales presentados comunmente en la atmósfera.

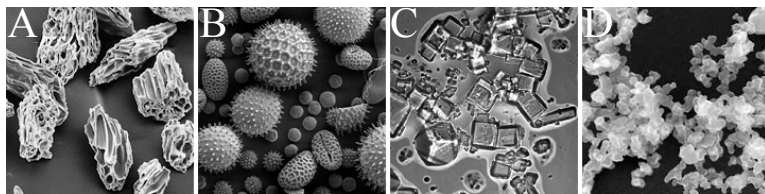


Figura 2.1: Fotografías de aerosoles naturales. (A) Ceniza volcánica, (B) polen, (C) sal marina, y (D) hollín. Imagen tomada de Earth Observatory. Aerosols: Tiny Particles, Big Impact en (16).

2.1.1.1. Orígenes de aerosoles

Basado en su origen, se clasifican en primarios o secundarios. Los primarios son los emitidos directamente a la atmósfera, y los secundarios son los formados por procesos como conversión de gas a partícula (11), condensación de vapores en partículas ya existentes y coagulación entre partículas existentes. Los aerosoles primarios son emitidos por fuentes como la quema de biomasa y combustibles fósiles, erupciones volcánicas, productos relacionados con el tráfico, y partículas suspendidos por acción del viento (14), algunos ejemplos de aerosoles primarios naturales son polvo mineral, sal marina, polvo volcánico y material biológico, mientras que los aerosoles primarios antropogénicos son el polvo industrial, el carbón negro y los aerosoles orgánicos. Por otro lado, los aerosoles secundarios naturales son sulfatos de DMS (dimetilsulfuro), sulfatos de SO_2 volcánico, aerosoles orgánicos de COV biogénicos (SOA), y dentro de los secundarios antropogénicos están los sulfatos de SO_2 y nitratos de NO_X (11).

2.1.1.2. Fuentes de aerosoles

Los aerosoles pueden provenir de dos tipos diferentes de fuentes, naturales y antropogénicas. Dentro de las fuentes naturales están las siguientes:

- **Biológicas:** son aerosoles emitidos directamente a la atmósfera por animales o plantas, tales como esporas, semillas, polen y fragmentos de animales, plantas, algas, bacterias entre otras. Otra fuente son los incendios forestales los cuales emiten hollín (compuestos orgánicos primarios) y cenizas (17).
- **Geológicas:** son aerosoles emitidos a la atmósfera por la acción del viento y por procesos de emisiones volcánicas en los cuales se emiten partículas y gases precursores de partículas (17).

- **Oceánicas:** son materiales marinos emitidos a la atmósfera por el rompimiento de burbujas en la superficie, en donde se emiten sales, compuestos orgánicos y bacterias (17).

Las fuentes antropogénicas son:

- **Actividades industriales:** son aerosoles emitidos por la quema de carbón y combustible en procesos industriales, de la industria del cemento, metalúrgica y de los residuos de incineración.
- **Actividades agrícolas:** son emitidos por actividades como la ganadería y la agricultura.
- **Geológicas:** el origen de este tipo de aerosol es el polvo originado por el tráfico vehicular sobre carreteras y caminos (17).

2.1.1.3. Clasificación de aerosoles

Los aerosoles o material particulado (PM), como se mencionó anteriormente suelen ser clasificados según su tamaño o diámetro aerodinámico en PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 . Los PM_{10} corresponden al modo de partículas grueso, mientras que los $PM_{2.5}$ corresponden al modo fino y los PM_1 al modo ultrafino. En la siguiente sección se describen los modos en los que se clasifican los aerosoles.

2.1.1.4. Formación y deposición de aerosoles

En función de los procesos de formación del aerosol, de su tamaño y de sus procesos de distribución, se ha clasificado a los aerosoles en cuatro modos: de nucleación, Aitken, de acumulación y grueso (Figura 2.2).

- **Modo de nucleación** ($< 0.02 \mu m$): está constituido por aerosoles provenientes de la condensación de vapores, la cual depende de las condiciones de presión, temperatura y humedad relativa del ambiente, además de la concentración de vapor. Así estos aerosoles son formados por procesos de nucleación homogénea en la atmósfera. Los gases precursores con capacidad de formar partículas por nucleación homogénea en el aire son H_2SO_4 , NH_3 y compuestos orgánicos. Las partículas de este modo suelen encontrarse en una concentración alta cerca de las fuentes de emisión y tienen una vida media de unas pocas horas, ya que rápidamente se coagulan o aumentan de tamaño. Este modo también es conocido como modo ultrafino, que son aerosoles $< 0.01 \mu m$ (11).

- **Modo Aitken** (0.02-0.1 μm): son producidas por condensación o por reacciones en fase líquida, así como por fuentes primarias de combustión. Están compuestas principalmente por una capa interna de hollín y ceniza, y una capa externa que absorbe compuestos volátiles. Su permanencia en la atmósfera es más prolongada, mientras que su concentración está controlada en gran medida por actividades humanas y suelen ser mucho más elevadas en las zonas urbanas (11).
- **Modo de acumulación** (0.1-1 μm): son originadas por el crecimiento y coagulación de las partículas Aitken, principalmente por reacciones en fase líquida que ocurren en las gotas de agua de las nubes. También, pueden producirse por la combustión del combustible del motor y el aceite lubricante por vehículos que utilizan gasolina o por inyección directa de gasolina o diésel (18) (19). Su tiempo de residencia en la atmósfera es mucho más amplio, ya que los mecanismos de remoción son menos eficientes en esta clase de partículas, por lo que estas partículas se vuelven más evidentes en la atmósfera. Debido a su tamaño poseen propiedades ópticas que los hacen capaces de dispersar la luz y por tanto afectar la visibilidad. Este modo en conjunto con el modo Aitken también son conocidos como modo fino, que son aerosoles de 0.01 a 1 μm (11).
- **Modo grueso** ($> 1 \mu m$): se forma en su mayoría por procesos físicos como por abrasión del viento y la erosión de la superficie terrestre o por la explosión de las burbujas en la superficie de mares y océanos. La mayoría de estas partículas provienen de fuentes primarias, aunque podemos encontrar algunos nitratos y sulfatos secundarios. Se caracterizan por un reducido número pero una elevada masa (11).

Los aerosoles pueden ser removidos de la atmósfera por dos mecanismos: depósito seco y depósito húmedo. El depósito seco es cuando estos caen por acción de la gravedad, los aerosoles en el modo grueso se depositan a una tasa significativa por este proceso. Mientras que el depósito húmedo involucra que queden atrapados en gotas durante la lluvia, este proceso afecta principalmente a las partículas en modo de acumulación, sin embargo no es exclusivo de este modo ya que puede eliminar partículas de modo Aitken y gruesas de la atmósfera (15). En la Figura 2.3 se muestran los mecanismos de formación y deposición de los aerosoles.

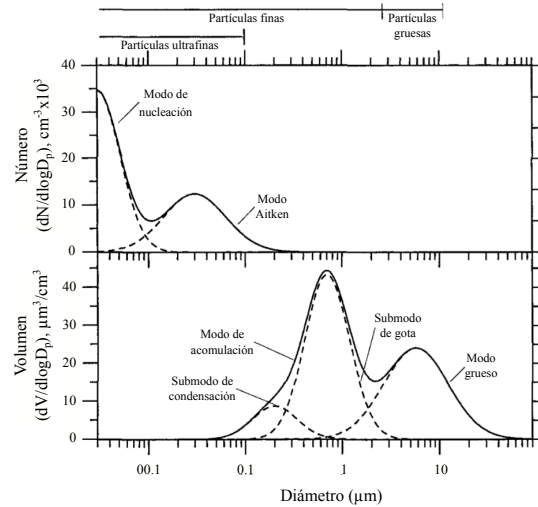


Figura 2.2: Distribución por volumen y número de los aerosoles en sus diferentes modos. Imagen tomada y modificada de Seinfeld & Pandis, 2006 (11).

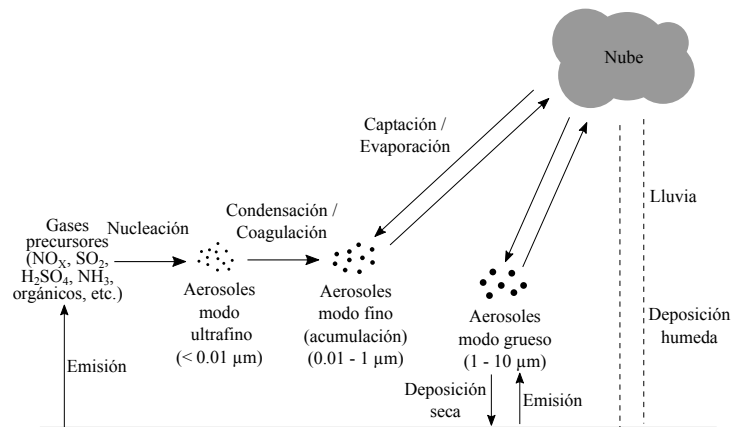


Figura 2.3: Emisión, crecimiento y deposición de los aerosoles. Imagen modificada de Jacob, 1999 (15).

2.1.1.5. Clasificación química de aerosoles

Según su composición química pueden ser clasificados en:

- **Inorgánicos:** son sales inorgánicas solubles en agua y minerales insolubles en agua o solventes orgánicos. Algunos de los más abundantes son los sulfatos, el amonio y los nitratos y, en ambientes marinos, el cloruro de sodio.
- **Orgánicos:** es la parte carbonácea de los aerosoles, es decir, está compuesta por carbón elemental o carbón negro y una gran variedad de compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos más abundantes en las zonas urbanas son los alcanos y alquenos, también se pueden encontrar productos de reacciones fotoquímicas entre hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, e hidrocarburos aromáticos policíclicos los cuales son de interés pues se han identificado como compuestos carcinogénicos (17).

2.1.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos que consisten en dos o más anillos aromáticos fusionados en arreglos lineales, angulares o agrupados, y por definición sólo contienen carbono e hidrógeno (17). Son sustancias químicas puras que se presentan generalmente como sólidos incoloros, blancos o verdes amarillosos pálidos y tienen un olor leve y agradable (20).

Estos se originan durante los procesos de quema de hidrocarburos saturados en condiciones ausentes de oxígeno. Al superar los $500^{\circ}C$, los enlaces de carbono-hidrógeno y carbono-carbono se rompen y generan radicales libres, los cuales se combinan y crean moléculas de acetileno que después se condensan formando anillos aromáticos (21).

Se pueden encontrar en dos estados, dependiendo de la presión de vapor del HAP. Los HAP más pequeños se encuentran generalmente en estado gaseoso y mientras que los más grandes, es decir, con tres o más anillos se encuentran casi siempre en estado sólido en forma de partículas (HAP_P) (22).

Los HAP tienen graves implicaciones a la salud a corto y largo plazo, además están asociados al carbono negro, que al recubrir su superficie junto con otros compuestos llegan a tener repercusiones significativas en el balance radiativo de la Tierra y el cambio climático (23).

2.1.2.1. Fuentes de HAP

Los HAP tienen fuentes naturales como los incendios forestales, erupciones volcánicas (11) o productos de biosíntesis de fitoplancton y bacterias (24) (25), pero estos se forman principalmente por procesos de combustión incompleta en procesos industriales y otras actividades antropogénicas como la quema de combustibles orgánicos como carbón, petróleo, gas natural, madera, gasolina y diesel, así como en otras actividades como la quema de cigarrillos o cocinar (12). También, pueden entrar a las aguas de superficie a través de las descargas de las plantas industriales y las plantas de tratamiento de aguas residuales y pueden ser liberados a los suelos de los sitios de desechos peligrosos si se escapan de los contenedores de almacenamiento (20).

Algunos autores han sugerido que los HAP generados en la combustión de carbono se deben a dos tipos de formaciones, una en la cual los HAP atrapados en el carbón son liberados, y otra se debe a los procesos de pirólisis y pirosíntesis durante la quema del carbón (26).

2.1.2.2. Distribución de tamaño de los HAP_P

Los HAP_P emitidos directamente a la atmósfera tiene un tamaño aproximado de $0.01 - 0.5 \mu m$, mientras que en ambientes urbanos muestran dos modos, uno similar a los frescos y otro de $0.5 - 1.0 \mu m$ (11).

En un estudio hecho en el verano de 1997 en el norte del estado de California (EUA) con los productos de gasolinas y diesel, Marr et al., 1999 (22) encontraron que la mayoría de los HAP_P se encontraron en dos modos centrados en 0.1 y en $1 \mu m$. La mayoría de los HAP_P se localizaron en el modo ultrafino ($< 0.26 \mu m$) a comparación del modo de acumulación ($0.26-4 \mu m$).

2.1.2.3. Química atmosférica de los HAP_P

Cuando los HAP_P son absorbidos, es decir, que sus átomos son retenidos por una superficie generada por combustión, estos pueden modificar sus propiedades químicas volviéndolos más polares que los HAP iniciales (11).

En la atmósfera se pueden encontrar en fase gaseosa como vapor o en fase sólida como partículas dependiendo de la presión de vapor y la temperatura ambiente de la parcela de aire en la que se encuentran (27). Como

se mencionó anteriormente, sus presiones de vapor varían dependiendo del número de átomos que se encuentran enlazados, o de su peso molecular, los de dos o tres anillos se encuentran en fase vapor, los de tres y cuatro entre la fase gaseosa y sólida (28) (29), tal es el caso del naftaleno que existe sólo en la fase gaseosa y otros, como el benzo(a)pireno o el criseno, que tiene cinco o seis anillos, se encuentran en la fase sólida como aerosoles (11).

La HAP en fase gaseosa puede tener reacciones con radicales como OH , NO_2 , y O_3 lo cual afecta su tasa de degradación (30). Además pueden sufrir deposición húmeda o seca dependiendo de la partición ente partícula y gas, aunque en la fase gaseosa se espera que la deposición húmeda sea menos importante, pues estudios sugieren que la precipitación es más eficiente para remover los HAP absorbidos que los que están en fase gaseosa (31).

2.1.2.4. Propiedades físicas y químicas de los HAP

Nombre	PM ($g\ mol^{-1}$)	Pf ($^{\circ}C$)	Pe ($^{\circ}C$)
Naftaleno ^g	128.171	80.2	218
Acenafteno ^g	154.207	93	278 – 279
Acenaftileno ^g	152.192	93	265 – 280
Fluoreno ^g	166.218	117	293 – 295
Fenantreno ^g	178.229	99	339 – 340
Antraceno ^g	178.229	217	340
Fluoranteno ^s	202.25	108	375 – 393
Pireno ^s	202.25	151	360 – 404
Benzo(a)antraceno ^s	228.288	159	481
Criseno ^s	228.288	258	441 – 448
Benzo(b)fluoranteno ^s	252.309	168	481
Benzo(k)fluoranteno ^s	252.309	200	471 – 480
Benzo(a)pireno ^s	252.309	177	493 – 496
Dibenzeno(a,h)antraceno ^s	278.346	271	524
Benzo(g,h,i)perileno ^s	276.33	280	525
Indenol(1,2,3-c,d)pireno ^s	276.33	162	536

Tabla 2.1: Propiedades físicas y químicas de los principales HAP_P . PM es el peso molecular, Pf es el punto de fusión y Pe es el punto de ebullición y, ^g indica que se trata de gases y ^s de sólidos (29).

En la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades físicas y químicas de los HAP prioritarios.

2.1.2.5. Exposición a los HAP

Los HAP están presentes en todo el medio ambiente, y se puede estar expuesto a una mezcla de distintos HAP en el hogar, en el aire libre o en el lugar de trabajo. Las fuentes de exposición son varias e incluyen el humo del cigarrillo, los gases de los tubos de escape de los vehículos, las carreteras de asfalto, el carbón, el alquitrán, los incendios forestales, los incendios agrícolas, la quema de madera en las casas, la incineración de desechos industriales y municipales y, los sitios de desechos peligrosos (20). Debido a esta gran variedad de fuentes antropogénicas las zonas urbanas son grandes fuentes de HAP (2).

El estudio hecho por Dunbar et al., 2001 (2) en la ciudad de Boston (EUA) encontró que en las áreas urbanas los motores de vehículos son grandes fuentes de HAP y que los vehículos que emplean diesel, tales como camiones emiten muchos más HAP que los vehículos de pasajeros.

2.1.3. Efectos a la salud humana de los HAP









Las partículas finas con HAP_P adsorbidos en su superficie pueden llegar a penetrar hasta los pulmones y depositarse ahí, causando efecto a corto y largo plazo en la salud humana (32). La inhalación de HAP_P puede provocar cáncer de pulmón. Además se ha demostrado que los trabajadores, que limpiaban chimeneas o que trabajaban con alquitrán, al estar expuestos dérmicamente a los HAP_P , comúnmente padecían cáncer de piel (12).

Los HAP_P son poco solubles en agua pero son muy liposolubles lo que genera que fácilmente sean absorbidos en el tracto intestinal de mamíferos y otros organismos. La activación metabólica provoca efectos de genotoxicidad, incluyendo mutagenicidad y carcinogenicidad. Una vez que los HAP_P entran al organismo, en los mamíferos, el hígado actúa como el principal metabolizador de estos, ya que provoca que los HAP_P se vuelvan más polares y solubles en agua y de esta manera poderlos expulsar del organismo. Aun así el metabolismo de algunos HAP_P es capaz de generar enlaces con ácidos nucleicos haciéndose genotóxicos (33).

Por su carcinogenicidad y mutagenicidad, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), ha clasificado 16 tipos de HAP como "HAP prioritarios" (32), los cuales se presentan en la Tabla 2.2.

El benzo(a)pireno ha sido asociado directamente al cáncer de pulmón a través de la generación de aductos en un gen supresor de tumores (23). Además, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) ha determinado que: el benzo(a)antraceno es carcinógeno humano; el benzo(a)pireno es probable carcinógeno humano; el benzo(b)fluoranteno, el benzo(j)fluoranteno, el benzo(k)fluoranteno y el indeno(1,2,3-c,d)pireno son posibles carcinógenos humanos. Mientras que la EPA ha determinado que el benzo(a)antraceno, el benzo(a)pireno, el benzo(b)fluoranteno, el benzo(k)fluoranteno, el criseno, el dibenzo(a,h)antraceno y el indeno(1,2,3-c,d)pireno son probables carcinógenos humanos (20).

En general, al aumentar el peso molecular de los HAP también lo hace su carcinogenicidad (21), por eso los últimos compuestos de la tabla son los más carcinogénicos.

Nombre	Figura	Grado
Naftaleno		3
Acenafteno		3
Acenaftileno		3
Fluoreno		3
Fenantreno		3
Antraceno		3
Fluoranteno		3
Pireno		3

Benzo(a)antraceno		2B
Criseno		3
Benzo(b)fluoranteno		2B
Benzo(k)fluoranteno		2B
Benzo(a)pireno		1
Dibenzeno(a,h)antraceno		2A
Benzo(g,h,i)perileno		3
Indenol(1,2,3-c,d)pireno		2B

Tabla 2.2: 16HAP prioritarios según la IARC. Donde el grupo 1 es carcinógeno en humano, el grupo 2A es probable carcinógeno en humanos, el grupo 2B es posible carcinógeno en humanos, y el grupo 3 es no carcinógeno en humanos (29) (34). Imágenes generadas en *ChemSpider*.

Capítulo 3

Objetivos

3.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de investigación es determinar las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada presentes en la ciudad de Mérida, Yucatán y establecer relaciones con los contaminantes criterio (NO_X y CO).

3.2. Objetivos específicos

1. Determinar las concentraciones de los HAP_P y realizar los ciclos horarios que permitan conocer cuáles son las horas de mayor exposición a estos contaminantes.
2. Evaluar las relaciones entre los HAP_P , la temperatura, los óxidos de nitrógeno NO_X y el monóxido de carbono CO y determinar las posibles fuentes de emisión.
3. Realizar un análisis comparativo de los resultados obtenidos en Mérida contra diferentes estudios realizados en otras partes del mundo.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Sitio de muestreo

Con el fin de cuantificar la concentración de los HAP_P en la ciudad de Mérida, Yucatán se realizó una campaña de monitoreo atmosférico durante el periodo comprendido entre el 19 de octubre de 2017 y el 20 de marzo de 2018, en el Observatorio Atmosférico Mérida (MEDA) (Figura 4.1) de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA). Esta estación se encuentra en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), con coordenadas $20.9838^\circ N$, $89.6452^\circ W$ y a una elevación de 25 m.s.n.m (35). La ciudad de Mérida es el núcleo poblacional de la Zona Metropolitana de Mérida (Figura 4.2), la cual alberga otros 4 municipios: Kanasín, Umán, Conkal y Ucú. Además se encuentra a 36 km de la ciudad portuaria de Progreso (36).

El clima en el estado de Yucatán en general se divide en cálido subhúmedo para el 85.5% de su superficie y en seco y semiseco para 14.5% de la superficie, este último se ubica en la parte norte del estado (37). Pero existe una mejor clasificación de al menos 4 tipos de climas con subtipos. Los cuatro tipos, según la clasificación climática de Köppen, son: Ax(w1), Ax(w0), BS1, BS0 (Figura 4.3). Los tipos Ax corresponden a los cálidos subhúmedos con regímenes de lluvias intermedios, mientras que los BS corresponden a los semiáridos (38).

El clima en Mérida es caliente y húmedo, con una temperatura promedio de $26.61^\circ C$. La época de lluvias va desde mayo hasta enero, pero aún así pueden haber eventos de lluvia en los meses secos (febrero, marzo y abril).

La época más calurosa va de abril a agosto, registrando hasta 40°C (39), mientras que la temperatura mínima promedio es de 16°C en enero (37). Se presentan eventos de tormentas tropicales esporádicas entre los meses de agosto y octubre, y vientos de norte de septiembre a enero (39).

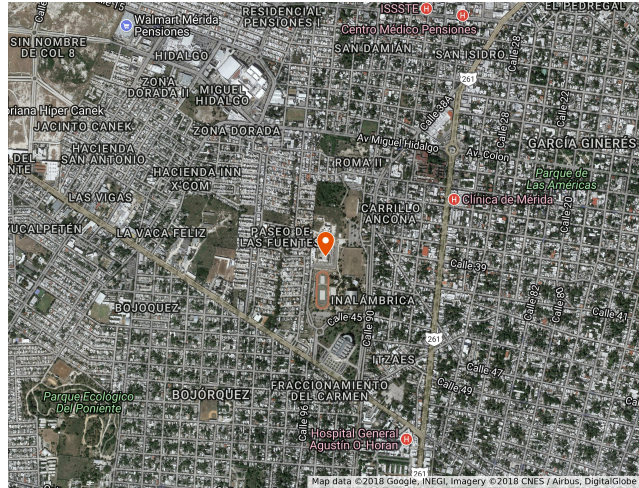


Figura 4.1: Ubicación de la Facultad de Química de la UADY en la ciudad de Mérida. Imagen tomada de *Google Earth*.

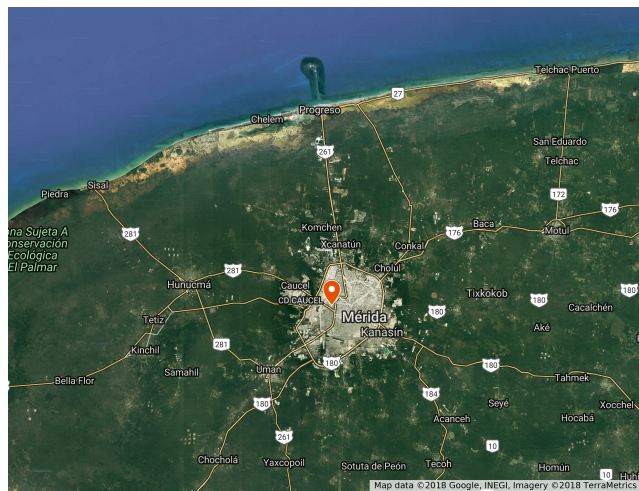


Figura 4.2: Ubicación de la Zona Metropolitana de Mérida. Imagen tomada de *Google Earth*.

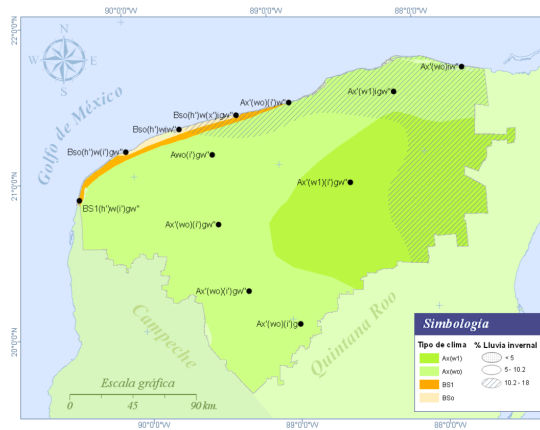


Figura 4.3: Tipos de climas en el estado de Yucatán (38).

4.2. Instrumento de medición PAS 2000

Para medir la cantidad de HAP_P en $ng\ m^{-3}$, se utilizó el sensor fotoeléctrico PAS 2000 (*Photoelectric Aerosol Sensor*) versión de escritorio de la compañía EcoChem, que es un monitor de aire en tiempo real para aerosoles carbonáceos.



Figura 4.4: Instrumento de medición PAS 2000.

4.2.1. Fenómeno físico

El PAS 2000 se basa en la ionización fotoeléctrica de partículas. El efecto fotoeléctrico es cuando un material emite electrones (partículas cargadas negativamente) debido a la incidencia de radiación sobre él. Al incidir radiación con una energía $h\nu$, donde h es la constante de proporcionalidad o constante de Planck y ν es la frecuencia, una partícula emite un electrón y al ocurrir esta emisión de un electrón la partícula original se queda cargada positivamente. Una partícula de aerosol por sí sola no puede tener fotoemisión, pero al estar recubierta con *HAP* la superficie puede sufrir una ionización fotoeléctrica fácilmente (40).

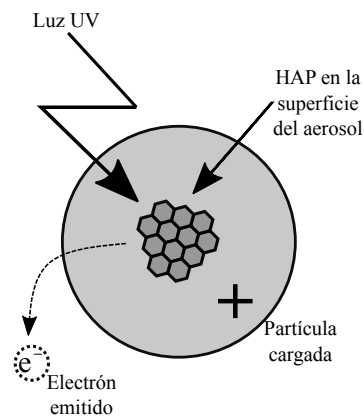


Figura 4.5: Ejemplo del efecto fotoeléctrico en el PAS 2000.

Si la energía de radiación es lo suficientemente grande, es decir mayor que la función del umbral fotoeléctrico, una partícula de aerosol ultrafina emite un electrón. Cuando se libera el electrón otra partícula cargada o una molécula de gas libre puede capturarlo. La probabilidad de recaptura es mayor para las partículas grandes, por esta razón la fotoemisión es más efectiva para las partículas pequeñas en el modo ultrafino, pues la probabilidad de volver a capturar un electrón es menor (40).

4.2.2. Principio de medición

El principio de medición consiste en una muestra de aire que se hace pasar por en medio de dos tubos de cuarzo concéntricos con un espacio de

2 mm entre ellos, los cuales contienen una fuente de radiación ultravioleta (UV). Dicha fuente consiste en kriptón con trazas de cloro el cual se encuentra llenando el espacio entre los dos tubos concéntricos. De está de forma y con tal longitud de onda (222 nm), los aerosoles carbonáceos son ionizados, sin tener efectos sobre gases y aerosoles no carbonáceos. Al ser ionizados, los aerosoles carbonaceos emiten electrones, los cuáles se remueven por medio de un campo magnético aplicado posteriormente al pasar por un pequeño tubo con una voltaje pequeño (24 Volt) donde todos los electrones son removidos con seguridad. Las partículas que quedan cargadas positivamente posteriormente son recolectadas con un filtro montado en una jaula de Faraday. La corriente eléctrica asociada a la corriente de iones es desviada a un electrómetro dónde es medida. La corriente eléctrica resultante da un señal que es proporcional a la proporción de carbón elemental y/o HAP_P (41) (40).

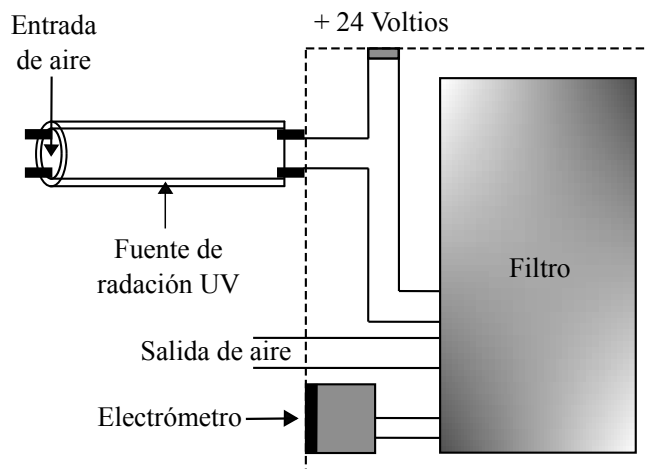


Figura 4.6: Funcionamiento del instrumento de muestreo PAS 2000.

4.3. Instrumento de medición PSAP

El fotómetro de absorción PSAP (*Particle Soot Absorption Photometer*), es un instrumento que mide en tiempo real el coeficiente de absorción de las partículas de aerosol por medio de la transmitancia óptica, de este modo los datos que proporciona son de intensidad de luz (42). Con dichos datos se puede estimar la concentración de partículas finas de hollín en la atmósfera

del sitio de muestreo.

El principio de medición con el que funciona el PSAP se trata de un diodo (LED, *Light-Emitting Diode*) que emite un rayo de luz a una longitud de onda de 565 nm . El rayo de luz incide sobre un filtro de cuarzo de 10 mm donde anteriormente se han depositado las partículas de aerosol muestreadas. Finalmente con un fotodiodo se mide la transmitancia óptica del filtro con las partículas, la cual se relaciona con el coeficiente de absorción (43).

4.4. Instrumento de medición LASAIR II

El LASAIR II 310A es un contador del número de partículas presentes en una muestra de aire, el cual registra seis tamaños de partículas (0.3 , 0.5 , 1.0 , 5.0 , 10.0 y $25.0\ \mu\text{m}$).



Figura 4.7: Instrumento de medición LASAIR II 310A.

Este instrumento funciona con el siguiente principio de medición. Se introduce una muestra de aire (28.3 Lmin^{-1}) en una cámara de análisis donde un haz de luz generado por un diodo láser incide sobre las partículas de aerosol en la muestra de aire. Al ocurrir esto las partículas dispersan la luz

4.5. INSTRUMENTO DE MEDICIÓN DE CO THERMO SCIENTIFIC 48I23

en distintas direcciones, la luz dispersada es redireccionada por espejos que enfocan la radiación para que pueda ser registrada por el fotodetector. El fotodetector transforma la radiación en pulsos eléctricos que se traducen en concentración de partículas por metro cúbico. Al final, en la señal producida, la altura de la señal indica el tamaño de las partículas y el número de pulsos indica su concentración (43) (44).

4.5. Instrumento de medición de CO Thermo Scientific 48i

El principio de medición de este instrumento se basa en la absorción de radiación infrarroja a longitudes de onda cercanas a $4.7\mu m$ del CO y nitrógeno.



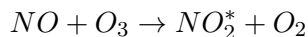
Figura 4.8: Instrumento de medición 48i de la compañía Thermo Fisher Scientific.

El equipo tiene un elemento incandescente que genera la luz infrarroja que pasa a través de una rueda que hace que esta se alterne generando pulsos. Posteriormente los pulsos pueden pasar por una celda con nitrógeno (celda de medición) o por una celda con CO (celda de referencia), lo que genera pulsos de medición y de referencia. Dentro de la cámara de reacción hay un flujo constante de aire ambiental. Cuando el haz de luz que pasa por la sección con nitrógeno, no se ve afectado en su intensidad produciendo un haz de medición, el cual en la cámara de reacción sufre una atenuación debida a la presencia de CO de la muestra, dando así una medición de este. Por otro lado, el haz que pasa por la sección con CO saturado, es completamente atenuada, sin mostrar los efectos del CO ambiental. Finalmente, el haz que

sale de la cámara de reacción llega a un detector de energía infrarroja. La energía detectada se descompone en dos señales la de CO medido y la del CO de referencia, las cuales tiene voltajes proporcionales a la intensidad de luz en el detector de los pulsos. Con está técnica conocida como Correlación de IR se determina la cantidad de CO (43) (45).

4.6. Instrumento de medición de NO_X Thermo Scientific 42i

El principio de medición de este instrumento se basa en la quimioluminiscencia, y mide la intensidad luminosa generada por las reacciones de ácido nítrico y ozono (O_3). Así se determinan las concentraciones de óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_X). La intensidad es directamente proporcional a la concentración de NO .



En la primera de las dos reacciones anteriores se observa que las moléculas de NO reaccionan con las O_3 generando una molécula de NO_2 excitada, la cual al pasar a un estado de menor energía, como se ve en la segunda reacción, libera el exceso de energía en forma de luz. Posteriormente la luz es detectada en un tubo fotomultiplicador que transforma la señal en concentraciones por medio de un microprocesador (43) (46).



Figura 4.9: Instrumento de medición 42i de la compañía Thermo Fisher Scientific.

4.7. Termohigrómetro Vaisala HMP155A

Este instrumento mide la temperatura y humedad ambiental y está diseñado para usarse en la intemperie. Tiene un tiempo de respuesta rápido (< 35 s) el cual permite detectar temperaturas muy cambiantes en un rango de -80 a $+60^{\circ}C$. Contiene un detector de temperatura de resistencia de platino.

4.8. Programa *HYSPLIT*

El modelo *HYSPLIT* (*HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), pertenece al Laboratorio de Recursos Aéreos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés). Este se utiliza para simular fenómenos atmosféricos como movimiento simple de parcelas de aire, transportes complejos, dispersión, transformaciones químicas y deposición (47).

Con la finalidad de conocer el patrón de vientos durante las semanas alrededor de las dos semanas de altas concentraciones (del 20 al 26 de noviembre y del 11 al 17 de diciembre del 2017), se realizaron las retrotrayectorias desde el día 13 hasta el 26 de noviembre y del 11 al 24 de diciembre a las 18 UTC, utilizando la versión de internet de *HYSPLIT* y los datos de NARR (*North American Regional Reanalysis*), una las bases de datos que ofrecen en el sitio.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Concentraciones de HAP_P en los meses de muestreo

En la Figura 5.1 se ilustra el comportamiento de la concentración de los HAP_P del 19 octubre de 2017 al 20 de marzo de 2018 en la ciudad de Mérida, cabe mencionar que los datos no son continuos, dado que durante el periodo del 27 de noviembre al 10 de diciembre, así como entre el 29 de enero y el 4 de febrero el instrumento de medición presentó fallas, por lo cual no se incluyeron dentro del trabajo. Las concentraciones máximas se presentaron durante los meses de noviembre y diciembre, con un pico máximo en la noche del 24 de noviembre donde se registró una concentración de 245.09 ng m^{-3} . Además, se registraron dos días por la noche, 11 y 13 de diciembre, con concentraciones de 195.99 y 207.19 ng m^{-3} , respectivamente, y dos días por la tarde 17 y 22 de noviembre, con concentraciones de 196.65 y 198.87 ng m^{-3} , los cuales serán analizados por separado más adelante. Otro de los meses en los cuales se registraron concentraciones altas fue a mediados de enero, en donde las concentraciones llegaron a los 170.12 ng m^{-3} , mientras que durante los meses de febrero y marzo se encontraron las concentraciones más bajas con valores entre 7.34 y 50.56 ng m^{-3} .

Estas observaciones de máximos y mínimos de las concentraciones se asocian principalmente con los cambios de la temperatura, ya que en numerosos estudios se ha visto que existe una dependencia inversa entre la concentración de HAP_P y la temperatura (48) (49). Con la finalidad de corroborar esta afirmación, se realizó un análisis de las temperaturas del sitio del muestreo, encontrándose que desde octubre hasta mediados de enero la

temperatura casi nunca supera los $30^{\circ}C$, pero a principios de febrero la temperatura comienza a superar los $30^{\circ}C$, lo cual coincide con los resultados presentados en la Figura 5.1, en donde la concentración de HAP_P disminuye por el efecto de evaporación (49).

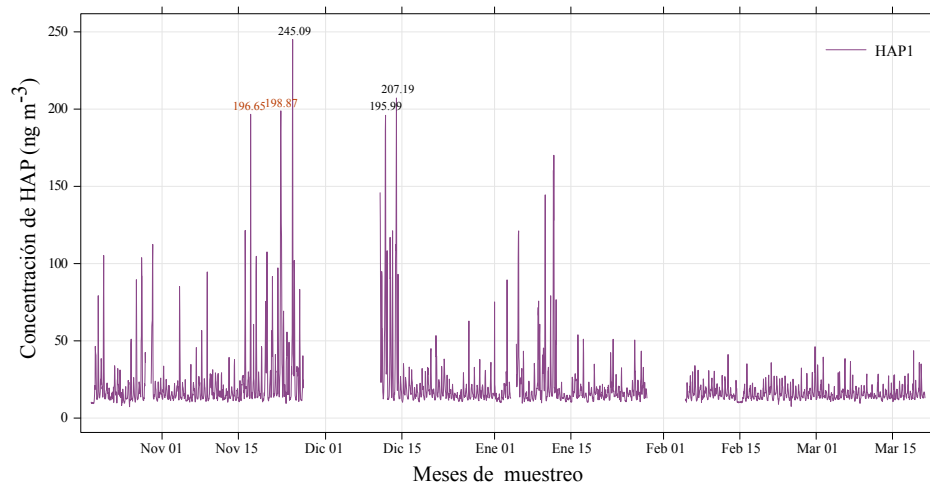


Figura 5.1: Concentraciones de HAP_P registradas durante el muestreo.

En la Figura 5.2 se observa en color violeta el ciclo diario promedio de HAP_P ($HAP1$) de todos los días del muestreo, y en color azul el ciclo diario promedio de los HAP_P en el cual se omitieron los datos correspondientes a las semanas del 20 al 26 de noviembre y del 11 al 17 de diciembre de 2017 debido a las altas concentraciones presentadas que afectaban significativamente el ciclo promedio diario, a esta segunda curva se le denominó $HAP2$. Encontrándose que las concentraciones fueron más bajas para el ciclo sin las semanas con los valores atípicos ($HAP2$). Sin embargo, los dos presentan el mismo comportamiento bimodal con un primer pico en las horas de la mañana entre las 7 y las 8 h, y uno en las horas de la tarde entre las 19 y 20 h, los cuales están asociados principalmente a la quema de combustibles fósiles relacionados con el tráfico vehicular.

En la curva de $HAP2$ se aprecia que en las primeras horas de la mañana (antes de las 5 h) la concentración oscila entre 9 y 15 ng m^{-3} , pero cuando comienza el tráfico vehicular esta concentración se dispara hasta alcanzar los 37 ng m^{-3} a las 8 h, posteriormente ocurre una disminución la cual se

5.1. CONCENTRACIONES DE HAP_P EN LOS MESES DE MUESTREO 29

asocia con una elevación de la capa límite y una disminución en el tráfico vehicular, finalmente en las horas de la tarde se aprecia otro aumento el cual alcanza valores de 23 ng m^{-3} , y que igualmente se debe al tráfico vehicular cerca de la 20 h . Para confirmar esta afirmaciones más adelante se realizarán correlaciones entre los $HAP2$ y los NO_X , el CO y la temperatura.

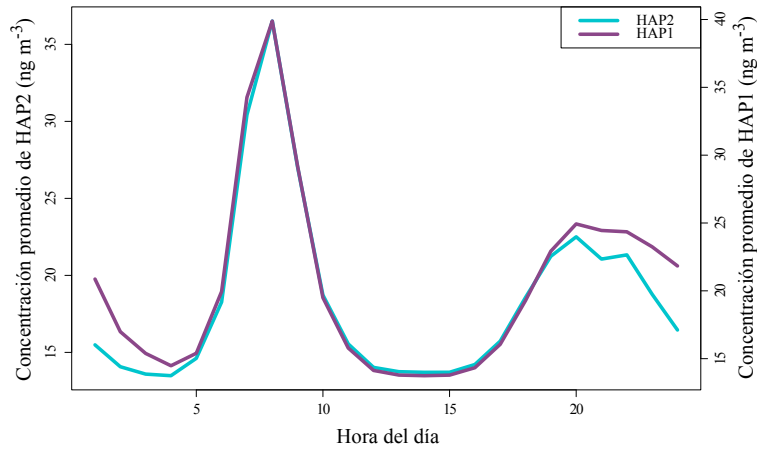


Figura 5.2: Ciclos horarios promedio de los datos de $HAP1$ y de los mismos datos de $HAP1$ sin los datos de las semanas de anomalías ($HAP2$).

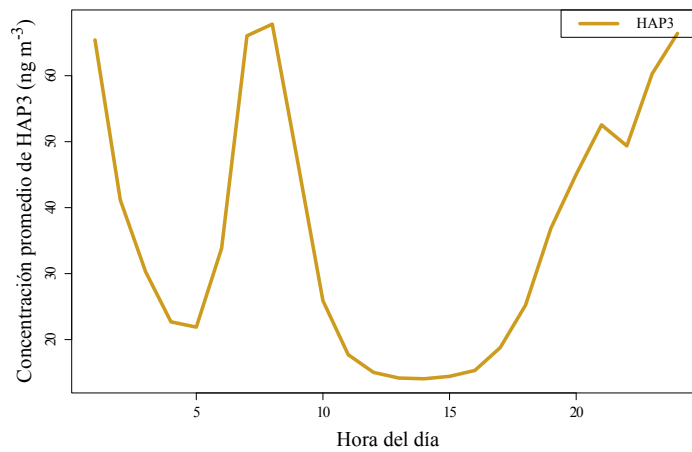


Figura 5.3: Ciclo horario promedio de las dos semanas de altas concentraciones $HAP3$.

En la Figura 5.3 se observa el ciclo promedio horario de los HAP_P perteneciente exclusivamente a las dos semanas con altas concentraciones y valores atípicos (HAP_3), que van del 20 al 26 de noviembre y del 11 al 17 de diciembre de 2017. Este ciclo es distinto al presentado al de la Figura 5.2, dado que presenta mayores concentraciones y el pico de la noche es más grande que el de la mañana. Se observa que el valor máximo en el pico de la mañana llega aproximadamente a los 80 ng m^{-3} a las 8 h , contrario al ciclo de HAP_2 que se muestra en la Figura 5.2, donde el pico de la mañana no excede los 37 ng m^{-3} . Además, presenta un pico a las 24 h que alcanza valores superiores a 100 ng m^{-3} (80 ng m^{-3} en promedio), a diferencia del ciclo de HAP_2 donde la concentración promedio apenas llega a los 23 ng m^{-3} . Dicha diferencia entre concentraciones sugiere la ocurrencia de algún proceso extraordinario durante el periodo, tal como quema de biomasa, carbón, leña o basura, por lo que se realizaron retrotrayectorias con el programa *HYSPLIT* con la finalidad de observar un patrón de vientos o las direcciones de las posibles fuentes en los días con mayores concentraciones.

Con el *HYSPLIT* se encontró, que en general, los vientos que llegaron al sitio de muestreo del 13 al 16 de noviembre provenían del norte y del este, mientras que los del 22 de noviembre del oeste, y para los días entre el 11 y el 24 de diciembre, los vientos inicialmente provenían del norte los primeros dos días y luego se desplazaron hasta llegar principalmente del sureste el resto de días (ver Apéndice A).

Posteriormente, se realizaron las retrotrayectorias para los días con mayores concentraciones dentro de los datos atípicos, es decir, los días 24 de noviembre (Figura 5.4), 11 de diciembre (Figura 5.5) y del 13 de diciembre (Figura 5.6). Se identificó que los vientos siempre presentaban el mismo comportamiento que los días anteriores y subsecuentes, es decir, no provenían de lugares diferentes, lo que sugiere que las altas concentraciones provienen de fuentes locales como la quema de basura, biomasa, leña y/o carbón, por lo cual posteriormente se analizaran las partículas frescas y envejecidas y se determinara con mayor precisión su origen.

En la Figura 5.7 se muestra el ciclo horario promedio de todos los días correspondientes a las semanas del 20 al 26 de noviembre y del 11 al 17 de diciembre de 2017 (HAP_3). Es claro que los días más altos son los miércoles y viernes, presentando concentraciones cercanas a los 200 ng m^{-3} el día miércoles y superiores el día viernes, ambos en las horas de la noche. Se cree que estos casos se debieron a la quema de basura, pues diversas fuentes

5.1. CONCENTRACIONES DE HAP_P EN LOS MESES DE MUESTREO31

periodísticas (50) (51) (52) señalan que la quema de basura es una práctica que se lleva a cabo en el estado de Yucatán de forma común.

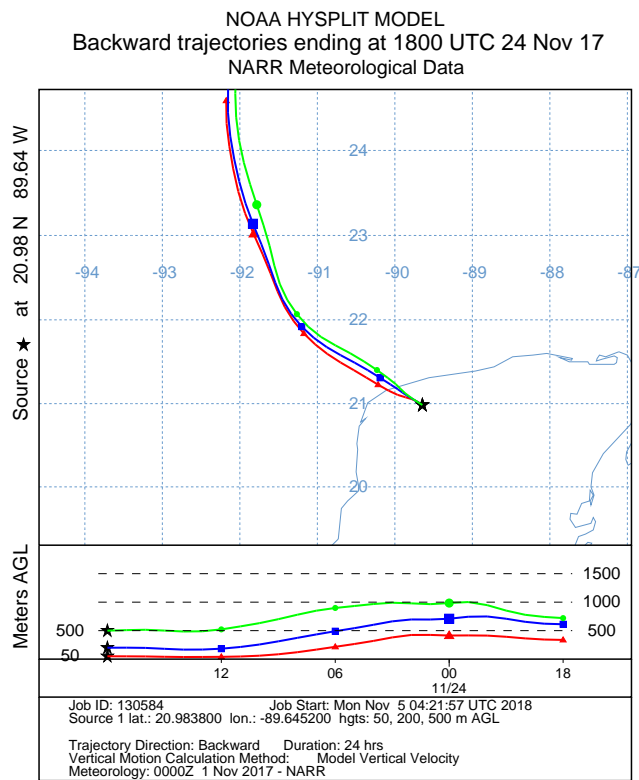


Figura 5.4: Retrotrayectoria a 24 h a las 18 UTC en las coordenadas de la UADY el día 24 de noviembre de 2017.

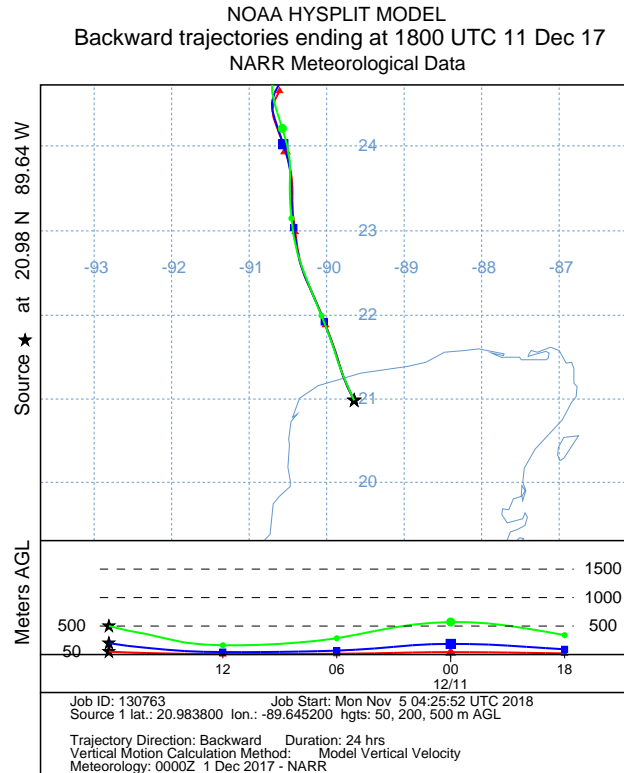


Figura 5.5: Retrotrayectoria a 24 h a las 18 UTC en las coordenadas de la UADY el día 11 de diciembre de 2017.

5.1. CONCENTRACIONES DE HAP_p EN LOS MESES DE MUESTREO33

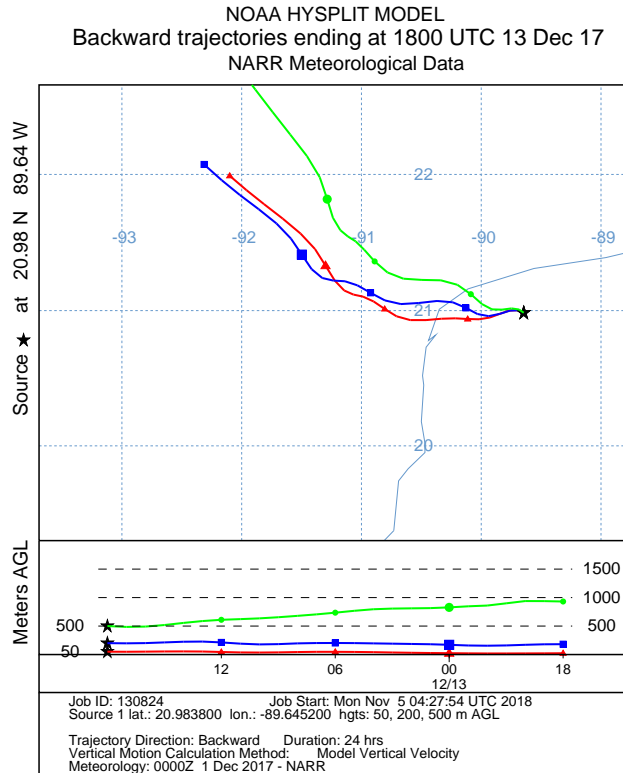


Figura 5.6: Retrotrayectoria a 24 h a las 18 UTC en las coordenadas de la UADY el día 13 de diciembre de 2017.

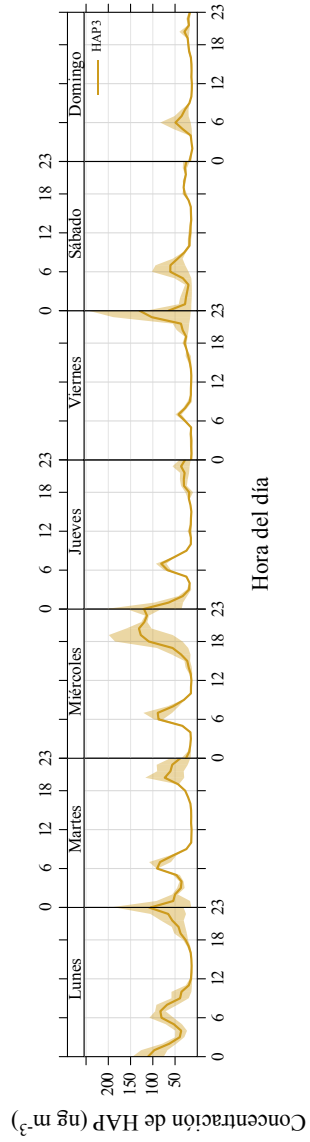


Figura 5.7: Ciclo horario promedio por días de la semana, de lunes a domingo, correspondientes a las dos semanas de altas concentraciones.

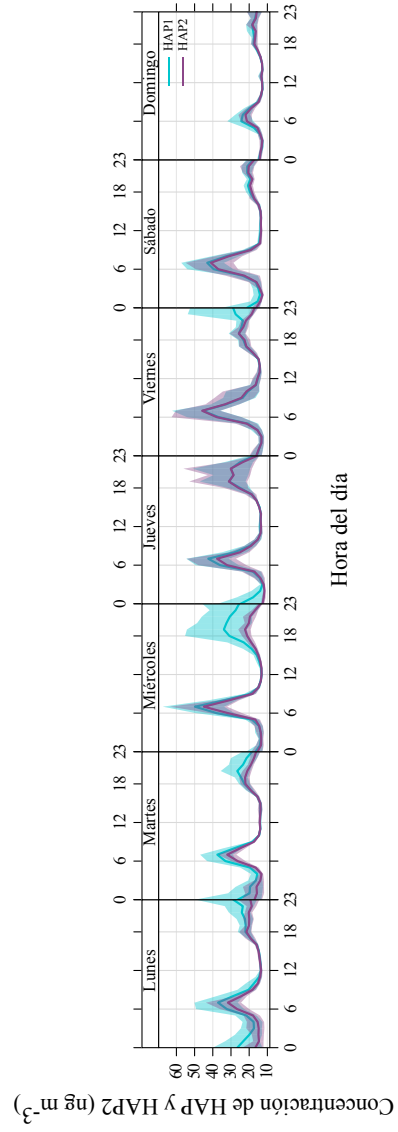


Figura 5.8: Ciclos horarios promedio por días de la semana, de lunes a domingo, correspondientes a HAP1 y a HAP2.

5.1. CONCENTRACIONES DE HAP_P EN LOS MESES DE MUESTREO35

Con la finalidad de comparar el comportamiento promedio semanal de las semanas atípicas contra las semanas normales, se realizó el ciclo de todos los días de la semana tanto para $HAP1$ y $HAP2$. En la Figura 5.8 se puede observar que los datos eliminados de las dos semanas afectaban fuertemente el comportamiento de los días miércoles y viernes por la tarde-noche. Mientras que el comportamiento por las mañanas sigue siendo muy parecido y alto a pesar de la eliminación de dichos datos. Por dichas razones, se eliminaron los datos de esas dos semanas. Lo que indica que las concentraciones en general se deben al tráfico vehicular y sólo en ciertos días se ve alterada por eventos como los de quema de basura y/o biomasa.

Adicionalmente, se puede mencionar que se observa una fuerte influencia del flujo vehicular ya que de lunes a sábado las concentraciones están en el mismo rango de valores y durante el domingo la concentración de HAP_P disminuye drásticamente, siendo este día el que presenta las menores concentraciones de toda la semana.

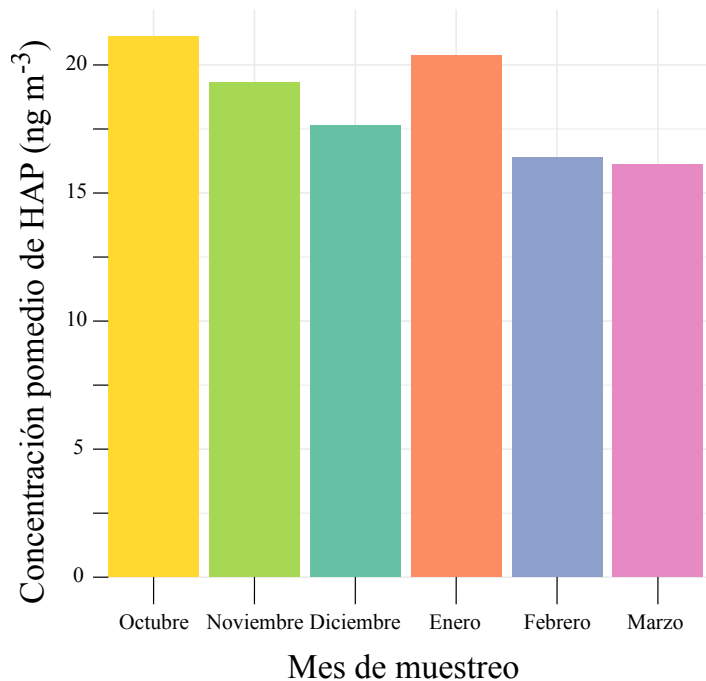


Figura 5.9: Concentraciones promedio mensuales para cada mes de muestreo.

En la Figura 5.9 se muestran los promedios mensuales de $HAP2$, en

donde los valores mayores corresponden a los meses de octubre, enero y noviembre con concentraciones de 21.12 ng m^{-3} , 20.37 ng m^{-3} y 19.32 ng m^{-3} , respectivamente, y los menores promedios corresponden a marzo, febrero y diciembre con 16.11 ng m^{-3} , 16.39 ng m^{-3} y 17.64 ng m^{-3} , respectivamente.

Adicionalmente, se observó que los meses con mayores temperaturas presentan los valores promedio más bajos de HAP_P , y los de temperaturas más frías los valores más altos, lo cual coincide con lo analizado en la Figura 5.1. Cabe mencionar que el mes de diciembre tuvo una concentración promedio menor a los dos meses a su alrededor y esto puede ser producto de la falta de datos de ese mes, además de que se eliminaron los datos correspondientes al periodo del 11 al 17 de diciembre.

El promedio general de HAP en los seis meses de muestreo fue de 18.49 ng m^{-3} . En el trabajo de Padilla (2014) (53), se reportan las concentraciones recabadas para diferentes lugares del mundo (Tabla 5.1).

Ciudad	Concentración (ng m^{-3})	Método
Chipilo (México)	4.9	PAS
Boston (EUA)	29	PAS
California (EUA)	150	PAS
Carolina del Norte (EUA)	128	PAS
Linz (Austria)	14.68	PAS
Quito (Ecuador)	220	PAS
Ciudad de México	26.9	PAS
Ciudad de México	910	CG/EM
Tabasco (México)	92.2	CG
Cuernavaca (México)	24	CG/EM
Nueva York (EUA)	17	CF/CD/DL
París (Francia)	659	CF/CD/DL
Pekín (China)	208	CF/CD/DL
Zúrich (Suiza)	255	CF/CD/DL
Tokio (Japón)	926	CF/CD/DL

Tabla 5.1: Concentraciones promedio de HAP en distintas ciudades del mundo. Donde CG/EM es cromatografía de gases y espectroscopia de masas y, CF/CD/DL es carga fotoeléctrica, carga por difusión y dispersión de luz.

A partir de la Tabla 5.1, se encontró que las concentraciones promedio

5.2. RELACIÓN DE HAP CON TEMPERATURA Y CONTAMINANTES CRITERIO37

registradas en Mérida (18.49 ng m^{-3}) fueron similares a las reportadas para Linz y Boston, en donde se usó el mismo instrumento, no obstante, al compararlas con Carolina del Norte, California, Pekín, Zúrich, Quito, París, Ciudad de México y Tokio las concentraciones del presente trabajo fueron menores. Sin embargo, es importante mencionar que algunos de los estudios utilizaron diferentes técnicas de cuantificación.

Por otro lado, al comparar los resultados del presente proyecto con otros estudios realizados en diferentes lugares en México como el trabajo de Rodríguez et al., (2008) (54) realizado en dos regiones del estado de Tabasco se encontró mediante CG, que la cantidad de HAP_P en la componente particulada fue de 92.24 ng m^{-3} durante noviembre del 2007 a enero del 2008 y el estudio de Saldarriaga et al., (2015) (55) en dos lugares en la ciudad de Cuernavaca, Morelos, permitió determinar la cantidad de HAP_P , mediante CG/EM, en las $PM_{2.5}$, encontrándose que la concentración promedio fue de 24.0 ng m^{-3} , se puede apreciar que las concentraciones del presente trabajo no son tan altas. Lo cual podría indicar que la concentración de HAP en Mérida no presenta un riesgo tan alto, comparado con lo reportado en la literatura científica. Sin embargo, lo más adecuado para determinar si existe un riesgo para la salud sería comparar el valor promedio con una norma oficial (NOM), no obstante en la actualidad no existe alguna NOM que determine cuales son los valores permisibles de HAP en el aire.

5.2. Relación de HAP con temperatura y contaminantes criterio

Con la finalidad de comprobar la relación que existe entre la concentración de HAP_P y el flujo vehicular, se realizó un análisis de correlación con la concentración de CO y óxidos nitrógeno NO_X , así como con la temperatura.

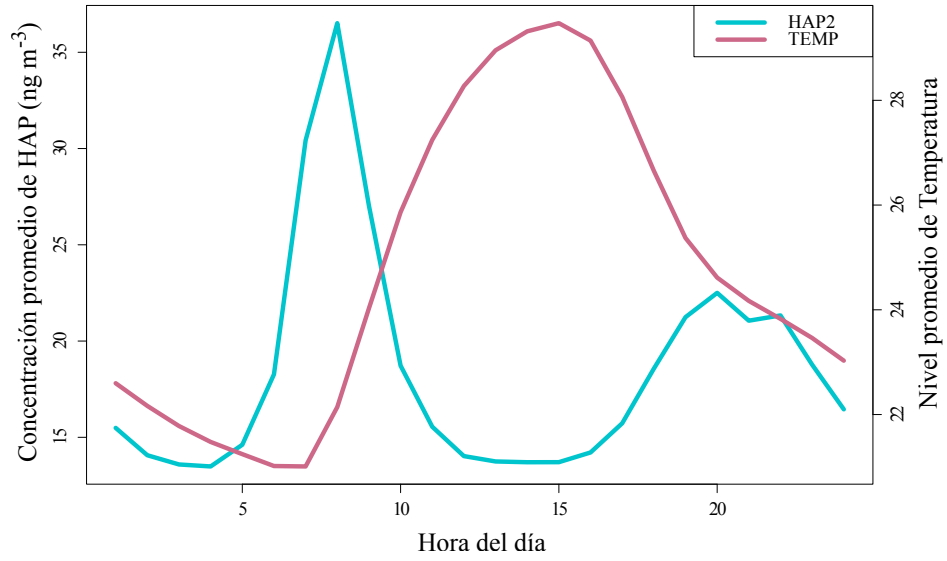


Figura 5.10: Ciclos horarios promedio de *HAP* y Temperatura.

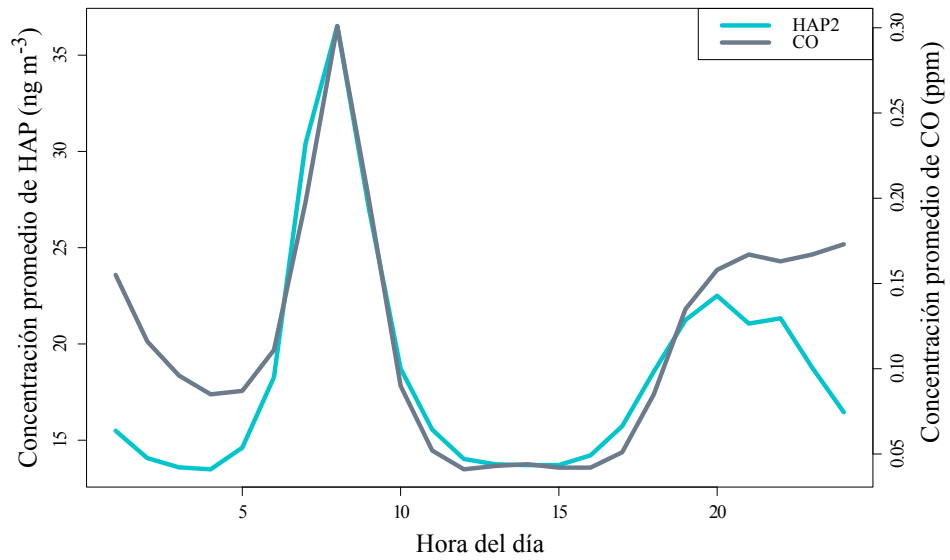


Figura 5.11: Ciclos horarios promedio de *HAP2* de *CO*.

5.2. RELACIÓN DE HAP CON TEMPERATURA Y CONTAMINANTES CRITERIO39

En la Figura 5.10 se muestra el perfil diario promedio de HAP_2 junto con el perfil diario promedio de temperatura. En general, se ve que hay mayores emisiones o número de fuentes en la mañana que en la tarde y que los HAP_2 y la temperatura tiene comportamiento similares entre las 20 y 5 h. Además se observa que en las horas de la mañana mientras la temperatura se mantiene baja (hasta las 7 h), hay un pico (a las 8 h) debido a la quema de combustibles atribuido al tráfico vehicular que aumenta, pero una vez se incrementa la temperatura y adicionalmente se eleva la capa limite, la concentración de HAP_P decrece de manera importante y se mantienen así hasta que en las horas de la tarde (cerca de las 16 h) comienza el descenso de la temperatura y un nuevo tráfico vehicular, provocando un incremento en la concentración de los HAP_P .

En la Figura 5.11 se muestra el ciclo promedio horario de los HAP_2 y el CO ($r = 0.634$), observándose el mismo tipo de comportamiento horario, con dos picos, uno en las horas de la mañana (a las 8 h) y otro más pequeño en las horas de la noche (a las 20 h). Dado lo anterior, y teniendo en cuenta que el CO se emite principalmente debido a la combustión incompleta de combustibles fósiles, se comprueba que ambos contaminantes tienen una fuentes de emisión en común.

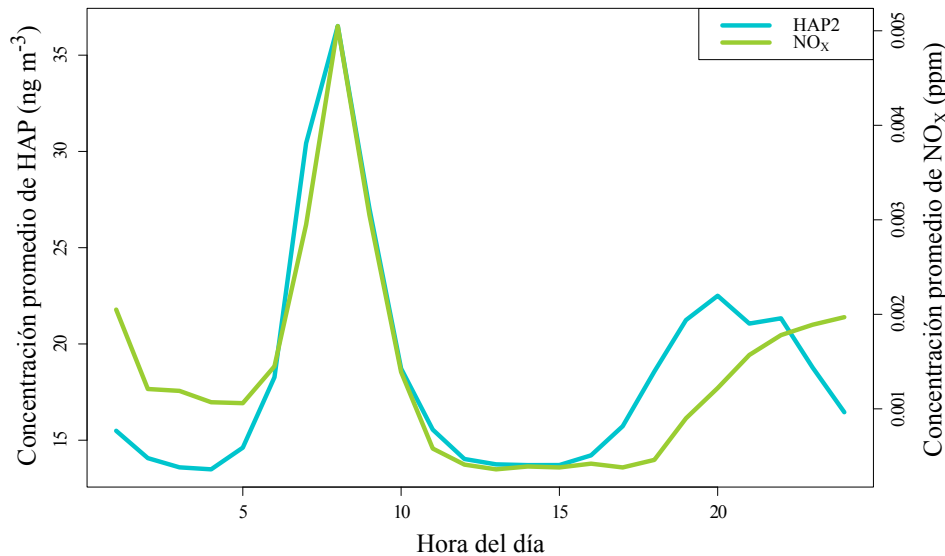


Figura 5.12: Ciclos horarios promedio de HAP_2 y NO_X .

En la Figura 5.12 se muestra el perfil promedio horario de los HAP_2 y de los NO_X ($r = 0.568$), los cuales presentaron un comportamiento similar con máximos en las horas de la mañana (a las 8 h) y de la noche (a las 20 h) relacionados al tráfico vehicular. Lo anterior sugiere que ambos contaminantes tienen el mismo origen o fuente emisora, como lo es la quema de combustibles fósiles debida a automóviles (56).

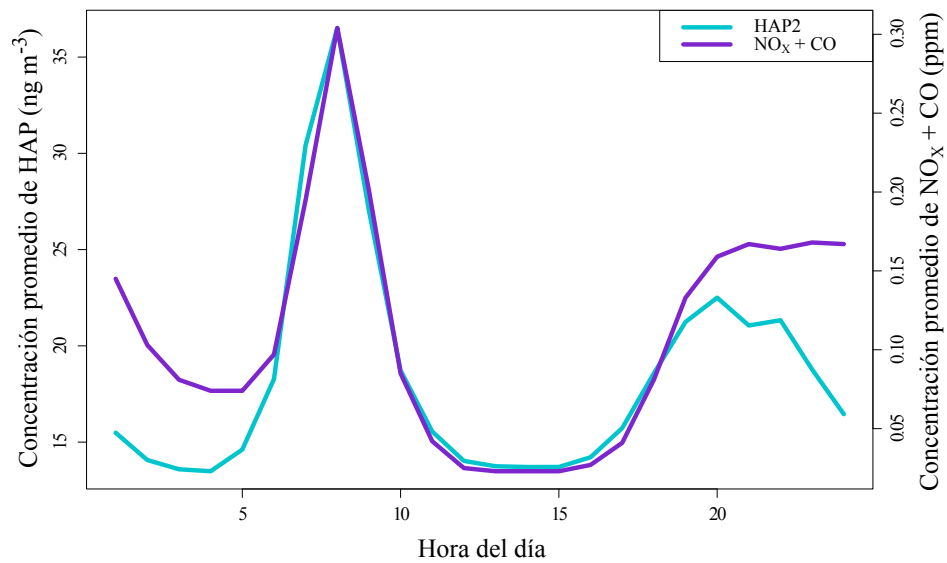


Figura 5.13: Ciclos horarios promedio de HAP_2 y de los $NO_X + CO$.

Los perfiles anteriores de CO y NO_X , confirman que la mayor parte de las emisiones de HAP_P se debe a fuentes antropogénicas. Por esto, en la Figura 5.13 se muestra el ciclo horario promedio de los HAP_2 así como de las concentraciones de $NO_X + CO$ ($r = 0.648$), esto para ver que a partir de la suma de los valores de ambos contaminantes se puede hacer una estimación más certera de los niveles de HAP_P que observando los valores solos de CO o de NO_X . Esto permitiría en el futuro tener una idea clara de los niveles de HAP_P en Mérida sin utilizar el instrumento para su medición.

5.3. Relación con otras mediciones de las partículas

Finalmente los datos de la concentración de HAP_P se compararon con los datos obtenidos de absorción de partículas (PSAP).

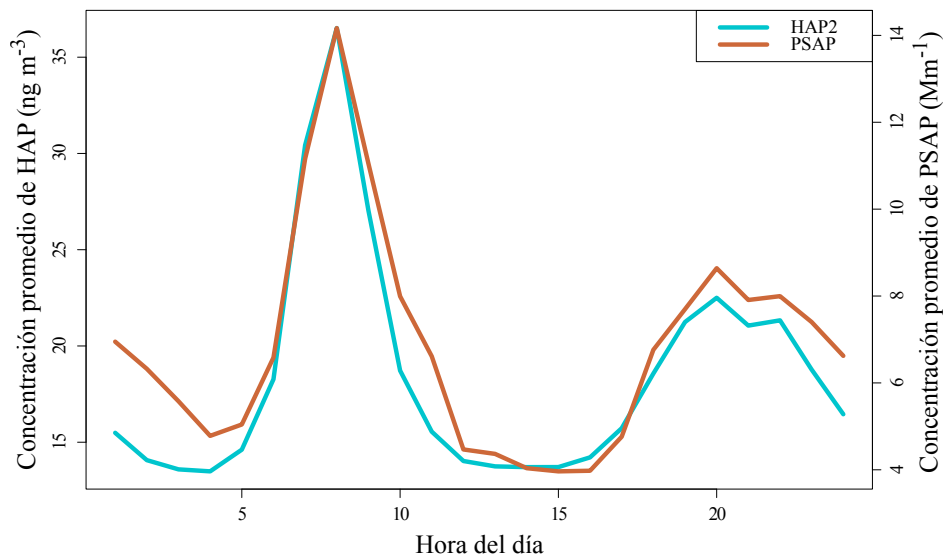


Figura 5.14: Ciclos horarios promedio de HAP_2 y de absorción de partículas.

En la Figura 5.14 se observan los ciclos promedios correspondientes a los HAP_2 y al coeficiente de absorción, notándose que estos presentan el mismo comportamiento (máximos en la mañana a las 8 h y en la noche a las 20 h) y esto se debe principalmente a que las partículas que absorben más eficazmente la luz son las de carbono negro, que es un subproducto de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Esta similitud entre ciclos está en concordancia con los resultados obtenidos en la correlación entre los contaminantes criterio y los HAP_P .

Adicionalmente, con la finalidad de corroborar si los días atípicos de altas concentraciones en las tarde-noches del 22 de noviembre, 11 de diciembre y 13 de diciembre correspondían a procesos o fuentes locales, se decidió realizar una correlación con las partículas PM_1 y PM_5 .

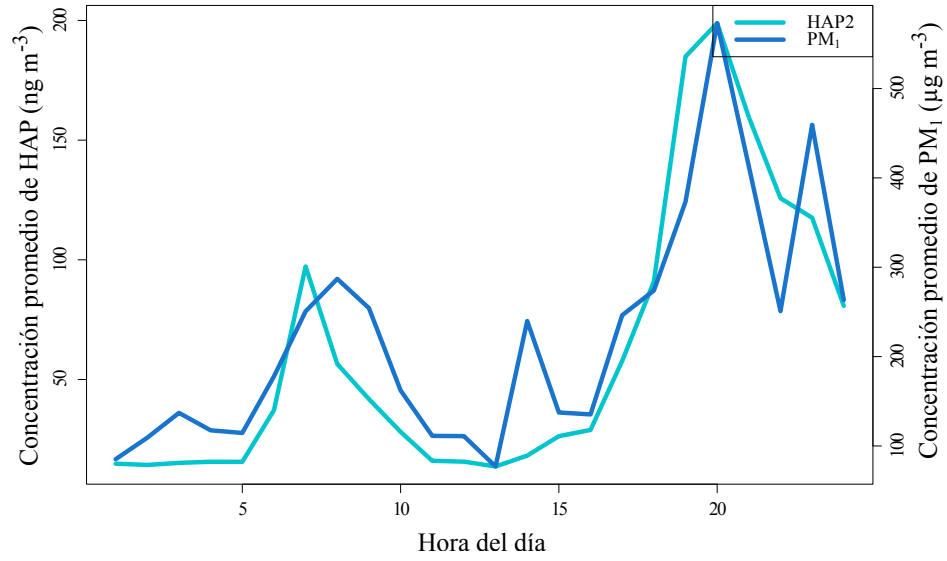


Figura 5.15: Ciclos horarios promedio de *HAP2* y *PM₁* del 22 de noviembre.

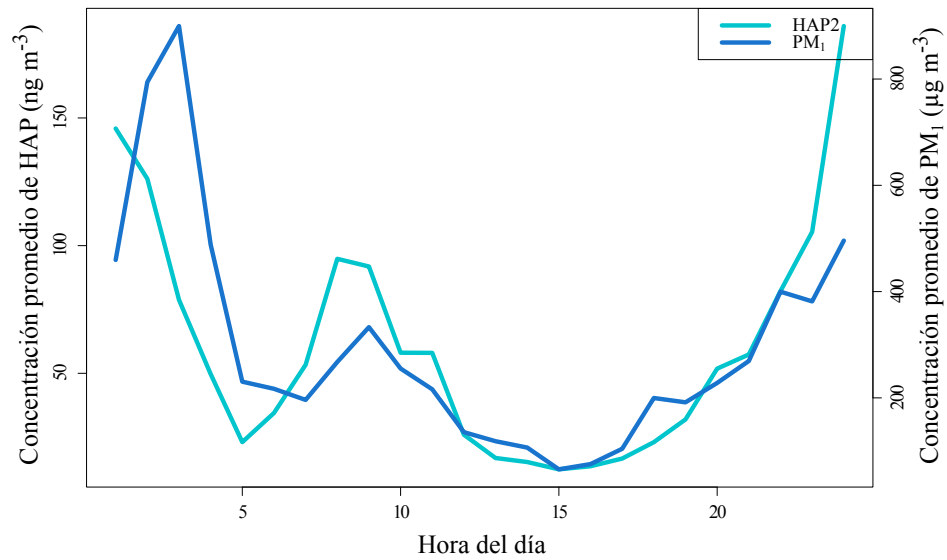


Figura 5.16: Ciclos horarios promedio de *HAP2* y *PM₁* del 11 de diciembre.

5.3. RELACIÓN CON OTRAS MEDICIONES DE LAS PARTÍCULAS 43

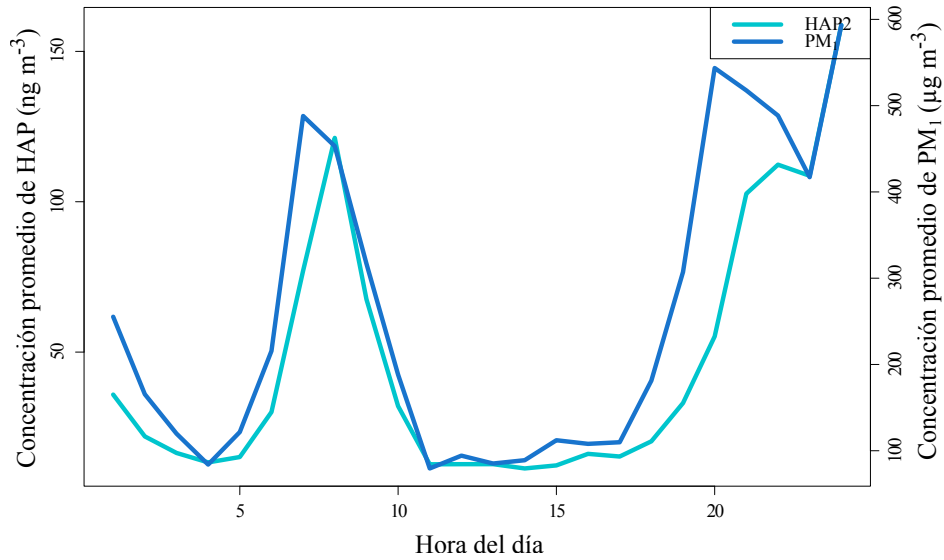


Figura 5.17: Ciclos horarios promedio de *HAP2* y *PM₁* del 13 de diciembre.

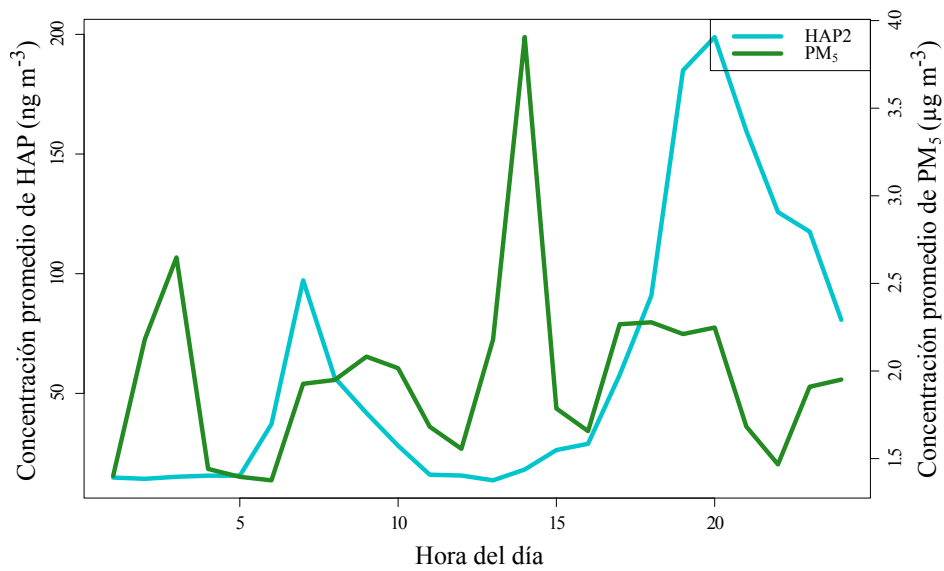


Figura 5.18: Ciclos horarios promedio de *HAP2* y *PM₅* del 22 de noviembre.

Las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17, muestran que existe una alta relación entre los máximos atípicos y las PM_1 , lo cual indica que estas partículas fueron emitidas recientemente cerca del sitio del muestreo (partículas frescas) sugiriendo que las HAP_P son emitidas de una fuente local, pues se ha visto que las PM_1 son predominantes en las plumas de quema de biomasa frescas (57). Mientras que en la Figura 5.18 se observa que no hay correlación entre las PM_5 y los HAP_2 , por lo tanto se confirma que estas partículas que provocaron grandes picos de concentraciones no provienen de fuentes lejanas.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se realizó una cuantificación en términos de ngm^{-3} de los HAP_P presentes en la atmósfera de Mérida, Yucatán durante el periodo comprendido entre los meses de octubre del 2017 y marzo del 2018. A partir del cual se llegó a las conclusiones presentadas a continuación.

La concentración promedio de todo el periodo de muestreo fue de $18.49 ngm^{-3}$, mientras que el mínimo fue de $7.34 ngm^{-3}$ y el máximo de $196.66 ngm^{-3}$. Estos resultados no toman en cuenta los datos atípicos de las semanas de altas concentraciones y picos por la tarde-noche.

Dichas concentraciones fueron comparadas con otras ciudades de México y el mundo, todas estas varían debido a que los distintos métodos de medición producen diferencias de concentraciones y a que las mediciones no fueron realizadas en los mismos tiempos. Aún así se son equiparables a las de Boston y Linz.

La población se encuentra mayormente expuesta a estos contaminantes en las horas de la mañana entre las 7 y 8 h y, por la tarde-noche al rededor de las 19 y 20 h.

Se encontró que los HAP_P y los contaminantes criterio (NO_X y CO) tiene comportamientos muy semejantes, lo cual confirma que la principal fuente emisora de HAP_P es la quema de combustibles fósiles originada por el flujo vehicular. Además esto es importante pues la similitud de comportamientos permitiría generar una estimación de la cantidad de HAP_P en un momento dado.

Se observó una relación inversa entre los HAP_P y la temperatura, es decir, cuando la temperatura se incrementa la concentración de HAP_P disminuye. Esto es atribuible a que dichos compuestos se volatilizan y conforme avanza el día la capa de mezcla se incrementa. Además la radiación solar provoca reacciones fotoquímicas que pueden formar vapores orgánicos menos volátiles los cuales se pueden condensar en las partículas sobreponiéndose sobre los HAP_P impidiendo que el PAS 2000 los detecte.

Los datos de las semanas atípicas en las cuales se encontraron concentraciones más altas de lo normal, así como altas concentraciones en las horas de la tarde-noche, fueron comparados con las concentraciones de las PM_1 y PM_5 . Con lo que se determinó una mayor relación con las PM_1 . Esto indica que las altas concentraciones se pueden deber a procesos de quema de biomasa y basura locales, ya que se ha observado que las PM_1 predominan en las plumas frescas de quema de biomasa.

Capítulo 7

Recomendaciones

Como perspectivas del trabajo se recomienda realizar un estudio más amplio que abarque todo el año, ya que esto permitiría realizar un análisis más profundo en el que se podrían identificar los patrones de emisión de los HAP_P en las diferentes temporadas climáticas.

También sería adecuado realizar un muestreo en filtros con la finalidad de complementar la información a través de la identificación de los diferentes HAP_P presentes en la atmósfera, lo que a su vez ayudaría a conocer más sobre las posibles fuentes de emisión. Asimismo sería recomendable realizar un inventario de eventos de quema de basura y biomasa en Mérida, así como sus alrededores, pues con esto se podrían atribuir de forma correcta las altas concentraciones de HAP_P a sus posibles fuentes.

Finalmente, se esperaría que con la información proporcionada en este trabajo, los tomadores de decisiones y quienes elaboran las normas y regulaciones en materia ambiental en México, crearan normas para la protección de la salud pública referentes a este tipo de compuestos (HAP_P) ya que al ser carcinogénicos y mutagénicos representan una gran amenaza a la salud.

Capítulo 8

Bibliografía

- [1] WHO. *WHO air quality guidelines for Europe*, chapter 5.9 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). WHO Regional Office for Europe, 2000.
- [2] Jana C. Dunbar, Chen-I. Lin, Isaura Vergucht, Jeffery Wong, and John L. Durant. Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring. *The Science of the Total Environment*, 279(1-3):1–19, 2001.
- [3] Manolis Tsapakis and Euripides G. Stephanou. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: Study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133(1):147–156, 2005.
- [4] Huizhong Shen, Ye Huang, Rong Wang, Dan Zhu, Wei Li, Guofeng Shen, Bin Wang, Yanyan Zhang, Yuanchen Chen, Yan Lu, Han Chen, Tongchao Li, Kang Sun, Bengang Li, Wenxin Liu, Junfeng Liu, and Shu Tao. On particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (ppah) and links to gaseous emissions in mexico city. *Environmental Science & Technology*, 47:6415–6424, 2013.
- [5] Wei Li, Chen Wang, Hongqijie Wang, Jiwei Chen, Huizhong Shen, Guofeng Shen, Ye Huang, Rong Wang, Bin Wang, Yanyan Zhang, Han Chen, Yuanchen Chen, Shu Su, Nan Lin, Jianhui Tang, Qingbo Li, Xilong Wang, Junfeng Liu, and Shu Tao. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban areas of northern china. *Environmental Pollution*, 192:83–89, 2014.

- [6] Secretaría de Gobernación. Diario Oficial de la Nación norma oficial mexicana nom-138-semarnat/ssa1-2012, límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5313544&fecha=10/09/2013, 2016.
- [7] INEGI. México en cifras: Yucatán. <https://www.inegi.org.mx/app/areasgeograficas/?ag=31>, 2018.
- [8] INEGI. Anuario estadístico y geográfico de yucatán 2017. Avenida Héroes de Nacozari Sur 2301, Fraccionamiento Jardines del Parque, 20276 Aguascalientes, Aguascalientes, 2017.
- [9] SSY. Principales causas de egresos hospitalarios. Technical report, Secretaría de Salud del Estado de Yucatán, 1 2018.
- [10] SSY. Principales causas de mortalidad hospitalaria. Technical report, Secretaria de Salud del Estado de Yucatán, 1 2018.
- [11] John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2 edition, 2006.
- [12] WHO. Air pollution ambient air pollution: Pollutants. <http://www.who.int/airpollution/ambient/pollutants/en/>, 2018.
- [13] Health Effects Institute. State of global air 2018: A special report. Technical report, Boston, MA: Health Effects Institute, 2018.
- [14] Ulrich Poschl. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46):7520–7540, 2005.
- [15] Daniel J. Jacob. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, New Jersey, 1 1999.
- [16] Adam Voiland and NASA. Earth Observatory aerosols: Tiny particles, big impact. <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols>, 2010.
- [17] Peter V. Hobbs. *Introduction to Atmospheric Chemistry. A Companion Text to Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences*. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2000.

- [18] Brian Robert Graskow, DB Kittelson, IS Abdul-Khalek, MR Ahmadi, and JE Morris. Characterization of exhaust particulate emissions from a spark ignition engine. Technical report, SAE Technical Paper, 1998.
- [19] Birgit Wehner, Wolfram Birmili, Thomas Gnauk, and Alfred Wiedensohler. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment*, 36(13):2215–2223, 2002.
- [20] ATSDR. Resúmenes de Salud Pública hidrocarburos aromáticos policíclicos (hap). https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.html, 2016.
- [21] Kassandra Trejo. Variabilidad espacial de hidrocarburos aromáticos policíclicos, nitroderivados y ftalatos en $pm_{2.5}$ del Área metropolitana del valle de México durante la temporada de secas frías. Master’s thesis, UNAM, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2018.
- [22] Linsey C. Marr, Thomas W. Kirchstetter, Robert A. Harley, Antonio H. Miguel, Susanne V. Hering, and S. Katharine Hammond. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science and Technology*, 33(18):3091–3099, 1999.
- [23] Linsey C. Marr, K. Dzepina, J. L. Jimenez, F. Reisen, H. L. Bethel, J. Arey, J. S. Gaffney, N. A. Marley, L. T. Molina, and M. J. Molina. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(6):1733–1745, 2006.
- [24] R. E. Laflamme and Ronald A. Hites. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(3):289–303, 1978.
- [25] Manolis Tsapakis and Euripides G. Stephanou. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the eastern mediterranean. *Environmental Science & Technology*, 39(17):147–156, 2005.
- [26] Yingjun Chen, Guoying Sheng, Xinhui Bi, Yanli Feng, Bixian Mai, and Jiamo Fu. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic

- aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in china. *Environmental Science & Technology*, 39(6):1861–1867, 2005.
- [27] Roger Atkinson and Janet Arey. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102(SUPPL. 4):117–126, 1994.
- [28] Krystyna Sogri. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5:169–195, 2007.
- [29] Yadira M. Martínez. Variación estacional de hidrocarburos aromáticos policíclicos: Mediciones de baja vs. alta resolución temporal. Master's thesis, UNAM, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2018.
- [30] K. Krumal, P. Mikuska, and Vecera Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in pm1 aerosols in urban areas. *Atmospheric Environment*, 67:27–37, 2013.
- [31] Hussein I Abdel-Shafy and Mona SM Mansour. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1):107–123, 2016.
- [32] Katja Dzepina, Janet Arey, Linsey C. Marr, Douglas R. Worsnop, Dara Salcedo, Qi Zhang, Timothy B. Onasch, Luisa T. Molina, Mario J. Molina, and Jimenez Jose L. Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in mexico city using an aerosol mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 263:152–170, 2007.
- [33] Adrián F. Bremauntz. *Las sustancias tóxicas persistentes*. Ediciones Mundi-Prensa, 2004.
- [34] WHO and IARC. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Lyon, France, 2010.
- [35] RUOA. Observatorio atmosférico mérida. <https://www.ruoa.unam.mx/index.php?page=estaciones&st=meda&id=8>, 2019.
- [36] SDS de Yucatán. Zona metropolitana de mérida. <http://sds.yucatan.gob.mx/desarrollo-urbano/zona-metropolitana-merida.php>, 2018.

- [37] INEGI. Información de México para niños: Clima. <http://www.cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/yuc/territorio/clima.aspx?tema=>, 2018.
- [38] Roger Orellana, C Espadas, and F Nava. *Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán*, pages 10–11. CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA, 01 2010.
- [39] Dirección de Turismo y Promoción Económica del Edo. de Yucatán. Mérida información de la ciudad: Clima. <http://www.merida.gob.mx/municipio/sitiosphp/merida/php/informacion.php>, 2018.
- [40] EcoChem Analytics. *User's Guide for PAS 2000*. EcoChem Analytics, 1629 Corniche Street League City, TX 77573 USA, 2 edition, 7 1998.
- [41] EcoChem Analytics. *Ecochem pas 2000*. <https://ecochem.biz>, 202 Reynolds, League City, TX 77573, USA, 2019.
- [42] SR Springston. *Particle Soot Absorption Photometer (PSAP) Instrument Handbook*. Brookhaven National Laboratory, 5 2018.
- [43] Harry Alvarez. Calidad del aire en una región cafetalera, pacho viejo, Veracruz. Master's thesis, UNAM, Posgrado de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2009.
- [44] Particle Measuring Systems. *LASAIR II Operations Manual*. Particle Measuring Systems, 5475 Airport Blvd., Boulder, CO 80301, 4 2000.
- [45] Thermo Fisher Scientific. *Model 48i Instruction Manual*. Thermo Scientific, 27 Forge Parkway Franklin, MA 02038, 8 2017.
- [46] Thermo Fisher Scientific. *Model 42i Instruction Manual*. Thermo Scientific, 27 Forge Parkway Franklin, MA 02038, 7 2015.
- [47] Air Resources Laboratory NOAA. Hysplit. <https://www.arl.noaa.gov/hysplit/hysplit/>, 2019.
- [48] Marwan Dimashki, Lee H. Lim, Roy M. Harrison, and Stuart Harrad. Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 35(11):2264–2267, 2001.
- [49] Luis A. Ladino, Graciela B. Raga, and Darrel Baumgardner. On particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (ppah) and links to

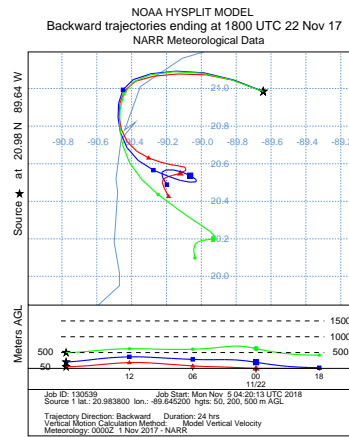
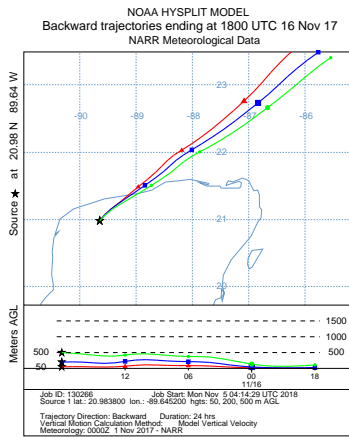
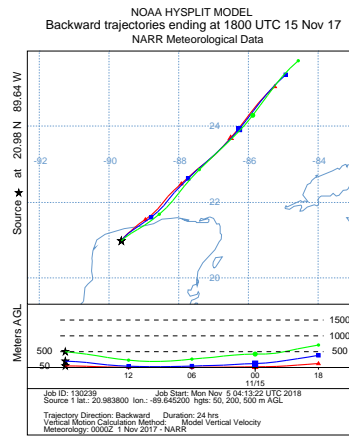
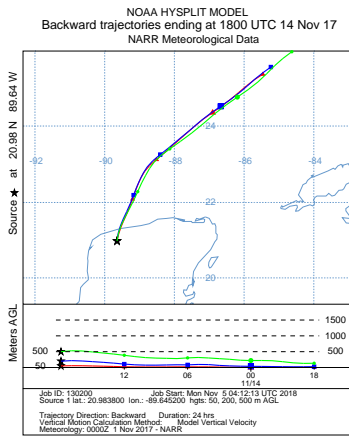
- gaseous emissions in mexico city. *Atmospheric Environment*, 194:31–40, 2018.
- [50] Ingrid Mendoza. Por ignorantes o cínicos pero queman basura. *Milenio*, 2013.
- [51] Katia Leyva. Detectan 500 basureros clandestinos en mérida. *Milenio*, 2017.
- [52] Alejandra Parra. Contaminación alcanza a yucatán y afectará salud. *Yucatán a la Mano*, 2018.
- [53] Zuhelen V. Padilla. Variabilidad temporal de hidrocarburos policíclicos aromáticos en un sitio receptor del valle de puebla-tlaxcala. campaña de monitoreo fomix-conacyt 2012. Master’s thesis, UNAM, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 1 2014.
- [54] T. Rodríguez, R. Aldeco, H. Alvarez, and P. Wegman. Genotoxicity in child populations exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in the air from tabasco, mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 5(5):349–355, 2008.
- [55] Hugo Saldarriaga-Noreña, Rebecca López-Márquez, Mario Murillo-Tovar, Leonel Hernández-Mena, Efrén Ospina-Noreña, Enrique Sánchez-Salinas, Stefan Waliszewski, and Silvia Montiel-Palma. Analysis of pahs associated with particulate matter pm2.5 in two places at the city of cuernavaca, morelos, méxico. *Atmosphere*, 6(9):1259–1270, 2015.
- [56] Office of Air Quality EPA, Environmental Protection Standards. Nitrogen oxides (no_x), why and how they are controlled. Research Triangle Park, NC 27711, 11 1999.
- [57] Minna Aurela, Johan P. Beukes, Pieter van Zyl, Ville Vakkari, Kimmo Teinila, Sanna Saarikoski, and Lauri Laakso. The composition of ambient and fresh biomass burning aerosols. *South African Journal of Science*, 112(5-6), 2016.

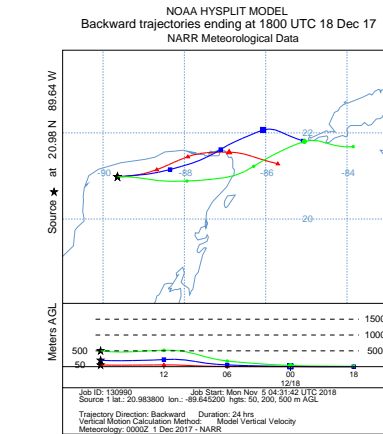
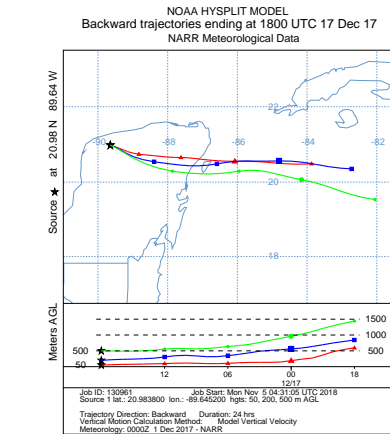
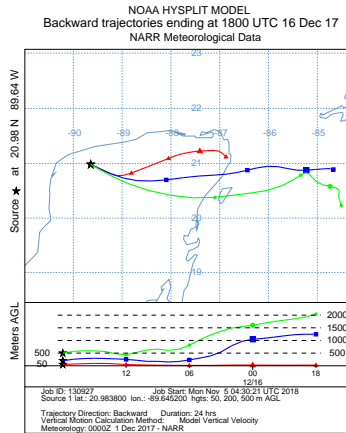
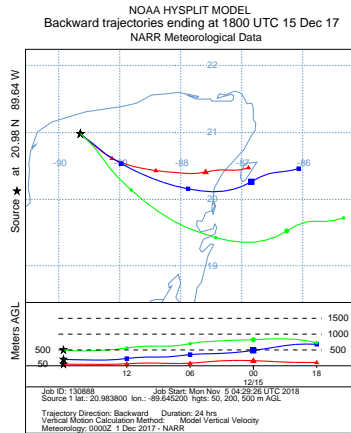
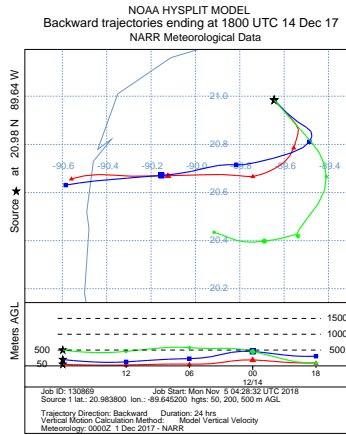
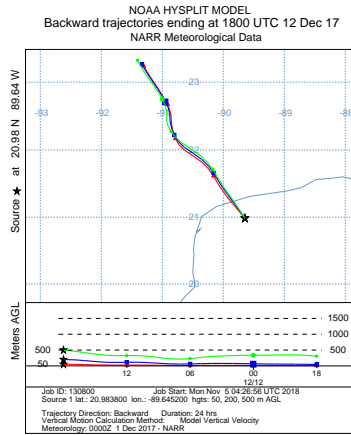
Apéndice A

Retrotrayectorias

En esta sección se presentan las retrotrayectorias de 24 *h* realizadas con HYSPLIT para las semanas de altas concentraciones y las semanas a su alrededor, es decir, para los días del 13 al 16 de noviembre, del 22 de noviembre, y para los días entre el 11 y el 24 de diciembre.

En la primera página se muestran las retrotrayectorias de 14, 15, 16 y 22 de noviembre. En la segunda página las de los días 12, 14, 15, 16, 17 y 18 de noviembre. Y en la tercera página las de los días 19, 20, 21, 22, 23 y 24 de diciembre.





APÉNDICE A. RETROTRAYECTORIAS

