



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

**$^{14}\text{C}$  COMO HERRAMIENTA PARA DETERMINAR EL APORTE DE FUENTES  
FÓSILES Y CONTEMPORÁNEAS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS DE LA  
CDMX**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:  
M. en C. MARINA VIOLETA GÓMEZ CHÁVEZ

TUTORA:  
DRA. CORINA SOLÍS ROSALES  
IF - UNAM

COMITÉ TUTOR:  
CO-TUTORA:  
DRA. MA. ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS      DR. OSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES  
CBI -UAM      CCA - UNAM

DR. ARÓN JAZCILEVICH DIAMANT  
CCA - UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, JUNIO DEL 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría y colaboradores. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparece debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales"

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Marina Violeta Gómez Chávez', enclosed within a hand-drawn oval shape.

M. en C. Marina Violeta Gómez Chávez

## Agradecimientos

A mi tutora la Dra. Corina Solís Rosales y mi co-tutora la Dra. Ma. Elba Ortiz Romero-Vargas, por la enseñanza, la dedicación, el tiempo e interés que me brindaron para lograr la finalización de esta tesis.

Al Dr. Oscar Peralta y al Dr. Aron Jazcilevich por ser parte de mi comité tutor, por sus consejos, opiniones, apoyo y guía a lo largo de mi doctorado.

A la Dra. María Rodríguez Ceja, al físico Arcadio Huerta y al técnico Sergio Martínez por su apoyo técnico con el espectrómetro de masas con aceleradores del laboratorio LEMA del IFUNAM.

Al Dr. Javier Miranda Martín del Campo por el préstamo y asesoría del equipo de fluorescencia de rayos X y al Físico Juan Carlos Pineda y Enrique Hernández por el apoyo técnico.

A la Dra. Telma Castro, por el préstamo del cromatógrafo de intercambio iónico y a la Química María Isabel Saavedra Rosado por el apoyo técnico.

A mis sinodales, la Dra. Rocío García, al Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo y al Dr. Harry Álvarez Ospina por su aportación al enriquecimiento de ésta tesis.

Al Ingeniero Juan Carlos Reyes Vallejo por su asesoría en el manejo e instalación del equipo muestreador de partículas.

Al Instituto de Física de la UNAM por todos los recursos y facilidades brindados para la realización de este trabajo.

A la DGAPA UNAM por el apoyo financiero a través del proyecto IG100619, para el desarrollo de este trabajo.

Al CONACyT por el apoyo financiero brindado a través de mi beca y el proyecto 299073 para equipamiento y consolidación del LEMA.

## **Dedicatoria**

Esta tesis se la dedico a mi esposo por la motivación, comprensión y apoyo para seguir con mi carrera académica y finalizar mi doctorado.

A mis padres, por siempre estar a mi lado, por educarme y forjarme como la persona que soy. Por confiar en mí y alentarme a lograr mis metas.

A mi hija por darme esa fuerza para seguir adelante y la ilusión de vivir y ser mejor.

*Por creer en mí.*

## Contenido

Agradecimientos.....	3
Dedicatoria .....	4
Abreviaturas.....	8
Resumen .....	9
Abstract.....	11
Introducción.....	13
Capítulo 1. Marco teórico .....	18
1.1. Composición y origen de los aerosoles .....	18
1.2. Aerosoles carbonosos.....	20
1.3. Carbono elemental (EC) y Carbono orgánico (OC) .....	20
1.4. Carbono negro (CN).....	21
1.5. Impacto de los aerosoles carbonosos en la salud y el cambio climático .....	23
1.6. Carbono catorce ( <sup>14</sup> C).....	24
1.6.1. Origen del <sup>14</sup> C en el ambiente.....	25
1.7. Carbono fósil (FC) y carbono contemporáneo (BC) .....	26
1.8. Emisiones biogénicas .....	27
Capítulo 2. Objetivos y alcances .....	28
2.1. Objetivo general.....	28
2.2. Objetivos específicos .....	28
2.3. Alcances.....	29
2.4. Hipótesis .....	30
Capítulo 3. Técnicas analíticas.....	31
3.1. Análisis del contenido de carbono con un Analizador Elemental (AE).....	32
3.2. Análisis de <sup>14</sup> C con Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA).....	33
3.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	36
3.4. Cromatografía de Intercambio Iónico (CII) .....	36
Capítulo 4. Metodología .....	38
4.1. Zona de estudio (Sitios de muestreo) .....	38
4.1.1. Caracterización de los sitios de muestreo.....	39
4.2. Gravimetría.....	43

4.3.	Campaña 2012.....	43
4.3.1.	Muestreo de aerosoles atmosféricos PM <sub>10</sub> .....	43
4.1.1.	Determinación de TC, OC y EC por método coulombimétrico .....	44
4.1.2.	Determinación de elementos por FRX.....	45
4.1.3.	Determinación de iones por Cromatografía de intercambio iónico .....	46
4.4.	Campañas 2015-2017.....	48
4.4.1.	Muestreo de aerosoles atmosféricos PM <sub>2.5</sub> .....	48
4.4.2.	Determinación de TC con un AE .....	48
4.4.3.	Determinación de OC y EC con Protocolo LEMA .....	49
4.4.4.	Determinación de elementos por FRX.....	50
4.5.	Análisis de <sup>14</sup> C.....	50
4.5.1.	Grafitización de la muestra.....	50
4.5.2.	Determinación de <sup>14</sup> C por EMA.....	52
4.5.3.	Determinación de <i>f<sub>M</sub></i> y porcentaje de carbono moderno (pMC).....	52
4.6.	Obtención de FC y BC .....	53
Capítulo 5. Resultados y discusión .....		54
5.1.	Campaña 2012.....	55
5.1.1.	Concentración de PM <sub>10</sub> .....	55
5.1.2.	Contenido de carbono con método coulombimétrico y pMC en PM <sub>10</sub> .....	56
5.1.3.	Carbono contemporáneo y carbono fósil en aerosoles PM <sub>10</sub> .....	62
5.1.4.	Composición química de PM <sub>10</sub> .....	64
5.1.5.	Balance de materia PM <sub>10</sub> .....	66
5.2.	Campañas 2015-2017.....	68
5.2.1.	Concentración de PM <sub>2.5</sub> .....	69
5.2.2.	Implementación del Protocolo LEMA .....	70
5.2.3.	Contenido de carbono en aerosoles PM <sub>2.5</sub> con Protocolo LEMA .....	73
5.2.4.	pMC de TC y OC en PM <sub>2.5</sub> .....	76
5.2.5.	Carbono contemporáneo y carbono fósil en aerosoles PM <sub>2.5</sub> .....	84
5.2.6.	Composición elemental de PM <sub>2.5</sub> .....	85
5.2.7.	Balance de materia PM <sub>2.5</sub> .....	89
5.2.8.	Datos meteorológicos del sitio UNAM.....	90
5.3.	Fuentes de los aerosoles carbonosos .....	93

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones .....	96
6.1. Campaña 2012.....	96
6.2. Campaña 2015, 2016 y 2017 .....	98
6.3. Recomendaciones.....	100
Referencias .....	102
ANEXOS.....	113
Anexo 1. Artículo publicado en revista indizada. <sup>14</sup> C Content in Aerosols in Mexico City.....	113
Anexo 2. Artículo publicado en revista indizada. AMS-14C and chemical composition of atmospheric aerosols from Mexico City .....	113
Anexo 3. Capítulo en libro .....	114
Anexo 4. Presentaciones en congresos .....	114
Índice de figuras .....	115
Índice de tablas.....	116

## Abreviaturas

AE	Analizador elemental
AOP	Aerosoles orgánicos primarios
AOS	Aerosoles orgánicos secundarios
BC	Carbono contemporáneo
CDMX	Ciudad de México
CH <sub>4</sub>	Metano
CN	Carbono negro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Ion carbonato
CRN	Cuernavaca
EC	Carbono elemental
EMA	Espectrometría de masas con aceleradores
FC	Carbono fósil
$f_M$	Fracción moderna
FRX	Fluorescencia de rayos X
HC	Hidrocarburos
IFUNAM	Instituto de Física de la UNAM
IZT	Iztapalapa
LEMA	Laboratorio nacional de espectrometría de masas con aceleradores
NH <sub>3</sub>	Amoniaco
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
OC	Carbono orgánico
O <sub>2</sub>	Oxígeno
pMC	Porcentaje de carbono moderno
PM	Material particulado
PM <sub>2.5</sub>	Material particulado con diámetro aerodinámico menor a 2.5 micrómetros
PM <sub>10</sub>	Material particulado con diámetro aerodinámico menor a 10 micrómetros
RAMA	Red Automática de Monitoreo Atmosférico
SEDEMA	Secretaría de Medio Ambiente
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico
TC	Carbono Total
T0	Instituto Mexicano del Petróleo
T1	Temporada 1
T2	Temporada 2
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
<sup>14</sup> C	Carbono catorce o radiocarbono
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono con carbono de masa 14
<sup>14</sup> N	Nitrógeno con masa 14

## Resumen

Los aerosoles atmosféricos, en especial los que contienen carbono (aerosoles carbonosos), tienen efectos adversos en el clima y en la salud humana. Cualquier método que permita conocer el aporte relativo de los componentes del material particulado carbonoso a las emisiones atmosféricas puede ayudar a implementar acciones apropiadas y actualizar políticas para el control de la contaminación de la fracción antropogénica. Para identificar el origen de los aerosoles carbonosos, en este trabajo se aplicó el análisis de carbono catorce ( $^{14}\text{C}$ ) por Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA). Esta técnica, de reciente implementación en México, permite estimar la contribución de carbono fósil (carbono emitido por quema de combustibles fósiles) y carbono contemporáneo (carbono emitido por quema de materia orgánica e inorgánica y emisiones biogénicas). Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de aerosoles: en 2012 (noviembre-diciembre, en Ciudad de México y Cuernavaca,  $\text{PM}_{10}$ ) y en 2015-2017 (dos periodos, enero-abril y noviembre-diciembre, para cada año en la temporada seca-fría,  $\text{PM}_{2.5}$ ). El muestreo en general, se realizó en forma continua por 48 horas, en filtros de cuarzo y con muestreadores de alto volumen de  $\text{PM}_{10}$  y/o  $\text{PM}_{2.5}$ . Además del análisis de  $^{14}\text{C}$ , se contempló determinar los parámetros meteorológicos de los días de muestreo, así como el carbono total (TC), orgánico (OC) y elemental (EC). De igual manera se incluyó la medida de iones (cromatografía de intercambio iónico, CII) y elementos (Fluorescencia de Rayos X, FRX) de las muestras colectadas, para determinar el balance de materia para los distintos sitios muestreados y así poder saber la contribución relativa de fuentes orgánicas e inorgánicas.

Para incorporar la técnica del análisis de  $^{14}\text{C}$  por EMA en aerosoles atmosféricos, se llevó a cabo la campaña en 2012. En esta campaña, se muestrearon cuatro sitios, tres en la ciudad de México (Iztapalapa (IZT), Instituto Mexicano del Petróleo (T0) y Ciudad Universitaria (UNAM)) y uno en Cuernavaca (CRN). Las concentraciones más altas de  $\text{PM}_{10}$ , TC, OC y EC se obtuvieron en los sitios IZT y T0 de la Ciudad de México; y las más bajas en CRN. En el balance de materia, se observó que CRN tiene mayor aporte de fuentes de material geológico y menor de elementos traza, sulfatos y nitratos de amonio. Los tres sitios de la Ciudad de México tienen aportes muy similares entre ellos, en los diferentes materiales. Con respecto al análisis de  $^{14}\text{C}$ , la fracción de carbono contemporáneo fue más alta en Cuernavaca que en la Ciudad de México. Hay mayor

aporte de fuentes biogénicas que fósiles en CRN que en los tres sitios de la Ciudad de México. Hay un mayor aporte de fuentes de combustibles fósiles en T0 que en IZT y UNAM, lo que indica que hay más emisiones por quema de combustibles fósiles. Estos resultados son coherentes con el conocimiento que se tiene de las características de los sitios muestreados, ya que T0 es un sitio con más actividad industrial y automotriz, y CRN es un sitio semi-urbanizado con menor emisión por combustibles fósiles.

En la campaña 2015-2017, se muestreo sólo en UNAM. En 2015, se observó que las concentraciones de  $PM_{2.5}$  y TC son muy variantes de enero a abril (Temporada 1), y aumentan a finales de noviembre y principios de diciembre (Temporada 2). En 2016, se observó un comportamiento variante de enero a marzo (Temporada 1) de las concentraciones de  $PM_{2.5}$  y TC. Se propuso, una técnica térmica de separación de OC con el analizador elemental Vario MICRO del Instituto de Física de la UNAM, la cual se probó con los estándares de aerosoles del NIST 1648a y 1649b, obteniéndose resultados favorables. Esta técnica de separación de OC se aplicó a las muestras de los aerosoles colectados en las campañas (2015, 2016 y 2017). También se trabajó en la determinación de la fracción moderna ( $fM$ ) (obtenida de la medida de  $^{14}C$ ) del OC y TC, para determinar el aporte fósil y contemporáneo de cada una de las fracciones. En donde se observó que la fracción moderna o de carbono contemporáneo ha aumentado a través de los años de una manera exponencial, indicando un incremento o incorporación de nuevas fuentes de emisión biogénicas y/o de quema de biomasa. También, se analizaron los filtros muestreados con FRX para medir elementos que podrían ser utilizados como trazadores contemporáneos. Y en el balance de materia para el sitio UNAM en la fracción particulada  $PM_{2.5}$  se observó mayor aporte de fuentes de material orgánico. Se encontraron algunos trazadores elementales de emisiones biogénicas y de quema de biomasa.

## Abstract

Atmospheric aerosols, especially those containing carbon (carbonaceous aerosols) have adverse effects on climate and human health. Any method that allows knowing the relative contribution of components carbonaceous particulate material to atmospheric emissions can help to implement appropriate actions and update policies for pollution control of anthropogenic fraction. To identify the carbonaceous aerosols origin, in this work the carbon fourteen analysis ( $^{14}\text{C}$ ) by Mass Spectrometry with Accelerators (EMA) was applied. Recently implemented in Mexico, this technique allows estimating of fossil carbon (carbon emitted by burning fossil fuels) and contemporary carbon (carbon emitted by burning organic and inorganic matter and biogenic emissions) contribution. Two aerosol sampling campaigns were carried out: in 2012 (November-December, in Mexico City and Cuernavaca,  $\text{PM}_{10}$ ) and in 2015-2017 (two periods, January-April and November-December, for each year in dry-cold season,  $\text{PM}_{2.5}$ ). Sampling was carried out continuously for 48 hours, on quartz filters and with high volume samplers of  $\text{PM}_{10}$  and / or  $\text{PM}_{2.5}$ . In addition,  $^{14}\text{C}$  analysis, meteorological parameters, as well as total (TC), organic (OC) and elemental (EC) carbon, were carried out. The ions measurement (ion chromatography, IC) and elements (X-ray Fluorescence, FRX) of collected samples was included, this to determine the material balance for sampled sites and thus be able to know relative contribution of organic and inorganic sources.

In order, for incorporate the  $^{14}\text{C}$  analysis technique by EMA in atmospheric aerosols, campaign was carried out in 2012. In this campaign, four sites were sampled, three in Mexico City (Iztapalapa (IZT), Mexican Institute of Petroleum (T0) and University City (UNAM)) and one in Cuernavaca (CRN). The highest concentrations of  $\text{PM}_{10}$ , TC, OC and EC were obtained at the IZT and T0 sites in Mexico City; and lowest in CRN. In the material balance, it was observed that CRN has a greater contribution of geological material sources and less of trace elements, sulfates and ammonium nitrates. Three sites in Mexico City have very similar contributions among them, in different materials.  $^{14}\text{C}$  analysis, contemporary carbon fraction was higher in Cuernavaca than in Mexico City. There is a greater biogenic than fossils sources contribution in CRN than in the three sites of Mexico City. There is a greater contribution of fossil fuel sources in T0 than in IZT and UNAM, which indicates more emissions from burning fossil fuels. These results are

consistent with knowledge of sampled sites, T0 is a site with more industrial and automotive activity, and CRN is a semi-urbanized site with less fossil fuel emissions.

In 2015-2017 campaign, it is sampled only at UNAM. In 2015, it was observed that concentrations of  $PM_{2.5}$  and TC are very variant from January to April (Season 1), and increase at end of November and beginning of December (Season 2). In 2016, a variant behavior was observed from January to March (Season 1) of the concentrations of  $PM_{2.5}$  and CT. A thermal separation technique of OC was proposed with the Vario MICRO elemental analyzer of the Institute of Physics of the UNAM, which was tested with the aerosol standards of NIST 1648a and 1649b, obtaining favorable results. This OC separation technique was applied to the samples of aerosols collected in the three campaigns (2015, 2016 and 2017). We also worked on the determination of the modern fraction ( $f_M$ ) (obtained from the  $^{14}C$  measurement) of the OC and CT, to determine the fossil and contemporary contribution of each of the fractions. The modern fraction or contemporary carbon has increased over the years in an exponential manner indicating an increase or incorporation of new biogenic and/or biomass burning emission sources, was observed. Also, filters sampled with FRX were analyzed to measure elements that could be used as biogenic tracers. And in the balance of matter for the UNAM site in the  $PM_{2.5}$  particulate fraction, a greater contribution of sources of organic material was observed. Some elemental tracers of biogenic emissions and biomass burning were found.

## Introducción

La contaminación del aire, por aerosoles atmosféricos, es un tema de preocupación que ha estado presente por varias décadas. En la actualidad, los intentos por remediar la degradación del ambiente están generando cada vez más conciencia entre la población y los gobiernos. Grandes esfuerzos se realizan diariamente para mejorar la calidad del aire, para lo cual el estudio y monitoreo de las emisiones de contaminantes aéreos a escala regional como global es de vital importancia, así como su regulación. En consecuencia, se requieren continuos estudios sobre el origen, transformación y composición de los aerosoles atmosféricos, en particular, de los aerosoles carbonosos.

Los aerosoles carbonosos son aquellas partículas compuestas, en su mayoría, por carbono. Tienen efectos negativos sobre la salud humana y están relacionados con el incremento en la frecuencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares en la población (Josipovic *et al.*, 2019). Adicionalmente, tienen efectos negativos medibles sobre el ambiente, por ejemplo, el cambio climático (Aiken *et al.*, 2010). Disminuyen la visibilidad y afectan de manera directa el balance radiativo a través de la dispersión y absorción de luz solar, e indirectamente, por el cambio en los patrones de condensación, que altera la formación de las nubes en la atmósfera (Chen y Bond, 2010; Zaveri *et al.*, 2012). Están formados por carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) principalmente. El OC es una mezcla de compuestos orgánicos que pueden llegar a ser carcinógenos o mutagénicos como son, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, las dibenzo-p-dioxinas policloradas y dibenzofuranos, entre otros (Satsangi *et al.*, 2012). En tanto que el EC está constituido por carbono amorfo (hollín o carbono negro (CN)) y grafitico, insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos (Bond *et al.*, 2013). El OC en los aerosoles es de gran interés debido a su toxicidad y a que pueden dar lugar a la formación de compuestos aún más tóxicos en la atmósfera, mientras que el EC causa un forzamiento radiativo positivo (SEDEMA, 2012a).

El carbono, ya sea orgánico o elemental, contenido en los aerosoles puede ser de origen fósil (generado por la quema de combustibles fósiles) o contemporáneo (generado por quema de biomasa, resuspensión de suelos naturales y emisiones biogénicas) (Szidat, 2009a; Zhang *et al.*, 2012). Esto se puede diferenciar por dos isotopos del carbono. El carbono 12 ( $^{12}\text{C}$ ) lo contienen las partículas emitidas por la quema de combustibles fósiles (gasolinas y derivados del petróleo), que de ahora en adelante se le llamará carbono fósil (FC). Y el carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ ) lo contienen las partículas de emisiones contemporáneas y biogénicas (incendios forestales, cocción de alimentos y toda la materia viva), que llamaremos carbono contemporáneo (BC, por convenio para este trabajo).

El  $^{14}\text{C}$  o radiocarbono es un isótopo cosmogénico distribuido en la atmósfera; aunque se encuentra en muy pequeñas cantidades, su origen y propiedades radiactivas lo convierten en un trazador ideal en la determinación del aporte de las fuentes de aerosoles carbonosos, ya que permite distinguir el carbono fósil del carbono contemporáneo (Marley *et al.*, 2009; Szidat, 2018). Debido a la baja abundancia del  $^{14}\text{C}$  en la biosfera, su análisis en muestras de aerosoles atmosféricos, requiere el uso de técnicas especializadas como es la Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA). Este radioisótopo se ha comenzado a usar en el ámbito ambiental como una herramienta para la observación de las emisiones y su impacto tanto en zonas naturales y rurales así como en zonas urbanas y grandes ciudades (Fahrni *et al.*, 2010; Bernardoni *et al.*, 2012; Heal, 2014). Tal es el caso de la Ciudad de México (CDMX), ya que es el núcleo urbano más grande de México, con una gran dinámica poblacional, desarrollo industrial, relieve y clima característicos, que la convierten en un foco importante de contaminación y afectación a la salud.

La CDMX se ubica en una cuenca con una superficie de aproximadamente 1500  $\text{Km}^2$  (Nikolaou *et al.*, 2019), la más grande de Norte América. Es considerada una de las ciudades más densamente pobladas a nivel mundial, con contaminación

atmosférica elevada, que representa un riesgo para la salud de sus más de 22 millones de habitantes (Chow, *et al.*, 2002; Aldape y Flores, 2005). Para realizar un inventario de la composición de los contaminantes presentes en la CDMX, en la década pasada, se llevaron a cabo grandes campañas de muestreo de aerosoles atmosféricos, entre ellas, la campaña MCMA en 2003 y la campaña MILAGRO en 2006 (Molina *et al.*, 2007 and 2010, respectivamente). En estas campañas se utilizó el análisis de  $^{14}\text{C}$  aplicado a muestras de aerosoles atmosféricos. Los resultados indicaron que, contrariamente a las estimaciones de modelos de calidad del aire, una alta proporción de aerosoles carbonosos en la CDMX se derivan de la quema de biomasa.

Lamentablemente, las emisiones de carbono proveniente de la quema de biomasa y otras fuentes biogénicas generadoras de carbono contemporáneo, no son medidas ni monitoreadas y por tanto no existen normas regulatorias para este tipo de contaminantes. Hay una gran variedad de normas oficiales mexicanas (NOM) para contaminantes de origen fósil emitidas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Por mencionar algunas: las NOM-044-SEMARNAT-2017, 041-SEMARNAT-2006, 042-SEMARNAT-2003, 048-SEMARNAT-1993 (MOTOS), que establecen los límites permisibles para emisiones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarburos (HC), material particulado (PM) y amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) provenientes de escapes de autos, la NOM-163-SEMARNAT-ENER-SCFI-2013 para emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) provenientes del escape, la NOM-076-SEMARNAT-2012 que establece los límites permisibles de HC no quemados, monóxido de carbono,  $\text{NO}_x$  provenientes de escapes de autos a gasolina, gas natural, y combustibles alternos. Sin embargo, estas normas no son suficientes para las emisiones características de la CDMX y su área metropolitana.

En el 2008 la Secretaria de Medio Ambiente (SEDEMA) de la CDMX incorporó en sus publicaciones el monitoreo de CN, dentro del documento “Inventario de emisiones de gases de efecto invernadero y carbono negro de la ZMVM”, que

mide y registra las emisiones de CN proveniente de la quema de biomasa (hollín) y de automóviles a diésel. Y se tiene la expectativa de seguir incorporando en este inventario la estimación de nuevas categorías y contaminantes, como son: la quema de residuos, emisiones de CO<sub>2</sub> por consumo de cigarrillos, emisiones de ladrilleras, así como partículas liberadas por las heces de mascotas y contaminantes criterio por la práctica de la composta. Este trabajo pretende ser parte de esa investigación y prospectiva.

En este trabajo se emprendieron estudios de aerosoles atmosféricos en la CDMX empleando el <sup>14</sup>C e implementando nuevas metodologías de análisis de contenido de carbono para obtener información sobre las características del material particulado suspendido en el aire. Con esto se buscó poder contribuir a la actualización e incorporación de acciones apropiadas para el control de las emisiones antropogénicas (Gasca *et al.* 2004; Martínez-Carrillo *et al.*, 2010; Ortiz *et al.* 2011; Seinfeld y Pandis, 2016). El análisis de <sup>14</sup>C fue posible gracias al EMA que posee el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) adquirido en 2013, capaz de medir isótopos como: <sup>14</sup>C, <sup>10</sup>Be, <sup>26</sup>Al, <sup>129</sup>I y Pu.

En una primera aproximación, se analizó el material carbonoso presente en aerosoles atmosféricos, donde se realizó una campaña de muestreo de aerosoles durante los meses de noviembre y diciembre (parte de la temporada seca-fría del año, para este trabajo se definirá como temporada seca-fría a los meses de enero-marzo y noviembre-diciembre de cada año) de 2012 de la fracción PM<sub>10</sub> (partículas con diámetro aerodinámico menor a 10 micrómetros) con el fin de corroborar las relaciones entre las especies carbonosas (EC y OC), el contenido de <sup>14</sup>C en el carbono total (TC) y su relación con otras especies químicas (Gómez *et al.*, 2016). Sin embargo, la fracción PM<sub>10</sub> de los aerosoles está formada por partículas sólidas mayoritariamente de origen geológico y carece de partículas formadas por condensación de vapores calientes, así como de vapores de baja volatilidad y especies químicas principalmente orgánicas. Las partículas de este

origen condensan en tamaños de hasta 2  $\mu\text{m}$  (Seinfeld y Pandis, 2016). Como continuación del estudio, se realizaron tres campañas de muestreo de aerosoles, esta vez en la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  (partículas con diámetro aerodinámico menor a 2.5 micrómetros) (dos temporadas en cada año, 2015, 2016 y 2017). Es esta fracción en la que se considera que la separación del OC del TC y su contenido de  $^{14}\text{C}$ , aportará mayor información sobre la génesis del material carbonoso en los aerosoles, además de su contenido elemental.

## Capítulo 1. Marco teórico

### 1.1. Composición y origen de los aerosoles

La atmósfera terrestre es una mezcla compleja de gases: sus componentes mayoritarios son el nitrógeno (como  $N_2$ , 78%) y el oxígeno (como  $O_2$ , 21%). Otros gases en la atmósfera conforman el 1% restante. Sin embargo, destacan los gases de efecto invernadero (vapor de agua ( $H_2O_{gas}$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), óxido nitroso ( $N_2O$ ), los hidrofluoroalcanos y los fluoroalcanos, carbono negro (CN)), las partículas volcánicas, polvos y humos (SEMARNAT, 2013).

La atmósfera terrestre se divide verticalmente en cinco capas, la más lejana a la superficie terrestre y que se encuentra en contacto con el espacio exterior es la exósfera, seguida de la ionósfera, en donde átomos y moléculas están ionizados debido a la absorción de la radiación solar (rayos gamma, rayos X y parte de la radiación ultravioleta). Inmediatamente debajo está la mesósfera que contiene el 0.1% de la masa total de la atmósfera. A continuación, la estratósfera donde se encuentra la mayor parte de oxígeno ( $O_2$ ) y por último la tropósfera, la capa en contacto con la superficie terrestre, donde se producen los fenómenos meteorológicos, la mayoría de las reacciones químicas y los ciclos biogeoquímicos. Es en ésta última capa atmosférica donde ocurre la mayoría de las reacciones entre la radiación y las sustancias químicas o entre las sustancias

químicas presentes. Los contaminantes dispersados en la atmósfera (por ejemplo, las partículas primarias, emitidas directamente) pueden reaccionar de varias formas con otros y dar lugar a nuevos compuestos con diferentes propiedades y características a los primarios (partículas secundarias). Estos contaminantes pueden existir en la atmósfera en diferentes fases, como: gas, líquido o sólido; llamados aerosoles atmosféricos (Wark, 2002).

Los aerosoles atmosféricos o material particulado atmosférico están constituidos por partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire. Dichas partículas pueden ser, generadas por procesos naturales (incendios forestales, volcanes, erosión del viento, evaporación de cuerpos de agua, emisiones de la vegetación, entre otras) o antropogénicos (emisiones industriales, combustión de hidrocarburos, así como los incendios forestales y quema de cultivos). El intervalo de tamaño que comprenden estas partículas es muy variado, desde un par de nanómetros hasta centenas de micrones. Es así, que los aerosoles se pueden clasificar de acuerdo con su tamaño o diámetro aerodinámico<sup>1</sup>, en partículas ultrafinas (igual o menores a 0.1 micrómetro), finas (entre 0.5 y 2.5 micrómetros) y gruesas (mayores a 2.5 micrómetros).

La composición de los aerosoles varía grandemente pues en ellos encontramos desde elementos ligeros más comunes como berilio, aluminio, silicio, potasio y calcio, hasta elementos más pesados como hierro, zinc, vanadio, titanio y plomo. Pero también encontramos en su composición diversos compuestos orgánicos algunos de ellos tóxicos (Díaz *et al.*, 2014; Mejía-Ponce *et al.*, 2018). Las fuentes de emisión de estas sustancias son los polvos del suelo, industrial y volcánico, evaporación de cuerpos de agua dulce y salada, quema de madera, carbón y biomasa, y degradación de residuos orgánicos.

---

<sup>1</sup> Diámetro aerodinámico: equivalente al de una partícula esférica de densidad unitaria ( $1\text{g/cm}^3$ ), la cual tiene la misma velocidad de depósito que la partícula considerada (NADF-018-AMB T-2009).

Una vez en la atmósfera los aerosoles pueden cambiar su tamaño y composición por la condensación de vapores, por evaporación, o por coagulación con otras partículas, por reacciones químicas o por activación en presencia de vapor de agua sobresaturada proveniente de gotas de niebla y nubes. Sus efectos sobre la salud y el ambiente dependen de su morfología y composición, además de su concentración (Seinfeld y Pandis, 2016).

## **1.2. Aerosoles carbonosos**

Los aerosoles carbonosos son partículas finas que contienen carbono en sus dos formas: compuestos con baja presión de vapor como OC y componentes refractarios conocidos como EC. Se originan a través de fuentes naturales, como la erosión del suelo, erupciones volcánicas, incendios forestales, o bien a través de las llamadas fuentes antropogénicas, como las emisiones industriales, automóviles y camiones de combustión interna (biocombustibles, hidrocarburos fósiles ligeros y pesados), preparación de alimentos, quema de biomasa, así como emisiones por actividades agrícolas durante la labranza, y el gas licuado de petróleo utilizado en el sector habitacional (PROAIRE 2011-2020; Préndez *et al.*, 1991; SEDEMA, 2012a).

La presencia de carbono en los aerosoles tiene una influencia importante en sus propiedades ópticas. El CN, componente principal en el EC, tiene la capacidad de absorber la luz visible, infrarroja y ultravioleta, lo cual tiene un impacto importante en la degradación de la visibilidad, el calentamiento regional y global, así como en la actividad fotoquímica de la atmósfera (SEDEMA, 2010; IPCC, 2018).

## **1.3. Carbono elemental (EC) y Carbono orgánico (OC)**

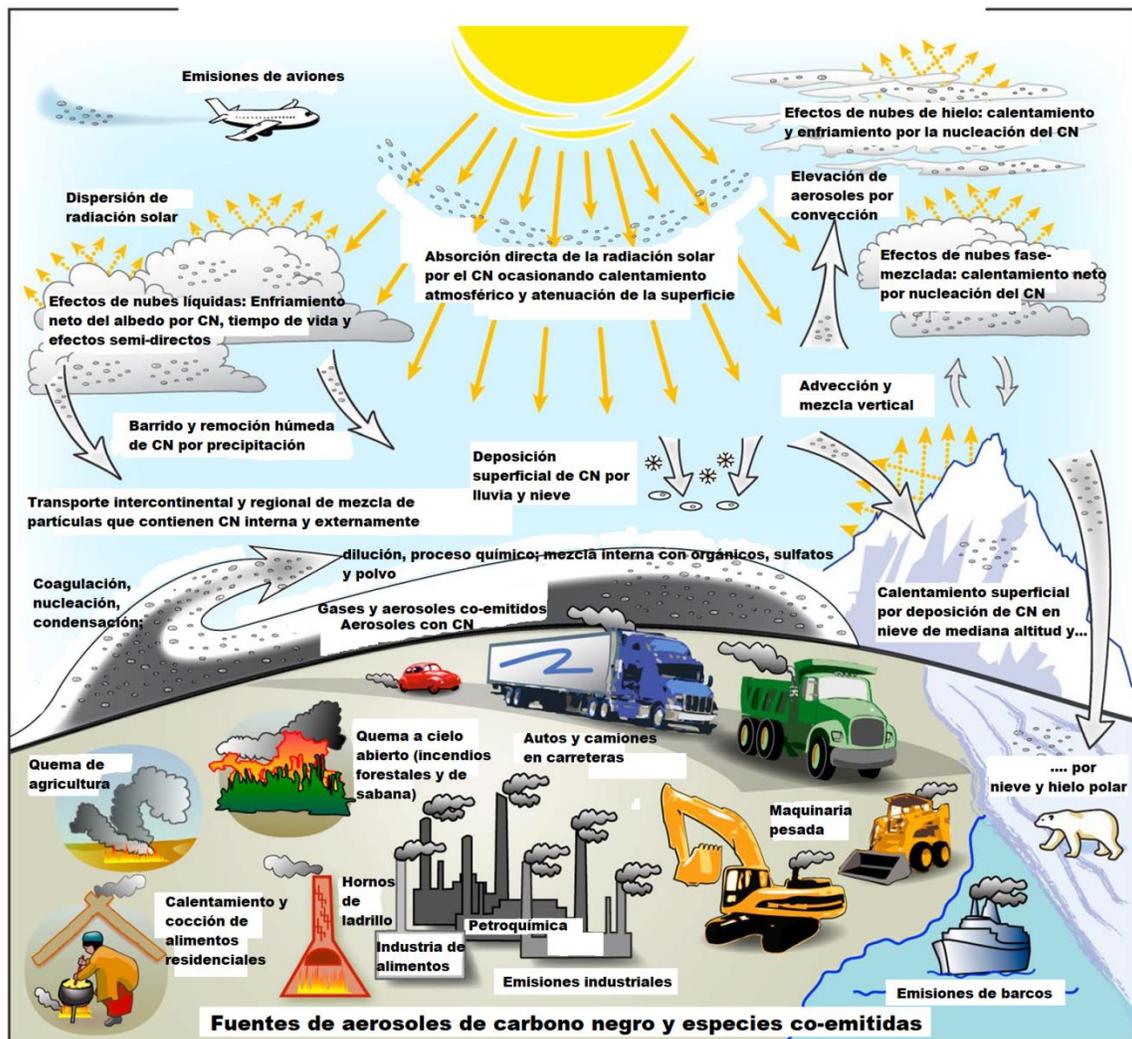
El EC existe formando dos tipos distintos de redes covalentes, diamante y grafito, algunas formas moleculares ( $C_{60}$  y otros arreglos) y amorfa, como el CN que se genera durante las combustiones. Así, el EC, es un aerosol primario generado por el uso de combustibles fósiles o biocombustibles o la quema de biomasa (Szidat, 2009b). Se encuentra en partículas finas y se caracteriza como la fracción de las partículas que tienen la capacidad de absorber luz en las longitudes de onda del visible e infrarrojo, por lo que es considerado equivalente al carbono negro, en el inventario de emisiones (SEDEMA, 2012a). Aunque se le considera una sustancia de corta vida (días), su control y regulación es de gran importancia para el estudio y mitigación del fenómeno de calentamiento global, ya que posee un potencial de calentamiento 460 veces mayor que el del  $CO_2$  (SEDEMA, 2010).

Por otra parte el OC, al igual que el EC, contiene carbono fósil emitido por la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, el OC se compone de carbono proveniente de aerosoles orgánicos primarios y secundarios (AOP y AOS, respectivamente). Los AOP son partículas emitidas directamente a la atmósfera por la quema de combustibles fósiles y biocombustibles, incendios forestales, y emisiones biogénicas (polen y esporas, suspensión de suelos y emisiones del mar). Los AOS son generados por reacciones químicas y conversión gas-partícula de compuestos orgánicos volátiles en fase gaseosa. Tanto el EC como el OC se pueden dividir a su vez en dos sub-fracciones: carbono fósil y carbono contemporáneo (carbono moderno), se considera que todo el carbono fósil es antropogénico (Heal, 2014).

#### **1.4. Carbono negro (CN)**

Con frecuencia, el EC es referido como CN. Sin embargo, es necesario mencionar que no todo el CN es EC, ya que el CN puede contener una pequeña parte de OC. Este OC puede tener propiedades similares a las del CN. El carbono negro es emitido directamente por flama, por lo que es considerado aerosol primario, es

insoluble en agua y en solventes orgánicos. Tiene propiedades físicas únicas. Absorbe luz visible con una sección transversal de absorción de masa de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  en una longitud de onda de  $550 \text{ nm}$ , por lo que afecta la visibilidad y contribuye al calentamiento global. En la atmósfera, reacciona rápido y fácilmente con otros compuestos, esto hace que el tiempo de vida media, el impacto en las nubes y las propiedades ópticas se vean afectados y varíen con respecto a los otros componentes con los que reaccionó (Bond *et al.*, 2013).



**Figura 1.** Esquema de las fuentes de emisión de carbono negro (CN). Modificado de: Bond *et al.*, 2013.

Las fuentes de emisión del CN son: los motores a diésel, la industria, los combustibles sólidos domiciliarios (leña, carbón vegetal, cartón, papel, residuos agrícolas, basura, etc.) y la quema a cielo abierto (incendios forestales y de sabanas). El CN es encontrado en regiones lejanas de la atmósfera en concentraciones más bajas que en las regiones en las que fue emitido. La vida media del carbono negro es de un par de días, ya que es removido por la precipitación húmeda y seca por contacto con superficies (Bond *et al.*, 2013). La Figura 1 muestra la interacción del CN con el ambiente generando cambios en el clima, los procesos que controlan la distribución de carbono en la atmósfera y determinan su rol en el sistema climático, y las fuentes de emisión del carbono naturales y antropogénicas.

### **1.5. Impacto de los aerosoles carbonosos en la salud y el cambio climático**

Los aerosoles atmosféricos carbonosos (principalmente la fracción fina ( $PM_{2.5}$ ) y ultrafina ( $<PM_{2.5}$ )) representan uno de los principales problemas de salud pública y sus efectos dependen de la concentración, composición química y tamaño. El riesgo a la salud aumenta a medida que se reduce el tamaño de la partícula: el incremento en la concentración está relacionado con enfermedades respiratorias, cardiovasculares y un incremento en el riesgo de mortalidad. La organización mundial de la salud (OMS) menciona que estudios actuales han arrojado resultados de enfermedades relacionadas con la contaminación de aire, específicamente por una exposición prolongada a  $PM_{2.5}$  (aunque sea en bajas concentraciones), como aterosclerosis, afectación al neurodesarrollo y a la función cognitiva, cáncer de pulmón, enfermedades cardiopulmonares y hasta puede ser causa de diabetes (Gan *et al.*, 2011; Crouse *et al.*, 2012; OMS, 2013).

El carbono, tanto elemental como orgánico, presente en los aerosoles absorbe la luz en un amplio espectro, es refractario, es decir que mantiene su forma básica a

temperaturas muy altas. Es insoluble en agua, en solventes orgánicos y en otros compuestos de aerosoles atmosféricos. La característica distintiva del carbono elemental que ha despertado el interés en los estudios de transferencia de radiación atmosférica es su fuerte absorción de la luz visible en todo el rango de sus longitudes de onda y otra significativa en el ultravioleta. En la atmósfera no está presente ninguna otra sustancia con tan fuerte absorción de la luz por unidad de masa. Además de afectar la fotoquímica de la atmósfera y las concentraciones de ozono troposférico. Mientras que el OC contribuye al forzamiento radiativo por la absorción de luz en el rango ultravioleta y longitudes de onda corta en la región azul, contribuyendo al 50% del total de la luz absorbida. Por otro lado, también contribuye al enfriamiento de la tierra por producir un efecto de apantallamiento de la luz.

Estos tipos de carbono tienen muy baja reactividad química en la atmósfera, se encuentra generalmente en partículas de aerosol atmosférico que contienen otros materiales, muchos de los cuales son co-emitidos en una variedad de tipos de fuentes. Su proceso de extracción primaria es la depositación húmeda o seca en la superficie disminuyendo el albedo, interviene en el proceso de formación de las nubes y por tanto en la lluvia y nieve (Chen *et al.*, 2010; Bond *et al.*, 2013). Estas características y propiedades del carbono influyen negativamente en el ciclo natural del carbono y por lo tanto en el cambio climático.

Los aerosoles carbonosos pueden contener sustancias que, por sus características, pueden utilizarse como trazadores para identificar y cuantificar las fuentes de emisión. El análisis de  $^{14}\text{C}$ , por ejemplo, permite una distinción directa de carbono fósil y contemporáneo (García *et al.*, 2008; Gómez *et al.*, 2016).

## **1.6. Carbono catorce ( $^{14}\text{C}$ )**

El  $^{14}\text{C}$  es un radioisótopo del carbono ampliamente distribuido en los compuestos orgánicos con edades menores a los cincuenta mil años. Es empleado en la datación de materiales orgánicos, ya que el decaimiento del  $^{14}\text{C}$  obedece ley de decaimiento radiactivo. El  $^{14}\text{C}$  se produce continuamente en la atmósfera terrestre cuando los neutrones generados por los rayos cósmicos impactan los núcleos de nitrógeno-14 ( $^{14}\text{N}$ ) (Ver sección 1.6.1). El  $^{14}\text{C}$  recién producido es transformado en dióxido de carbono ( $^{14}\text{CO}_2$ ) que se incorporarse al ciclo biogeoquímico del carbono y a la cadena trófica; en las plantas a través de la fotosíntesis y en los animales mediante la ingesta de estas plantas. De esta forma, se considera que existe una proporción de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  entre las plantas y animales con la atmósfera. La biosfera posee una concentración de  $^{14}\text{C}$  similar a la de la concentración atmosférica como resultado del equilibrio alcanzado por el intercambio dinámico de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Dado que el núcleo de  $^{14}\text{C}$  es inestable y transmuta a  $^{14}\text{N}$ ; al morir los organismos vivos, dejan de incorporar  $^{14}\text{C}$  y su concentración comienza a disminuir a una tasa determinada por la Ley de decaimiento radiactivo. La técnica de datación con  $^{14}\text{C}$  mide la cantidad de  $^{14}\text{C}$  presente en una muestra de material orgánica. La vida media del radioisótopo ( $5730\pm 40$  años) (Godwin, 1962), y así se puede saber la fecha de muerte del organismo. Con una vida media tan corta, en términos geológicos, los combustibles fósiles, originados hace millones de años, carecen de  $^{14}\text{C}$ .

El  $^{14}\text{C}$  no solo se ha usado para la datación en la arqueología. Algunos países como Suiza, Italia y Noruega (Genberg *et al.*, 2011; Perron *et al.*, 2010; Bernardoni *et al.*, 2012; Yttri *et al.*, 2011), propusieron su uso como trazador de fuentes de aerosoles carbonosos e identificar sus orígenes fósiles o contemporáneos, y así vigilar las emisiones biogénicas de carbono (Andrade *et al.*, 2014; Marley *et al.*, 2009).

### **1.6.1. Origen del $^{14}\text{C}$ en el ambiente**

Los rayos cósmicos pasan a través de la atmósfera generando neutrones, los cuales son capturados por el nitrógeno en el aire, produciendo  $^{14}\text{C}$  (Ver Ecuación 1) a una velocidad relativamente estable:



donde, **n** son neutrones y **p** protones. Este  $^{14}\text{C}$  cosmogénico es rápidamente oxidado a  $^{14}\text{CO}_2$ , el cual a su vez está en equilibrio con el carbono de toda la materia viva, a través del balance de la fotosíntesis y la respiración (Heal, 2014; Gómez *et al.*, 2018). Por lo que, toda materia viva tiene una abundancia constante de  $^{14}\text{C}$ . Dos efectos antropogénicos globales afectan su concentración en la atmósfera (Levin *et al.*, 1980, 2008). El primero, es la dilución de  $^{14}\text{C}$  atmosférico por el incremento de  $\text{CO}_2$  liberado por la quema de combustibles fósiles, esto desde el comienzo de la revolución industrial. El segundo, es la liberación significativa de  $^{14}\text{C}$  a la atmosfera después de las pruebas de bombas nucleares a mediados del último siglo las cuales provocaron cambios en las curvas de concentración relativa de los radioisótopos en la atmósfera (Levin *et al.*, 2010).

### **1.7. Carbono fósil (FC) y carbono contemporáneo (BC)**

El carbono fósil (FC) corresponde al carbono emitido por la quema de los combustibles fósiles. Como se mencionó anteriormente, los combustibles fósiles no contienen  $^{14}\text{C}$ . Todo el carbono fósil es antropogénico (Heal, 2014).

El carbono contemporáneo (BC, por convenio para este trabajo) corresponde al carbono proveniente de la quema de biomasa y emisiones biogénicas, es decir, es el carbono emitido recientemente que contiene  $^{14}\text{C}$ . No necesariamente todo el carbono contemporáneo es de aporte natural (Heal, 2014).

## **1.8. Emisiones biogénicas**

Las emisiones biogénicas son todas aquellas emisiones producidas por la vegetación y la actividad microbiana, que no tiene influencia antropogénica. El Instituto Nacional de Ecología (INE) las define como: “Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles no metano de la vegetación y óxido nítrico del suelo.” (Velasco y Bernabé, 2004).

Toda la vegetación, los océanos y cuerpos de agua, los volcanes, la suspensión de suelos y los procesos metabólicos microbianos con y sin presencia de oxígeno, son las principales fuentes de emisiones biogénicas. Estas producen una amplia variedad de compuestos químicos considerados biogénicos (metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), hidrocarburos no metanogénicos, compuestos con nitrógeno y azufre) (Velasco y Bernabé, 2004).

## **Capítulo 2. Objetivos y alcances**

### **2.1. Objetivo general**

Analizar las variaciones y el aporte de TC, OC y EC en aerosoles atmosféricos originados por fuentes fósiles y contemporáneas; a través del análisis de  $^{14}\text{C}$  con Espectrometría de Masas con Aceleradores y el balance de materia en zonas con diferente actividad antropogénica en México.

### **2.2. Objetivos específicos**

1. Determinar las concentraciones de PM y el contenido de TC, OC y EC de muestras de aerosoles colectados en tres sitios de la CDMX y en Cuernavaca.
2. Cuantificar la concentración de  $^{14}\text{C}$  y usarlo como trazador para determinar el origen fósil y contemporáneo del carbono contenido en los aerosoles colectados en tres sitios de la CDMX y en Cuernavaca.
3. Determinar el contenido iónico y elemental de las muestras de aerosoles colectados en tres sitios de la CDMX y en Cuernavaca para encontrar correlaciones con el  $^{14}\text{C}$  y obtener un balance de masa.
4. Establecer una metodología de preparación de muestras de aerosoles en filtros para analizar el contenido de OC.

5. Validar los procesos de separación del TC en EC y OC para la determinación de sus contenidos de  $^{14}\text{C}$ .

### **2.3. Alcances**

Desde la revolución industrial, el estudio de la calidad del aire se ha ido convirtiendo en un tema cada vez más importante. En la actualidad, es uno de los temas más analizados por comunidad científica, tomadores de decisiones y población en general. Ya que las emisiones de gases producto tanto de los procesos industriales o de los residuos de la combustión causan una variedad de enfermedades y un gran porcentaje de mortandad en la población y fauna, además de afectar a los ecosistemas y ciclos biogeoquímicos. Se ha hecho necesaria la regulación en las emisiones, generando así, normas y leyes ambientales. Algunos contaminantes están regulados de acuerdo con su nivel de toxicidad y porque representan un daño a la salud humana, como son los considerados criterio o los gases de efecto invernadero por su afectación a los ecosistemas y medio ambiente. Una de las sustancias contaminante más importantes es el carbono en los aerosoles; sin embargo, su concentración en el aire no está normada como la de muchas otras sustancias.

El carbono juega un rol muy importante en el cambio climático, la salud humana y el equilibrio ecológico, por sus propiedades físicas y químicas, el aumento sin control de sus emisiones, además de que, al no haber un monitoreo o registro completo de las emisiones de carbono, no existen normas reguladoras específicas para este contaminante por emisiones de fuentes naturales. La SEMARNAT realiza inventarios de emisiones del carbono a través de: monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) provenientes exclusivamente de escapes de autos y posee algunas normas regulatorias para estos. Para el carbono proveniente de fuentes contemporáneas como la cocción de alimentos (a nivel comercial, industrial y habitacional), quema de basura y otras actividades

antropogénicas emisoras de  $^{14}\text{C}$  no existen, a pesar de que estas emisiones contribuyen a los aerosoles carbonosos causantes del cambio climático.

El objetivo de este proyecto es analizar las variaciones y el aporte de TC, OC y EC en aerosoles atmosféricos originados por fuentes fósiles (quema de combustibles fósiles) y contemporáneas (quema de biomasa y emisiones biogénicas) a través del análisis del  $^{14}\text{C}$  con EMA y el balance de materia en zonas con diferente actividad antropogénicas en México. Al medir el  $^{14}\text{C}$  presente en aerosoles atmosféricos permitirá observar, en específico, el comportamiento temporal del carbono, en sus diferentes fracciones, emitido por diversas fuentes e identificar el tipo de fuentes emisoras de carbono y colaborar en el complemento de medidas regulatorias y gestión de este contaminante en México. Esto será posible gracias a que se tiene un acuerdo con el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) de la CDMX para compartir estos resultados y contribuir al mejoramiento de la calidad del aire en la CDMX.

#### **2.4. Hipótesis**

Es posible determinar el aporte de fuentes fósiles y contemporáneas en muestras de aerosoles atmosféricos mediante su composición y su análisis de  $^{14}\text{C}$  con Espectrometría de Masas con Aceleradores.

## **Capítulo 3. Técnicas analíticas**

La incorporación de nuevas técnicas de análisis en el estudio de aerosoles atmosféricos se está volviendo fundamental para el monitoreo de emisiones tanto en escala regional como global. Ya que la química del aire es muy compleja y extensa, además de que algunas sustancias o compuestos se encuentran en concentraciones muy bajas. Lo que hace indispensable el uso de técnicas más sensibles con una alta precisión y exactitud, para así ayudar a un mejor entendimiento de los procesos físicoquímicos que suceden en la atmósfera y la caracterización, en particular, de los aerosoles carbonosos. Una de ellas es la EMA, que comienza a incorporarse al estudio de aerosoles atmosféricos en México.

En este capítulo se muestran las técnicas empleadas para el análisis de aerosoles carbonosos colectados en filtros. Se describen las técnicas, principios e instrumentación de la EMA, del análisis del contenido carbonoso y dos técnicas de análisis elemental, la Cromatografía de Intercambio Iónico y la Fluorescencia de Rayos X.

### **3.1. Análisis del contenido de carbono con un Analizador Elemental (AE)**

Un analizador elemental (AE) es utilizado para determinar el contenido total de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre (en ocasiones puede medir también oxígeno) en diferentes tipos de muestra, ya sea orgánica e inorgánica. Esta técnica permite un análisis simultáneo de elementos por combustión de la muestra, separación de gases no deseados y detección de la conductividad térmica.

El AE utilizado en este estudio fue el VarioMICRO Cube (Elementar Analysensysteme GmbH). Permite analizar hasta 120 muestras en un rango de >1 a 10 mg con una precisión menor o igual a 0.1%, en la determinación de CHN y CHNS, con un tiempo máximo de duración del análisis de 11 min (depende de la cantidad del elemento a medir y el peso de la muestra). Éste analizador es manejado por un software de la misma marca (EAS VarioMICRO), por el cual se selecciona el modo operacional (CHN, CHNS, CNS, CN, N o S) que se desea usar, las temperaturas de operación deseadas, se registra el peso, nombre de la muestra y el orden en que se van a colocar en el carrusel (sistema de posicionamiento de muestras) del AE. El software muestra las gráficas de los parámetros y flujo de los gases operacionales para cada muestra analizada, arrojando los resultados de humedad de la muestra, porcentajes de los elementos deseados y si ocurrió algún error en la medición, además del tiempo y fecha del análisis.

El principio de esta técnica consiste en la combustión de la muestra de aerosoles para convertir todo el carbono a CO<sub>2</sub>. Antes de introducirse la muestra, el detector de conductividad térmica realiza un ajuste automático a cero de la señal de medición, el oxígeno comienza a dosificarse y se mezcla con el gas acarreador (He), la muestra es introducida en la columna de combustión y comienza la

medición de los elementos, iniciando con la integración de N, en seguida de C y después de los demás elementos deseados.

Dependiendo del modo operacional el CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> se adsorben juntos en la columna de adsorción a excepción del N<sub>2</sub> y es el primer componente que ingresa al detector y es medido. La columna de adsorción es calentada y el CO<sub>2</sub> es liberado y entra al detector con el gas acarreador. El detector envía una señal eléctrica a un microcontrolador, éste controlador digitaliza e integra la señal. El contenido porcentual del elemento se calcula a partir del contenido absoluto del elemento (integración) y el peso de la muestra. Así sucede con los demás compuestos a medir. Cuando todos los elementos deseados son medidos, la columna de adsorción es enfriada para analizar la siguiente muestra (Elementar Analysensysteme GmbH, 2009).

### **3.2. Análisis de <sup>14</sup>C con Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA)**

La espectrometría de masas con aceleradores es una técnica ultrasensible para el análisis isotópico en la cual átomos extraídos de una muestra son ionizados y acelerados a altas energías (~1 MeV). Esta técnica permite analizar con gran precisión la composición de una muestra y detectar isótopos, separando los núcleos atómicos en función de su energía y su relación masa/carga (m/z).

La principal diferencia entre la espectrometría de masas con aceleradores y la espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) convencional yace en la energía con la cual los iones son acelerados. En MS, las energías son de miles de electrón volts (1keV=1.6x10<sup>-16</sup>J), en cambio en EMA las energías son de millones de electrón volts (MeV) lo cual se logra mediante el uso de aceleradores de partículas originalmente diseñados para investigación en Física nuclear.

En el sistema EMA del Laboratorio Nacional de espectrometría de masas con aceleradores (LEMA) del IFUNAM, el acelerador tipo tándem de 1MV (Ver Figura 2) (High Voltage Engineering Europa) está acoplado a dos espectrómetros de masas.



**Figura 2.** Espectrómetro de Masas con Aceleradores del LEMA.

Una consecuencia del uso de altas energías es la posibilidad de separar átomos y moléculas que tienen la misma masa. Por ejemplo, en la detección del  $^{14}\text{C}$  el principal isobaros contaminante de masa 14 es el Nitrógeno, que es eliminado en la fuente de iones. Otros isobaros son las moléculas  $^{13}\text{CH}$  y  $^{12}\text{CH}_2$  que son eliminadas al usar altas energías. Esto permite la medición del isótopo  $^{14}\text{C}$  a concentraciones tan bajas como 1 en  $10^{15}$  átomos, un factor  $10^5$  veces menor que en espectrometría de masas convencional. Más aún, esta sensibilidad puede ser lograda para muestras tan pequeñas como 50  $\mu\text{g}$ , siendo el costo y la complejidad los límites de la técnica.

El primer elemento del sistema EMA es un carrusel con capacidad para 50 cátodos. Al colocar los cátodos con la muestra de grafito, en el carrusel, el proceso de análisis comienza con la erosión iónica del grafito utilizando iones Cesio ( $\text{Cs}^+$ ), originando un pulso corto e intenso de iones negativos. El primer imán realiza la separación de masa inicial. Posteriormente, los iones cargados negativamente entran a un acelerador, el cual posee a la mitad una terminal cargada positivamente a 1 MV y un canal con un gas de baja presión (Ar, argón). Los iones

son acelerados y forzados a pasar a través del argón, que elimina los electrones de los iones para producir iones positivos multicargados con energías de varios MeV. Los iones moleculares son destruidos, ya que estos no son estables con carga mayor a +1. Los iones de carbono de carga +2 seleccionados, son nuevamente acelerados por la repulsión de la terminal positiva y son inyectados a un separador magnético (imán de alta energía) donde los isótopos estables ( $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y el  $^{14}\text{C}$  son separados. Los isótopos  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  son contados a la salida de este imán, mientras que los iones de masa 14 son introducidos a un deflector electrostático que separa los iones por carga y energía, antes de llegar al detector, que consiste en un detector de gas. Aunque todos los iones que llegan a la entrada del detector tienen la misma energía cinética, la tasa a la que la energía de un ion particular pierde energía al chocar con el gas isobutano en el detector es dependiente del número atómico del ion entrante (Solís *et al.*, 2014).

Una ventaja de EMA es su gran precisión y tiempo de medición de unos minutos. Al realizar el análisis de  $^{14}\text{C}$  con el espectrómetro de masas del LEMA se pueden obtener resultados exactos y precisos con una exactitud del 0.3 % para muestras modernas (Solís *et al.*, 2014). Otra ventaja es la posibilidad de medir muestras pequeñas, de microgramos a un miligramo de carbono, de gran utilidad especialmente en el estudio de aerosoles, cuya masa es considerablemente pequeña (Gómez *et al.*, 2016).

Como antes se mencionó, los aerosoles están compuestos por una mezcla de especies químicas, las cuales le dan ciertas propiedades. Al identificar estas especies se puede contribuir a la estimación del origen de los aerosoles. Se han desarrollado diferentes técnicas para muestrear y medir aerosoles. Las empleadas en este trabajo son sólo dos: la Fluorescencia de Rayos X (FRX) y la Cromatografía de Intercambio Iónico (CII).

### **3.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

La FRX es una poderosa y eficiente herramienta analítica utilizada para medir elementos traza, empleada en biología, medicina, arqueología, ciencia forense y en el ambiente (Espinosa *et al.*, 2012). Es un método analítico no destructivo de espectrometría de emisión de rayos X, capaz de detectar simultáneamente varios elementos en sólidos y líquidos con una alta sensibilidad. Este método se basa en la medición de las longitudes de onda e intensidades de las líneas espectrales de los rayos X emitidos por excitación secundaria. Su principio es el siguiente: mediante un tubo de rayos X se emite un haz de luz, el cual irradia la muestra y excita los electrones presentes. Los electrones recién expelidos de los átomos emiten líneas secundarias con longitudes de onda características de ese elemento, lo cual permite saber de qué elemento se trata, así se tiene un análisis cualitativo. Y esas longitudes de onda tienen intensidades relacionadas con la concentración de los elementos presentes, por lo que se tiene también un análisis cuantitativo. El resultado de esta determinación se presenta como un espectro (Carreras *et al.*, 2004; Landsberger y Creatchman, 1999; Verma, 2007).

### **3.4. Cromatografía de Intercambio Iónico (CII)**

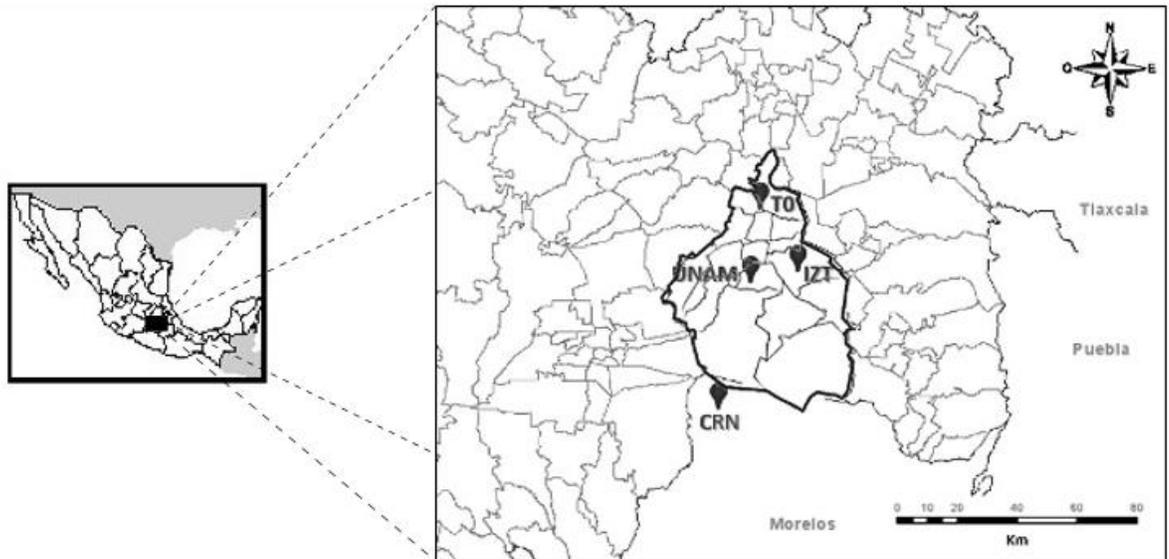
La CII es una técnica de separación que proporciona un análisis de iones orgánicos e inorgánicos de una muestra. Está técnica ha sido empleada en el análisis del ambiente, en aerosoles atmosféricos, lluvia acida, agua residual, fertilizantes y pesticidas, extractos de plantas y suelos, así como también en la medicina y en la industria. Tiene la capacidad de determinar varios iones simultáneamente, trabaja con muestras pequeñas, es de rápida respuesta y alta sensibilidad. Esta ampliamente recomendada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés).

El principio de esta técnica consiste en una fase estacionaria, que puede ser un medio poroso que contiene grupos ionizados, y una fase móvil (también llamado eluyente) que posee iones de signo contrario a la fase estacionaria. Estas fases se encuentran dentro de una columna por la cual se hace pasar la muestra, ésta es arrastrada por la fase móvil y los diferentes solutos de la muestra se van adsorbiendo en el medio poroso ionizado de acuerdo a su atracción electrostática, lo que permite que los solutos lleguen al final de la columna en diferentes tiempos y así sean medidos e identificados por un detector de conductividad. Los iones que llegan a final de la columna lo hacen junto al eluyente, para inhibir la señal de éste y sólo medir los iones, se utiliza un supresor. Finalmente, el detector de conductividad transmite la señal de los iones a un sistema de recolección de datos, el cual identifica y cuantifica los iones integrando el área bajo el pico mostrando los resultados como un cromatograma (Ponce *et al.*, 2018; Hidalgo *et al.*, 2016; Fritz y Gjerde, 2009).

## **Capítulo 4. Metodología**

### **4.1. Zona de estudio (Sitios de muestreo)**

El muestreo de aerosoles atmosféricos, en este estudio, se llevó a cabo en cuatro sitios (Ver Figura 3). Tres de estos sitios están localizados en la Ciudad de México: Instituto Mexicano del Petróleo (T0, nombrado así durante la campaña MILAGRO) una zona predominantemente industrial; Iztapalapa (IZT) con alta densidad poblacional y gran influencia de transporte público; y Ciudad Universitaria (UNAM) con baja densidad poblacional. El cuarto sitio de muestreo fue Cuernavaca (CRN) seleccionado como control, ya que está localizado en un área semi-urbanizada y de bosque.



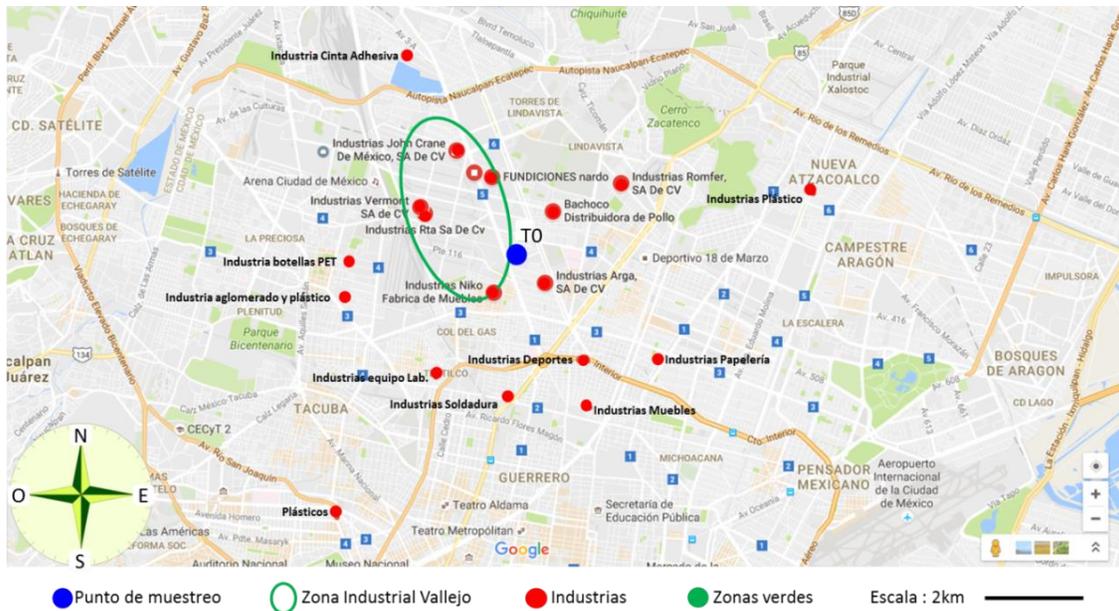
**Figura 3.** Localización de los cuatro sitios de muestreo.

Cabe destacar que, en la campaña 2012 se colectaron aerosoles en los cuatro sitios (T0, UNAM, IZT y CRN), durante noviembre y diciembre del 2012 (parte de la temporada seca-fría del año, para este trabajo se definirá como temporada seca-fría a los meses de enero-marzo y noviembre-diciembre de cada año). Y en las campañas de 2015 a 2017 se colectó sólo en UNAM, ya que se buscaba observar la variación temporal del contenido carbonoso de los aerosoles durante un periodo de tiempo largo, además de que se contaba con sólo un equipo de muestreo.

#### **4.1.1. Caracterización de los sitios de muestreo**

Se caracterizaron los cuatro sitios de muestreo de acuerdo con las posibles fuentes fósiles y contemporáneas más cercanas, en un radio de 6 km a la redonda. Cada Figura tiene la siguiente nomenclatura: el sitio de muestreo está señalado con un punto de color azul, las zonas verdes como parques, bosques y reservas ecológicas con puntos verdes y las industrias u otras fuentes de emisión antropogénica con puntos rojos. La Figura 4 muestra la ubicación del sitio T0

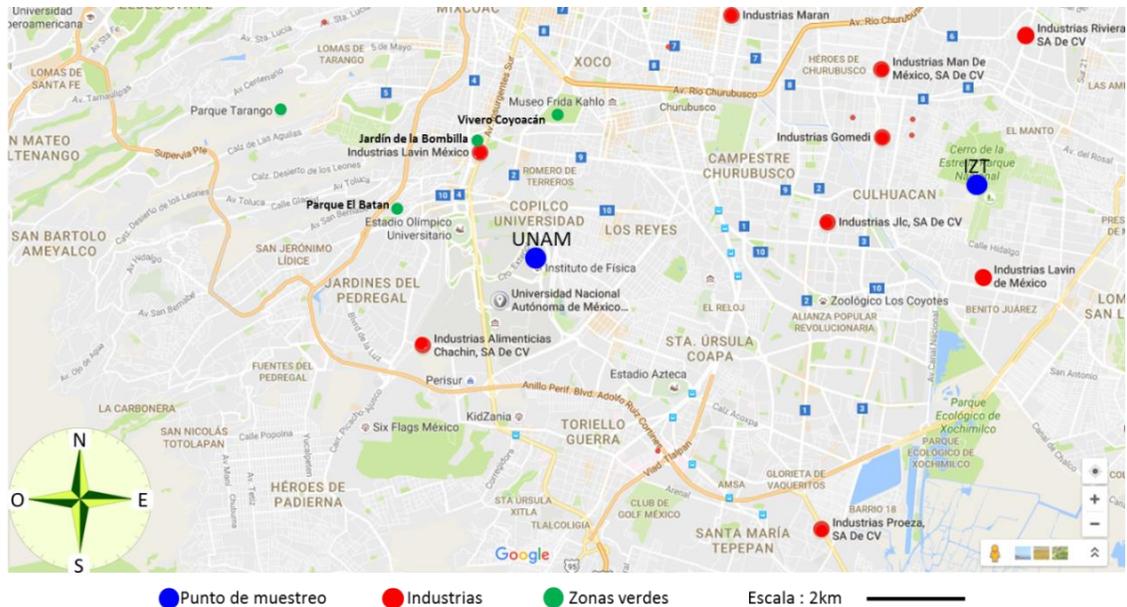
(Instituto Mexicano del Petróleo) y las principales fuentes de emisión a sus alrededores. Este sitio se muestreo sólo en la campaña de 2012.



**Figura 4.** Ubicación del sitio T0 (19°29'21.6" N, 99°08'51.2" O, CDMX).

El sitio T0 se encuentra en los límites de la zona industria de Vallejo (óvalo color verde señalado en la Figura 4) en la CDMX. Como se puede apreciar, existe gran cantidad de otras industrias cercanas que podrían contribuir con un significativo aporte de carbono fósil a los aerosoles atmosféricos colectados.

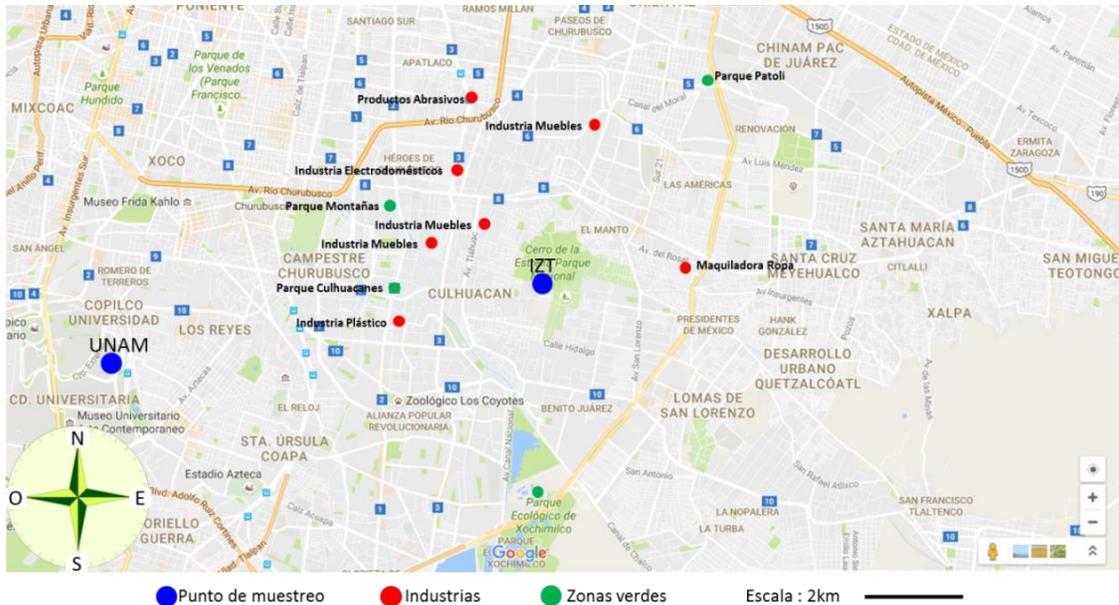
El sitio UNAM se encuentra dentro de Ciudad Universitaria (Figura 5). En la campaña del 2012 se colectaron las muestras de aerosoles en el edificio principal del Centro de Ciencias de la Atmósfera y en las campañas de 2015-2017 en el edificio Colisur del Instituto de Física. Estos dos edificios están a aproximadamente 100 metros uno del otro, por lo que el punto de muestreo en el mapa no se ve alterado.



**Figura 5.** Ubicación del sitio UNAM (19°19'35.0" N, 99°10'34.0" O, CDMX).

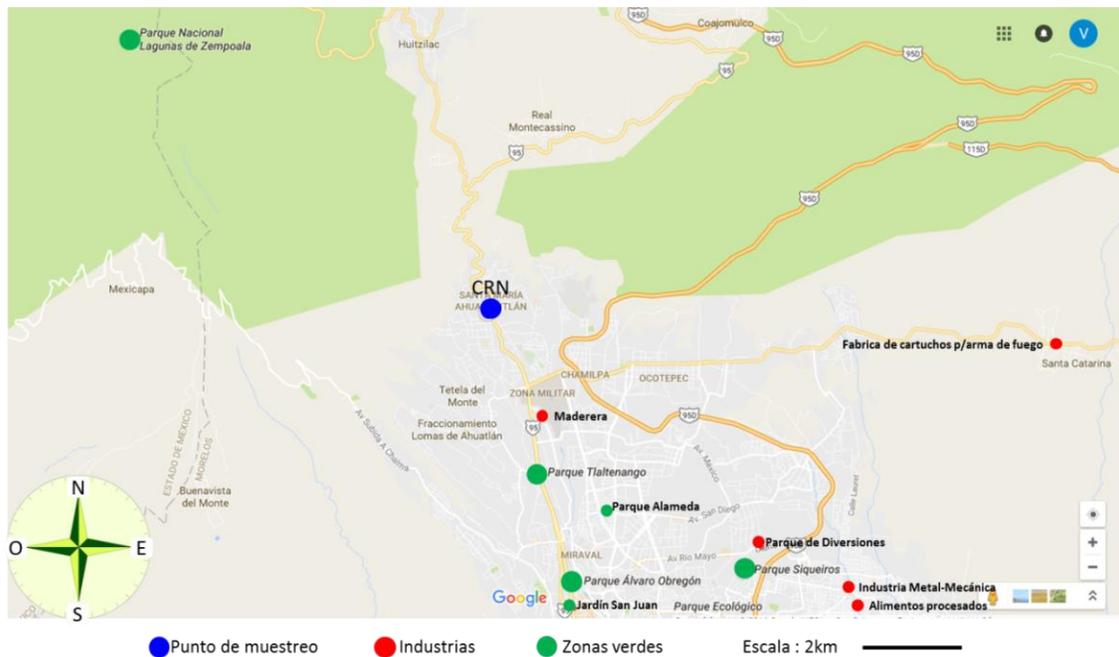
El sitio UNAM se caracteriza por el tránsito local, sus áreas verdes y reserva ecológica, así como de sus edificios académicos (Moya *et al.*, 2003). Fuera de la Ciudad Universitaria se encuentran algunos parques (norte y noroeste) y pocas industrias. Cabe mencionar que el sitio de muestreo IZT está a 10 km aproximadamente del sitio de muestreo de la UNAM, por lo que pueden compartir algunas fuentes de emisión.

La Figura 6 muestra el sitio de muestreo IZT. Este sitio se muestreo sólo en la campaña de 2012. Este se encuentra en las faldas del Cerro de la Estrella en la delegación Iztapalapa de la CDMX. Las industrias dentro del radio de los 6 km a la redonda, son principalmente de fabricación de muebles de madera. Cabe mencionar que el punto de muestreo está en una zona sin pavimentación de calles y gran uso de leña como combustible.



**Figura 6.** Ubicación del sitio IZT ( $19^{\circ}20'23.3''$  N,  $99^{\circ}05'36.8''$  O, CDMX).

El sitio de muestreo CRN se encuentra a orillas de la Ciudad de Cuernavaca (Ver Figura 7), en una zona semi-urbana, rodeada de mucha vegetación y calles pavimentadas. Con parques y zonas verdes cercanas, y alejado de las industrias.



**Figura 7.** Ubicación del sitio CRN ( $18^{\circ}58'46.4''$  N,  $99^{\circ}15'16.2''$  O, CDMX).

## 4.2. Gravimetría

Todos los filtros desde la campaña 2012, hasta las de 2015-2017 fueron acondicionados y pesados en el laboratorio de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del SIMAT del gobierno de la CDMX, estación Vallejo (C5), bajo los siguientes parámetros: temperatura de  $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$  y humedad relativa de  $40 \pm 5 \%$  por 24 horas, en un cuarto limpio exclusivo para filtros de aerosoles atmosféricos y una balanza analítica de alta precisión con cámara y tapa para filtros de 20 x 25 cm (Ver Figura 8).



**Figura 8.** Balanza analítica para filtros usada en el C5 (RAMA).

## 4.3. Campaña 2012

### 4.3.1. Muestreo de aerosoles atmosféricos $\text{PM}_{10}$

Para esta campaña, el muestreo se llevó a cabo en los cuatro sitios, T0, IZT, UNAM y CRN (anteriormente mencionados). Los aerosoles fueron colectados en filtros de cuarzo pre-quemados (Pallflex 2500 de 20 x 25cm, QAT-UP; Pall Sciences, Ann Arbor, MI, USA) usando un muestreador de alto volumen de  $\text{PM}_{10}$  con un flujo de  $1.9 \text{ m}^3/\text{min}$  (Graseby Andersen SA-2000H) (calibrado con placas de orificio de acuerdo a la NOM-035-SEMARNAT-1993, que establece el procedimiento para la calibración de los equipos de medición de partículas en el aire ambiente). El periodo de muestreo fue de 48 horas en la temporada seca-fría

de 2012 (19 de noviembre a 06 de diciembre) para los cuatro sitios. Los filtros fueron envueltos en papel aluminio y almacenados a 4°C, para minimizar la pérdida y evaporación de algunos compuestos de la muestra por manipulación y transportación del mismo. Adicionalmente, se midieron los parámetros meteorológicos de temperatura, humedad, presión, velocidad y dirección del viento, para cada sitio de muestreo. Cada filtro se dividió en cuatro partes para los diferentes análisis: 1) TC, EC y OC, 2)  $^{14}\text{C}$ , 3) componentes elementales y 4) composición iónica.



**Figura 9.** Muestreador de partículas de alto volumen.

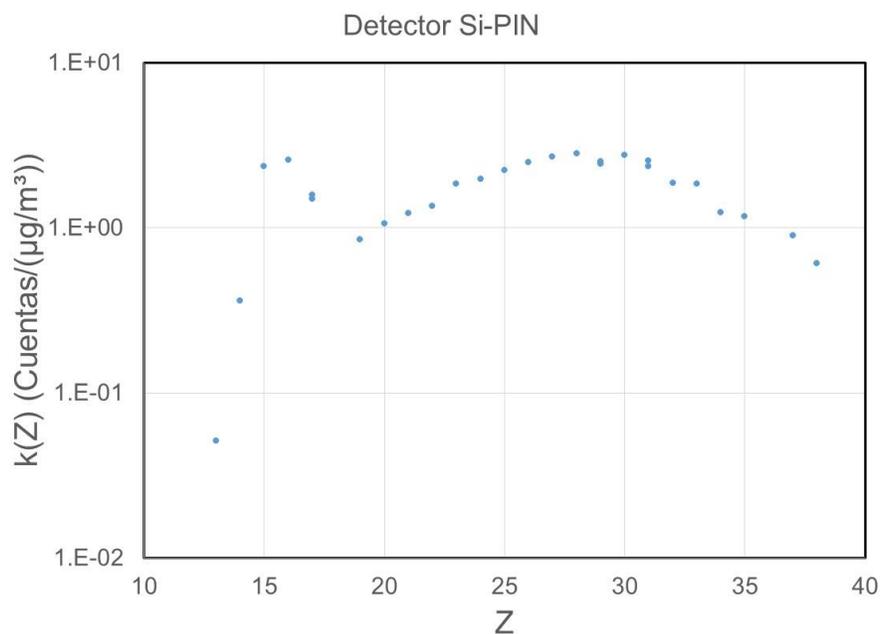
#### **4.1.1. Determinación de TC, OC y EC por método coulombimétrico**

Para la obtención de TC y OC se hicieron dos perforaciones a cada filtro de aerosoles y se midió directamente en un analizador de carbono (UIC modelo CM5014). La combustión de la muestra fue a temperatura constante (700°C para TC y 500°C para OC), los gases generados son arrastrados a través de un catalizador/depurador de cromato de bario para asegurar que todos los compuestos se conviertan a  $\text{CO}_2$ . Los gases de interferencia son depurados con

ácido de dicromato en dióxido de silicel/manganeso, después el CO<sub>2</sub> producido se mide por titulación coulombimétrica. El EC se obtuvo por diferencia del TC y OC. Estos resultados son presentados en porcentaje (%).

#### **4.1.2. Determinación de elementos por FRX**

Para este análisis, se empleó el espectrómetro de FRX desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM, que consta de un tubo de rayos X Oxford con ánodo de Rh (Rodio) y un detector XR-100CR Si-PIN Amptek (Bedford, MA, USA) (resolución de 180 eV a 5.9 KeV). El detector fue calibrado con estándares de película delgada MicroMatter (Vancouver, Canadá), cada uno con espesor nominal de 50 (5 %)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de los siguientes elementos o compuestos: Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KCl, KI, CaF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ZnTe, AsGa, Ge, CdSe, RbI, SrF<sub>2</sub>. La Figura 10 se muestra la curva de calibración del detector Si-PIN en función del número atómico (Z) del elemento en cuestión. Se cortó una porción de cada filtro ya muestreado de aproximadamente 1.5 x 2.5 cm y se montó en un marco de diapositiva. No se le realizó ningún pretratamiento a la muestra. Se colocó la muestra directamente en el dispositivo de posicionamiento de muestreo del espectrómetro de FRX y se hizo el análisis bajo los siguientes parámetros de operación del tubo de rayos X: 50 kV y una corriente de 500  $\mu\text{A}$  durante 900 segundos. Se midieron los siguientes elementos: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu y Zn. Los espectros de los elementos medidos en las muestras de aerosoles, se obtuvieron con el programa ORTEC (Oak Ridge, TN, USA) ADC y Maestro ®, se integraron con el código computacional QXAS-AXIL (versión WinQXAS) (Espinosa *et al.*, 2012; Mejía-Ponce *et al.*, 2018) para poder obtener sus concentraciones.



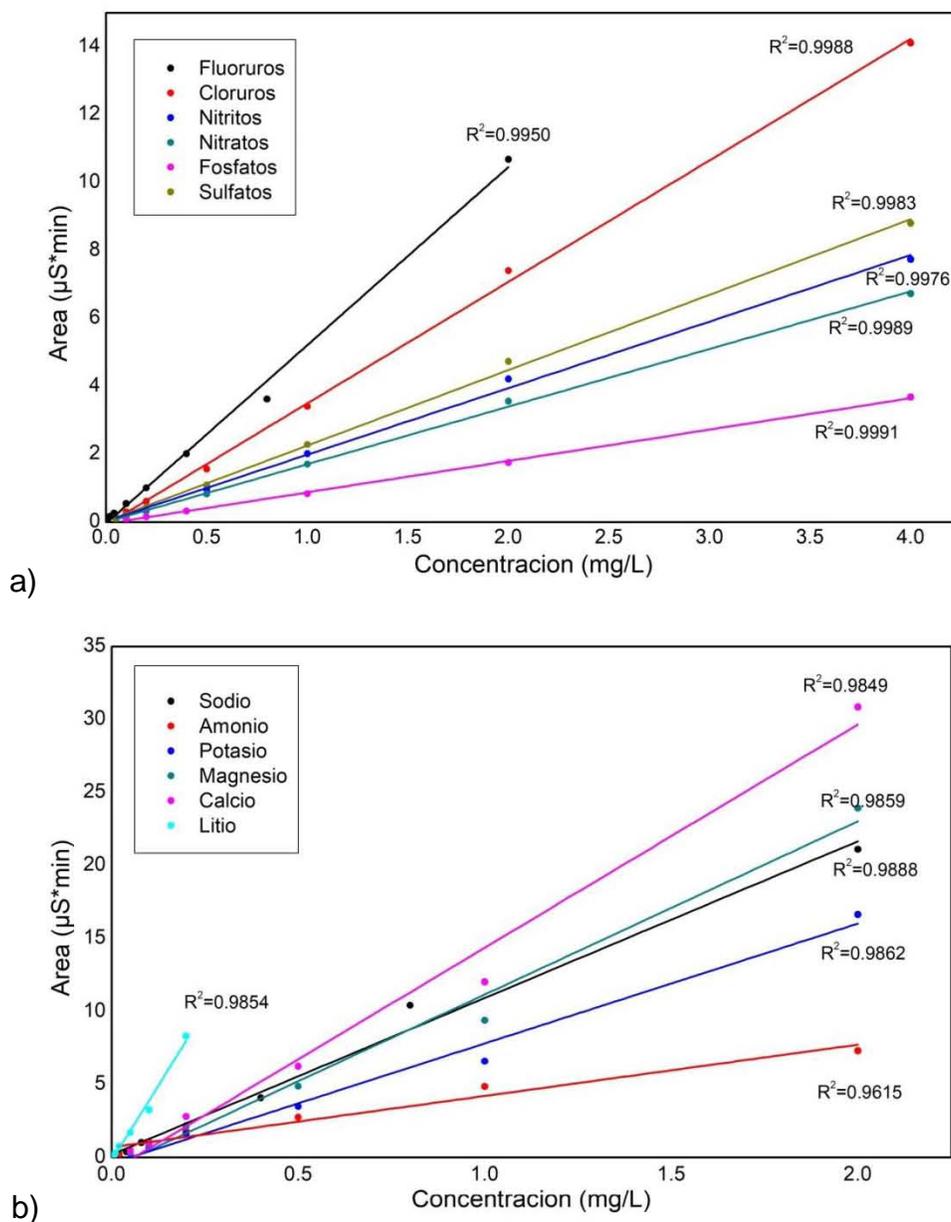
**Figura 10.** Curva de calibración del detector Si-PIN en función del número atómico de cada elemento medido por FRX, con estándares MicroMatter.

#### 4.1.3. Determinación de iones por Cromatografía de intercambio iónico

Para el análisis de componentes iónicos se usó un cromatógrafo de iones de alta resolución (Perkin-Elmer, modelo isocrático LC Puma 250). Se cortó una tira de 2 x 8 cm aproximadamente de cada filtro muestreado para hacer la extracción para el análisis de iones. La extracción se realizó sumergiendo la tira de filtro en 10 ml de agua desionizada en un frascos de nalgene de polietileno de alta densidad y se metió en un baño ultrasónico durante una hora, la solución resultante se agitó por 6 horas a 350 rpm y finalmente se filtró a 0.2 µm para evitar la saturación de la columna de cromatografía de intercambio iónico.

Después de la extracción, la muestra se inyectó por medio de un inyector de válvula a la columna (Hamilton PRP-X100) ya cargada con la fase estacionaria y el eluyente. La mezcla del eluyente y la muestra fue transportada a través de la columna en dónde se realiza la separación de los iones. Sucesivamente, los iones del eluyente son neutralizados en la columna supresora (Alltech 335SPCS) y la

conductividad de los iones separados son medidos por el detector. Los siguientes iones fueron cuantificados:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . Para la calibración de aniones se utilizaron estándares DIONEX SEVEN ANION II y para cationes DIONEX SIX CATION II. En la Figura 11 se muestran las dos curvas de calibración empleadas.



**Figura 11.** Curva de calibración para a) aniones y b) cationes para CII.

## **4.4. Campañas 2015-2017**

### **4.4.1. Muestreo de aerosoles atmosféricos PM<sub>2.5</sub>**

El muestreo se llevó a cabo sólo en un sitio de la Ciudad de México, la UNAM. En esta ocasión se colectaron aerosoles PM<sub>2.5</sub>, ya que se considera que esta fracción tiene mayor contenido de carbono (Karambelas, 2013; Zhang *et al.*, 2017). Los aerosoles fueron colectados en filtros de cuarzo (Pallflex 2500 de 20 x 25cm, QAT-UP; Pall Sciences, Ann Arbor, MI, USA) usando un muestreador de alto volumen de PM<sub>2.5</sub> con un flujo de 1.9 m<sup>3</sup>/min (Graseby Andersen SA-2000H) (calibrado con placas de orificio de acuerdo a la NOM-035-SEMARNAT-1993, que establece el procedimiento para la calibración de los equipos de medición de partículas en el aire ambiente). Se almacenaron de la misma forma que en la campaña 2012. El periodo de muestreo para cada muestra fue de 48 horas. Cada campaña se conformó de dos temporadas: Temporada 1 de 2015 (T1, febrero 18-abril 26) y Temporada 2 de 2015 (T2, noviembre 25-diciembre 31); Temporada 1 de 2016 (T1, enero 01-marzo 18) y Temporada 2 (T2, noviembre 25-diciembre 31) y sólo una Temporada de 2017 (T1, enero-febrero). Se midieron los parámetros meteorológicos. Cada filtro se dividió en tres partes para los diferentes análisis: 1) TC, EC y OC, 2) <sup>14</sup>C y 3) componentes elementales.

### **4.4.2. Determinación de TC con un AE**

Para obtener el TC de las muestras se hizo una perforación de cada filtro de aerosoles, se encapsuló en un crisol de estaño y se quemó en el Analizador Elemental (AE) tipo Vario MICRO CUBE (Elementar Analysensysteme GmbH) a 950°C en presencia de oxígeno. El AE se calibró siguiendo las instrucciones del manual de usuario (Elementar Analysensysteme GmbH, 2009) y el software del mismo (EAS vario MICRO modo operacional CN), usando la acetanilida como estándar. El AE mide directamente el porcentaje de carbono contenido en la muestra.

#### 4.4.3. Determinación de OC y EC con Protocolo LEMA

La técnica que se utilizó para la determinación de la fracción de OC (Protocolo LEMA) para estas campañas, se implementó en el laboratorio LEMA con el AE (Ver sección 5.2.2.). Consta de una oxidación térmica de la muestra a 530°C con una corriente de O<sub>2</sub> por 80 segundos, para generar CO<sub>2</sub>, el cual es considerado la fracción asignada como OC. El porcentaje de OC lo arroja automáticamente el programa del AE.

El porcentaje de EC se determina por diferencia entre el TC (obtenido anteriormente en la sección 4.2.2.) y el OC.

Cabe mencionar que, los valores de TC, OC y EC se presentan en el Capítulo de Resultados en porcentaje y en concentración. Dichas concentraciones se obtuvieron de la siguiente forma:

$$[\text{TC, OC, EC}] = \frac{\text{Concentración de partículas } \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right) * \text{Porcentaje de carbono } (\%)}{100} \quad \text{Ec. 1}$$

donde *Concentración de partículas* es la concentración de cada filtro muestreado en microgramos por metro cúbico (la Ec. 2 muestra cómo se obtiene este valor), el *Porcentaje de carbono* es el porcentaje ya sea de TC, OC o EC obtenido directamente de los equipos de análisis (AE Vario y A de carbono UIC).

$$[\text{Partículas}] = \frac{\text{Masa colectada } (mg)}{\text{Gasto volumétrico de muestreo } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{min}}\right) * \text{Tiempo total de muestreo } (min)} \quad \text{Ec. 2}$$

donde *Masa colectada* es la masa total de muestra del filtro en miligramos, el *Gasto volumétrico de muestreo* es el flujo de aire muestreado durante el tiempo de muestreo en metros cúbicos por minuto, y el *Tiempo total de muestreo* es el

tiempo que estuvo funcionando el muestreador para coleccionar la muestra en minutos.

#### 4.4.4. Determinación de elementos por FRX

En esta campaña se midieron sólo elementos de las muestras de aerosoles por FRX de la misma forma que en la campaña 2012 (Ver sección 4.1.2).

### 4.5. Análisis de $^{14}\text{C}$

#### 4.5.1. Grafitización de la muestra

Para el análisis de  $^{14}\text{C}$ , se utilizó el carbono ( $\text{CO}_2$ ) generado en la determinación de TC y OC (Secciones 4.2.2. y 4.2.3.). Una vez ocurrida la combustión de la muestra en el AE, el  $\text{CO}_2$  producido se grafitiza (convierte en grafito) con un equipo automatizado de grafitización (AGE III, Ion Plus), que consta de una unidad de grafitización, acoplados a una computadora (Ver Figura 12). El grafito obtenido es prensado en un cátodo de aluminio y posteriormente se mide el contenido de  $^{14}\text{C}$  directamente por EMA (Ver sección 4.4.2.).



**Figura 12.** Analizador Elemental (izquierda) y AGE III (derecha) del LEMA.

En el AGE III, todo el sistema de sensores de válvulas, hornos, temperatura y presión se controlan por medio de una computadora (control operacional), la cual utiliza un programa llamado LabVIEW.

Para el acondicionamiento de la muestra, se colocaron en la base de los tubos de reacción cinco miligramos de hierro (hierro Alfa Aesar 325 mesh). El hierro es primeramente calentado por aire (150 s, 500°C), y luego reducido en tres pasos por hidrógeno (800 mbar) a la misma temperatura. El propósito de este paso es eliminar las especies de carbono presentes y activar el catalizador de hierro.

Posteriormente, la muestra se quemó en el AE (950°C por 10 min). La capsula de estaño (ya con la muestra) se deja caer en la columna de combustión, se quema en oxígeno con helio como gas acarreador. El exceso de oxígeno es eliminado en la columna de reducción con cobre y después los gases de combustión (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) son separados. Los gases individuales resultantes en el gas acarreador (He) son detectados por medición de la termoconductividad antes de salir del AE. Con una válvula de cuatro puertos se cambia la corriente de gases, para llevarlos hacia una trampa de zeolita o para desecharlos. Primero se desecha el N<sub>2</sub>, después el CO<sub>2</sub> es absorbido en la trampa a 30°C y finalmente el H<sub>2</sub>O es desechada también.

La trampa es calentada a 450°C para liberar el CO<sub>2</sub> en uno de los reactores. Debido a la diferencia de volumen, las pérdidas causadas por la expansión son menores a 10%. Para obtener tamaños de la muestra uniformes el CO<sub>2</sub> en exceso es liberado del reactor hasta llegar a la presión deseada. Por último, el hidrógeno (99.995%) se añade poco a poco hasta llegar a la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> preestablecida. Para evitar las pérdidas de CO<sub>2</sub> del reactor, el hidrógeno es inyectado a través de un capilar con un diámetro interno de 0.5 mm a una velocidad relativamente alta. La trampa se limpia por calentamiento a 500°C con helio, antes de hacerse otra carga.

Ya que están cargados los reactores, se encienden los refrigeradores y los hornos suben para iniciar la grafitización. Durante el proceso, se monitorea la disminución de presión de los gases de reacción. Una vez que la presión se estabiliza y la

reacción se completa, los tubos con el grafito se retiran, y el grafito se deposita y se prensa en cátodos de aluminio. Posteriormente son analizados por EMA.

#### 4.5.2. Determinación de $^{14}\text{C}$ por EMA

La mezcla de grafito/Fe comprimida en el cátodo de aluminio se analiza directamente en el equipo EMA. Todos los valores de los aerosoles son normalizados contra un material de referencia de concentración de  $^{14}\text{C}$  conocida. Para esto se usa en forma rutinaria en el LEMA el patrón NIST SRM 4990C ácido oxálico (OXAll). El blanco utilizado para  $^{14}\text{C}$  es el ácido ftálico ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ) que carece de  $^{14}\text{C}$ . La precisión del EMA- $^{14}\text{C}$  fue 0.3% para una muestra de 1 mg de carbono (Solis *et al.*, 2014). Los resultados de  $^{14}\text{C}$  obtenidos se expresan como fracción de carbono moderno ( $f_M$ ), y se obtienen de los cocientes  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de la muestra y del estándar OXAll, siguiendo la convención de Stuiver y Polach (1977).

#### 4.5.3. Determinación de $f_M$ y porcentaje de carbono moderno (pMC)

La abundancia de  $^{14}\text{C}$  es expresada como la relación entre la abundancia de  $^{14}\text{C}$  y  $^{12}\text{C}$ . El valor de este cociente para una muestra ( $R^{14}\text{C}_{\text{muestra}}$ ) es expresada en relación al cociente del estándar de carbono moderno,  $R^{14}\text{C}_{\text{std}}$ . La relación de  $R^{14}\text{C}_{\text{muestra}}$  y  $R^{14}\text{C}_{\text{std}}$  es la fracción de carbono moderno,  $f_M$  de la muestra (Ver Ec. 3):

$$f_{M(\text{muestra})} = \frac{\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}(\text{muestra})}{\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}(\text{std})} = \frac{R^{14}\text{C}_{\text{muestra}}}{R^{14}\text{C}_{\text{std}}} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $R^{14}\text{C}_{\text{std}}$  corresponde al 95% de la concentración de  $^{14}\text{C}$  (en 1950) del Ácido Oxálico I (NBS SRM 4990B, OXA-I) normalizado a un valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -19$  partes por mil. Como el estándar OXA I ya está agotado, se introdujo el Ácido

Oxálico II (NBS SRM 4990C, OXAI), que es utilizado actualmente por la mayoría de los laboratorios. El cociente OXAI/ OXAI = 1.2933, de manera que:

$$R^{14}C_{std} = 0.95 * R^{14}C_{OXAI} = 0.7459 * R^{14}C_{OXAI}$$

Una nomenclatura alternativa para  $f_M$  es porcentaje de carbono moderno, pCM, donde  $pCM = 100x f_M$ .

#### 4.6. Obtención de FC y BC

El término BC nos indica la concentración o porcentaje de carbono que es  $^{14}C$  proveniente de la quema de biomasa en relación al  $^{14}C$  presente en el momento y lugar dónde fue emitido ese carbono. Y el FC indica el carbono emitido en el mismo momento y lugar, pero que no es  $^{14}C$ .

Estos se calcularon a partir de la fracción de carbono moderno,  $f_M$  (pMC / 100) y carbono total (%), si se requiere que el resultado de BC sea en porcentaje o  $\mu g/m^3$ , si se requiere en concentración), utilizando las ecuaciones 1 y 2, propuestas por Takahashi (Takahashi *et al.*, 2007):

$$BC_{OC \ o \ TC} = (pMC_{OC \ o \ TC} / 100 * OC \ o \ TC * f) \quad \text{Ec. 4}$$

$$FC_{OC \ o \ TC} = OC \ o \ TC - BC_{OC \ o \ TC} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde  $f$  es un factor de corrección definido como  $100 / pMC^*$ . El valor de  $pMC^*$  varía de acuerdo al año de muestreo. Para 2012 es  $pMC^* = 102.4 \pm 0.25$  y para 2015-2017 es  $pMC^* = 101.65 \pm 0.25$ . Cada campaña tiene sus propias suposiciones al utilizar estos valores (Ver secciones 5.1.3. y 5.2.4.).

## Capítulo 5. Resultados y discusión

En seguida se presentan los resultados y su discusión, en primer lugar, de la campaña realizada en la temporada seca-fría de 2012, donde se colectaron aerosoles atmosféricos en su fracción  $PM_{10}$ . Esto, para analizar las particularidades de la técnica de  $^{14}C$  aplicada a los aerosoles atmosféricos, para identificar el aporte relativo de fuentes de emisión de carbono fósil (FC) y contemporáneo (BC). A estos aerosoles se les determinó además el contenido de material carbonoso (TC, OC y EC) con un método convencional basado en coulombimetría y la abundancia de elementos químicos para llevar a cabo un balance de materia. En esta primera campaña se obtuvieron resultados comparables con aquellos obtenidos en estudios previos en la CDMX y en otros países con ciudades con características similares a los sitios de muestreo. La campaña del 2012, permitió evidenciar las diversas emisiones de la CDMX y Cuernavaca, demostrando que el  $^{14}C$  constituye una potente herramienta para poder distinguir variaciones del origen fósil y contemporáneo de los aerosoles. La experiencia ganada en el estudio de la fracción  $PM_{10}$  se aplicó a la caracterización de los aerosoles en su fracción respirable ( $PM_{2.5}$ ).

Como segunda etapa, se realizó una mega campaña en un solo sitio de muestreo (UNAM) de aerosoles en la fracción fina ( $PM_{2.5}$ ). Esta se conformó de cinco temporadas a lo largo de tres años (2015, 2016 y 2017). Cada año consta de

temporada 1 (T1) y temporada 2 (T2), realizadas de enero-abril y de noviembre-diciembre, respectivamente. A esta fracción de aerosoles se les determinó el contenido de TC, OC y EC con el Protocolo LEMA; de igual forma que en 2012, se llevó a cabo el análisis elemental, balance de materia, análisis de  $^{14}\text{C}$ , búsqueda de nuevos trazadores de quema de biomasa y la contribución fósil y contemporánea.

Con este nuevo enfoque, se distinguieron los aportes de las fuentes de emisión a los aerosoles atmosféricos y la importancia del carbono contenido en ellos. Para apoyar a las autoridades ambientales en la medición, registro, control y legislación de los aerosoles carbonosos.

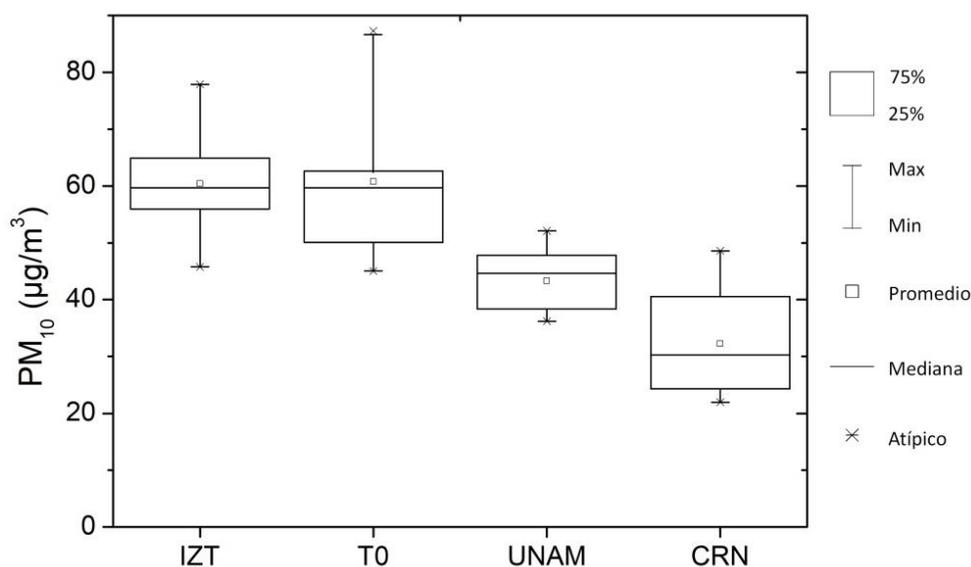
## **5.1. Campaña 2012**

Se llevó a cabo una campaña de muestreo de aerosoles de la fracción  $\text{PM}_{10}$  en la temporada seca-fría de 2012 en cuatro sitios (T0, UNAM, IZT y CRN). Se determinaron varios parámetros tales como la concentración de  $\text{PM}_{10}$ , iones y elementos, TC, OC y EC, así como el contenido de  $^{14}\text{C}$ .

### **5.1.1. Concentración de $\text{PM}_{10}$**

La Figura 13 muestra la concentración de  $\text{PM}_{10}$  en los filtros muestreados en los tres sitios de la CDMX y en la Ciudad de Cuernavaca durante la temporada seca-fría del año. Se observa que los sitios IZT y T0 tienen las concentraciones más altas. Los vientos predominantes fueron del noreste, norte y noroeste, alcanzando velocidades de 8.8 m/s el día 19 de noviembre. Las concentraciones más altas de  $\text{PM}_{10}$  las tuvo T0, pero no rebasaron el límite permisible establecido por la norma

NOM-025-SSA1-1993<sup>2</sup> (vigente para 2012), que señala una concentración máxima de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 24 horas. El sitio más limpio fue CRN, por lo que se consideró como un sitio de referencia para comparación. Los promedios y medianas de  $\text{PM}_{10}$  fueron, 43.3 y 44.6 para UNAM, 59.4 y 59.3 para IZT, 60.8 y 59.7 para T0, y 32.2 y 30.2 para CRN, respectivamente. Como se muestra en la figura los promedios y medianas son similares, indicando una distribución normal.



**Figura 13.** Diagrama de caja y bigotes de la concentración de  $\text{PM}_{10}$  para los cuatro sitios de muestreo.

### 5.1.2. Contenido de carbono con método coulombimétrico y pMC en $\text{PM}_{10}$

La Tabla 1 muestra los promedios y valores máximos de la concentración de  $\text{PM}_{10}$ , TC, OC, EC y pMC para los cuatro sitios de estudio. IZT y T0 muestran las concentraciones más altas de partículas durante el periodo de muestreo (con promedios de  $59.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $60.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente). El promedio y el máximo de  $\text{PM}_{10}$  en UNAM fueron  $43.3$  y  $52.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para CRN fueron  $32.2$  y  $48.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,

<sup>2</sup> Norma Oficial Mexicana que trata de "Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a las partículas menores de 10 micras ( $\text{PM}_{10}$ ) y su valor permisible para la concentración de estas partículas en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población".

respectivamente. Los promedios más altos para pMC se observaron en CRN (67%) y los más bajos en T0 (43%) indicando, como se esperaba, una huella más contemporánea en CRN por tratarse de una zona urbana con más vegetación y menos emisiones de CO<sub>2</sub> por la quema de combustibles fósiles. En cambio, los promedios de TC, OC y EC de cada uno de los sitios en la CDMX fueron más altos que en CRN, indicando una mayor proporción de material carbonoso en los filtros de CDMX que en CRN.

Los valores de TC, OC y EC obtenidos en este trabajo para el sitio T0 son parecidos a los reportados previamente para el sitio la Merced (MER) (zona comercial en el centro de la CDMX) (Chow *et al.*, 2002; Querol *et al.*, 2009; Vega *et al.*, 2011; Retama *et al.*, 2015).

**Tabla 1.** Promedios y máximos de la concentración de PM<sub>10</sub>, OC, EC, TC (µg/m<sup>3</sup>), y pMC (%) en 48 horas, en los cuatro sitios muestreados. Se incluyen los datos del sitio la Merced (MER) (PM<sub>2.5</sub>) para comparación.

	UNAM		IZT		T0		CRN		MER*	
	Prm	Max								
<b>PM<sub>10</sub></b>	43.3	52.1	59.4	77.9	60.8	87.3	32.2	48.6	-	-
<b>OC</b>	5.5	6.7	5.6	7.7	7.5	9.4	3.8	4.4	6.3	10.0
<b>EC</b>	3.1	4.4	3.5	5.3	3.6	5.6	1.9	3.4	4.7	6.3
<b>TC</b>	8.6	10.2	9.1	10.3	11.1	15.0	5.6	7.8	11.1	16.3
<b>pMC</b>	44	50	52	56	43	48	67	69	-	-

Prm = promedio

\* CENICA campaña 2012 (comunicación privada de S. Blanco Jiménez del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático).

La Tabla 2 muestra la comparación de los resultados de este trabajo con los de la campaña MILAGRO (Querol *et al.*, 2009), sólo para los sitios T0 y UNAM. Debido a que sólo se reportan los valores promedios para la campaña MILAGRO, no es posible hacer una comparación rigurosa.

Además, se esperan valores de pMC mayores en el mes de marzo (cuando se llevó a cabo la campaña MILAGRO), ya que hubo una mayor contribución de carbono derivado de incendios agrícolas y forestales (Aiken *et al.*, 2007; Gaffney *et al.*, 2008). Los valores de pMC para este estudio son más bajos, ya que en noviembre-diciembre se emite una mayor cantidad de carbono por el alto consumo de combustibles fósiles, debido a la calefacción y aumento en el tránsito vehicular por la época de fiestas (Retama *et al.*, 2015). Las variaciones mensuales históricas también indican una mayor concentración de PM<sub>10</sub> en marzo con respecto a noviembre-diciembre (CACDMX, 2014).

Los valores de PM<sub>10</sub> para los sitios T0 y UNAM en la campaña MILAGRO, son muy similares entre sí (50.0 y 54.0 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), en cambio, los valores obtenidos en este estudio en la campaña 2012, están totalmente alejados el uno del otro (60.8 y 43.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente). Comparando las concentraciones de cada sitio con respecto al tiempo, la concentración de PM<sub>10</sub> aumentó para T0 y disminuyó para la UNAM de 2006 a 2012. El informe de Calidad del aire de la CDMX de 2012 (SEDEMA, 2012b), reporta concentraciones de PM<sub>10</sub> fluctuantes a través de los años para toda la ciudad, comparando el promedio anual de 2006 con el de 2012, se observa una disminución (valores aproximados de 53 y 47 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente), lo cual coincide con las concentraciones obtenidas en UNAM en este estudio. Sin embargo, para el sitio T0 no es así, ya que se observa un aumento a través del tiempo, lo que puede estar relacionado a otras fuentes de emisión del contaminante PM<sub>10</sub> en el periodo de muestreo.

En la Tabla 2 también se observa que los promedios de OC son más altos en 2006 que en 2012 en UNAM y T0. El promedio de pMC (medido sólo en T0) fue mayor en 2006 que en 2012. Este resultado puede explicarse por una población creciente y mayores emisiones de la flota vehicular y materiales de construcción en 2012 que en 2006. El Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) registró para la CDMX 8,720,916 habitantes en 2005 y 8,851,080 en 2010, lo que

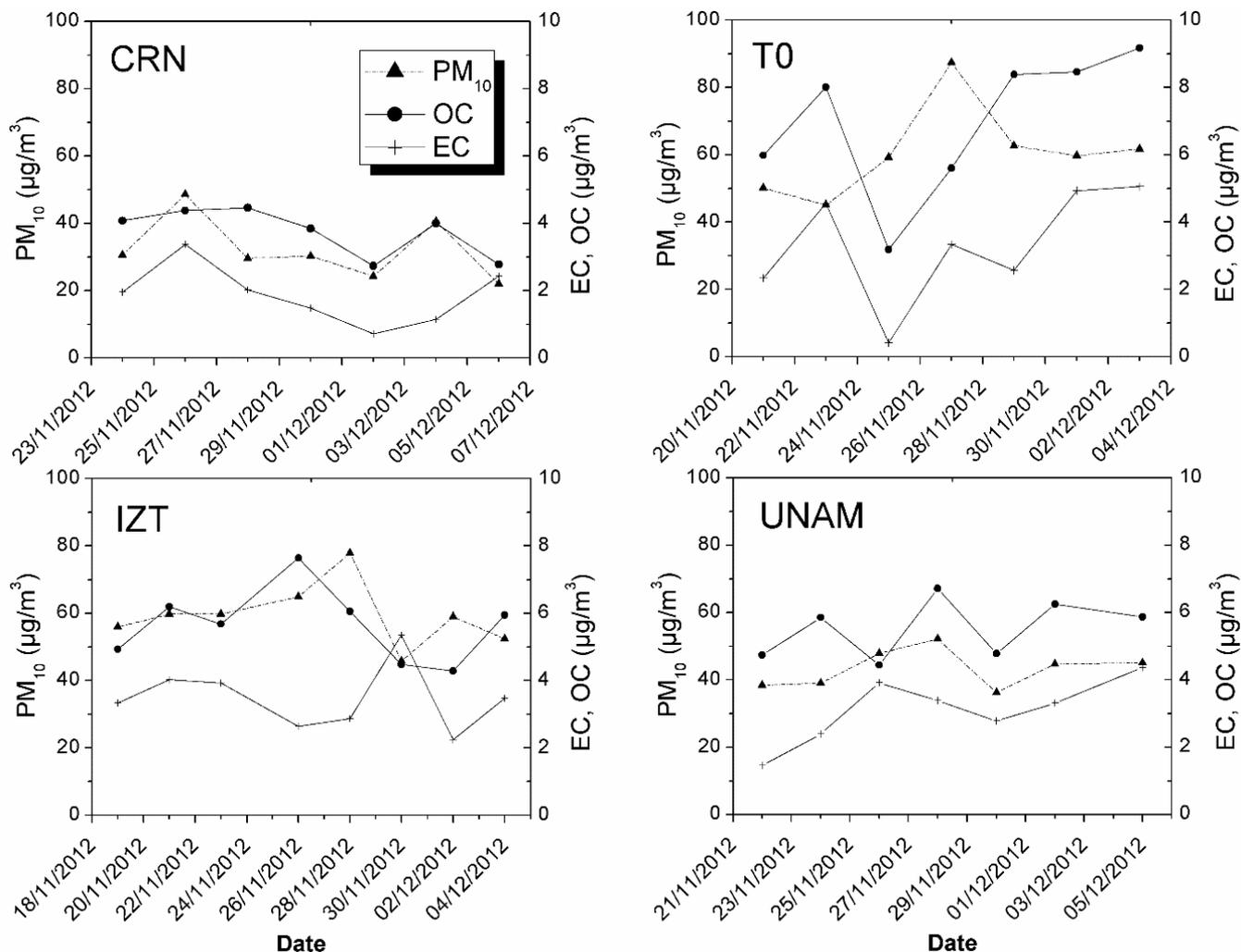
corresponde a un crecimiento poblacional del 1.5% para ese periodo de tiempo (INEGI, 2020). La Secretaría de Medio Ambiente (SEDEMA) indica un aumento en el número de vehículos en circulación en la CDMX, de 4.0 millones de vehículos en 2006 a 5.012 millones en 2012 (SEDEMA, 2006 y 2012b).

**Tabla 2.** Comparación de los resultados de esta campaña con la campaña MILAGRO en los sitios T0 y UNAM (concentraciones promedio,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

	<b>T0 MILAGRO</b>	<b>T0 Campaña 2012 (n=7)</b>	<b>UNAM MILAGRO</b>	<b>UNAM Campaña 2012 (n=7)</b>
<b>PM<sub>10</sub><sup>a</sup></b>	50.0	60.8	54.0	43.3
<b>OC<sup>a</sup></b>	12.9	7.5	8.0	5.5
<b>EC<sup>a</sup></b>	2.7	3.6	4.7	3.1
<b>pMC<sup>b</sup></b>	60	43	na	44

<sup>a</sup>Querol, *et al.*, 2009, <sup>b</sup>Marley, *et al.* 2009.

Las variaciones temporales del contenido de PM<sub>10</sub>, EC y OC para los sitios estudiados se muestran en la Figura 14. En general, OC y EC siguieron la misma tendencia que PM<sub>10</sub> en cada sitio, siendo OC mayor que EC. Los valores de PM<sub>10</sub>, OC y EC mostraron una pequeña variación en los sitios CRN y UNAM, mientras que en IZT esa variación fue más amplia. En T0, se observaron valores más altos a medida que avanzaba la estación fría-seca. Esto puede ser el resultado de un intercambio de aire vertical y horizontal reducido o inversiones de temperatura que no son evidentes en los otros sitios (Salcido *et al.*, 2003; Edgerton *et al.*, 1999; Yokelson *et al.* , 2007; Klingner y Sähn, 2008).

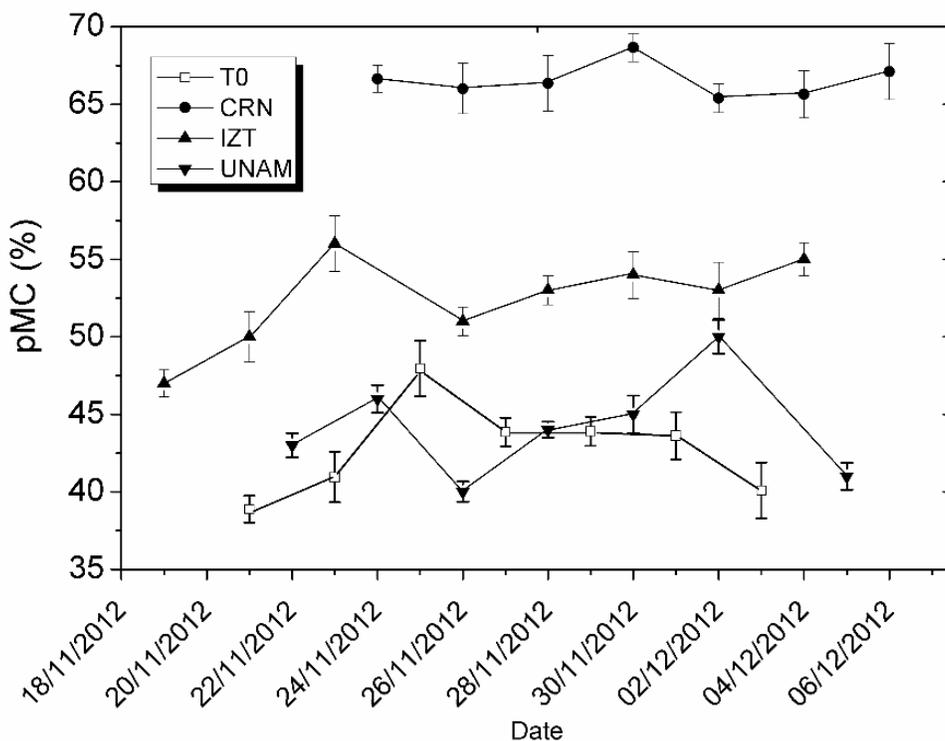


**Figura 14.** Variaciones temporales del contenido de PM<sub>10</sub>, EC y OC para los cuatro sitios de muestreo.

Las variaciones temporales de pMC para los cuatro sitios se muestran en la Figura 15. Los valores más altos de pMC se obtuvieron en CRN, como se esperaba para un área de control no contaminada. Varió del 65% al 69% con un promedio de 67%. En IZT, el pMC varió de 47% a 56% con un promedio de 52%. IZT mostró una mayor contribución de fuentes biogénicas en comparación con los otros dos sitios de la Ciudad de México. Observamos que IZT tiene numerosos asentamientos informales con alta densidad de población y recursos económicos limitados. En esta zona, los habitantes a menudo usan leña para la preparación de

alimentos, lo que explicaría un aumento significativo de las fuentes de carbono contemporáneo.

Los valores más bajos fueron obtenidos para T0 y UNAM, que también mostraron rangos de variación similares (de 39% a 48% con un promedio de 43% en T0, y de 40% a 50% con un promedio de 44% en UNAM). Se esperaban valores de pMC más bajos en T0 en relación con la UNAM, ya que T0 está más industrializado, con muchos camiones de combustible pesado, mientras que la UNAM es un área residencial con menos emisiones industriales y menos contenido de TC, OC y EC (Tabla 1). Niveles similares de estos dos sitios pueden explicarse por el hecho de que tanto T0 como UNAM están ubicados en el camino de los vientos del noroeste y noreste, que transportan contaminantes desde el área industrial de la ciudad (Ortíz *et al.*, 2011).



**Figura 15.** Variación temporal de pMC para los cuatro sitios muestreados.

### 5.1.3. Carbono contemporáneo y carbono fósil en aerosoles PM<sub>10</sub>

La Figura 16 muestra la concentración de TC, el carbono contemporáneo (BC) y el carbono fósil (FC), presentes en aerosoles recolectados en los cuatro sitios. Estas concentraciones se calcularon, en este trabajo, a partir de la fracción de carbono moderno,  $f_M$  (pMC / 100) y carbono total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), utilizando las Ecuaciones 4 y 5 (Takahashi *et al.*, 2007).

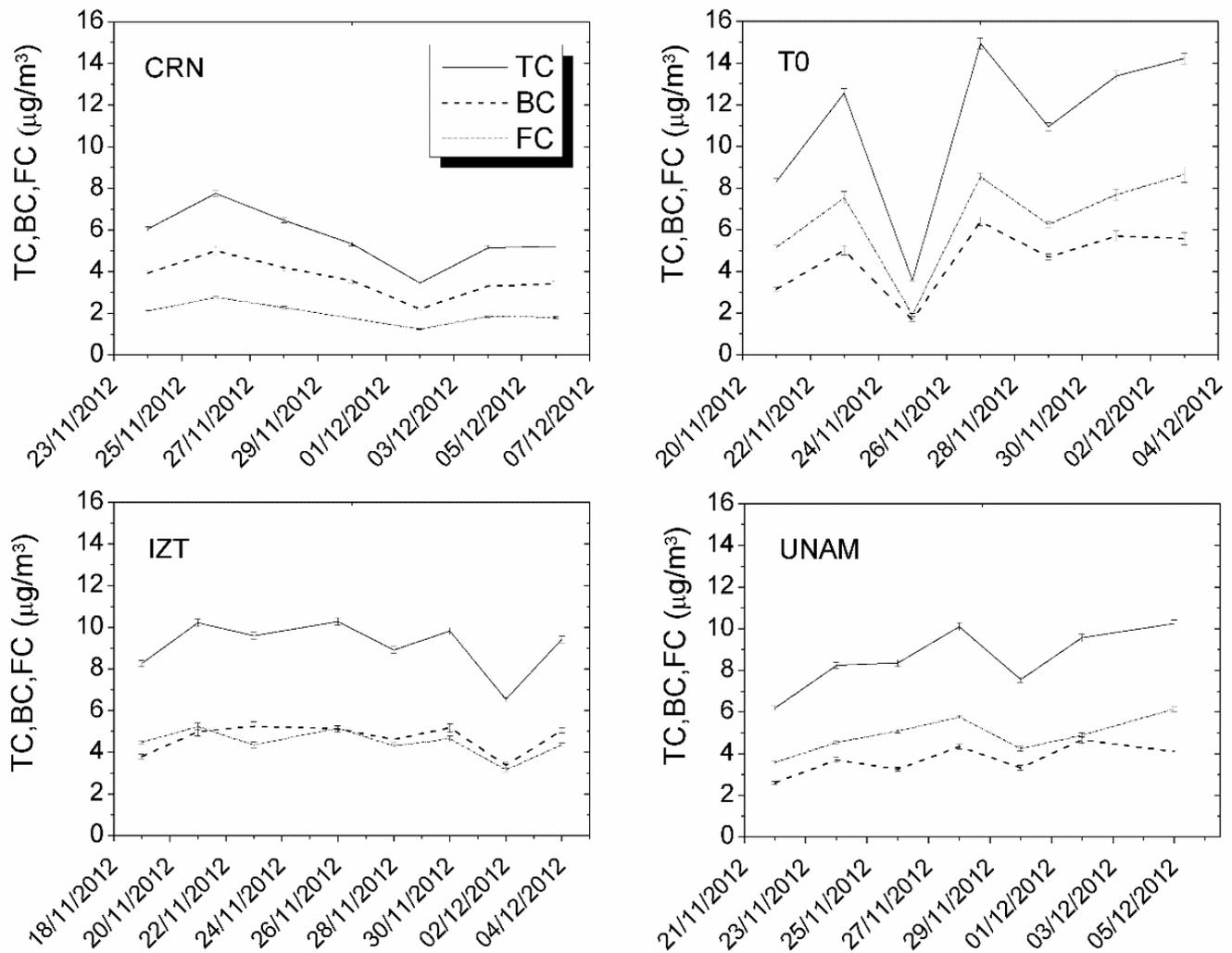
$$\text{Carbono contemporáneo (BC)} = (\text{pMC} / 100 \times \text{TC}) \times f \quad \text{Ec. 4}$$

$$\text{Carbono de combustibles fósiles (FC)} = \text{TC} - \text{BC} \quad \text{Ec. 5}$$

donde  $f$  es un factor de corrección definido como  $100 / \text{pMC}^*$ , que corrige el exceso de  $^{14}\text{C}$  ambiental por las pruebas de bombas nucleares. El valor de  $\text{pMC}^*$  se calculó suponiendo que: 1) la fracción BC se origina de la materia orgánica y la biomasa de la superficie del suelo y 2) el  $^{14}\text{C}$  podría tener más de 20 años de antigüedad, tal y como se observa en latitudes altas (Mouteva *et al.*, 2015). Beramendi y colaboradores reportaron concentraciones de  $^{14}\text{C}$  en anillos de árboles del Parque de Chapultepec, Ciudad de México (2015), se ajustaron a una curva exponencial. El mejor ajuste para los valores de  $f_M$  se obtuvo con la siguiente expresión:

$$f_{M_{\text{chapultepec}}}(t) = e^{119.5970} e^{-0.06111t} + 0.9563 \quad \text{Ec. 6}$$

con  $R^2 = 0.997$ . El valor promedio de  $\text{pMC}^*$  para 1992-2012 se estimó de  $102.4 \pm 0.25$  y se usó en las ecuaciones 4 y 5 para obtener BC y FC.



**Figura 16.** Variaciones temporales de TC, BC y FC para los cuatro sitios.

Las incertidumbres estimadas para cada fecha de muestreo variaron de 3.6% a 5.1% para BC ( $3.3 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $5.6 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente) y de 2.6% a 4.5% para FC ( $4.2 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $8.7 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente). Estas incertidumbres son ligeramente mayores que las obtenidas para pMC de TC (Figura 15). En los sitios UNAM y T0, BC y FC aumentan al final de la campaña conforme las temperaturas disminuyen al final del año, y en IZT y CRN permanecen constantes. FC es mayor que BC en T0 y UNAM como se espera para zonas con mucha quema de combustibles fósiles. En contraste, IZT muestra una contribución similar de BC y FC indicando que hay mayor emisión de carbono proveniente de fuertes de carbono contemporáneo que en los otros sitios. En CRN, la situación se invierte

y la contribución biogénica es mucho mayor que la fósil, y la brecha entre BC y FC a través de la campaña es casi constante.

#### **5.1.4. Composición química de PM<sub>10</sub>**

Para complementar el estudio del origen de los aerosoles atmosféricos, se ha realizado un análisis elemental e iónico. Hay elementos que son característicos de una determinada fuente de emisión. Al conocer el contenido de carbono (TC, OC y EC), la contribución biogénica y contemporánea (pMC), más el contenido elemental de los aerosoles se puede tener una mayor seguridad y certeza al identificar el tipo de fuente emisora de los aerosoles atmosféricos.

En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de los elementos e iones contenidos en las muestras de aerosoles para la campaña 2012. Se marcan con verde las concentraciones más bajas y con rojo las más altas para cada elemento o ion. Se puede observar que las concentraciones más altas se encuentran en IZT y las más bajas en CRN.

Para encontrar una relación entre el <sup>14</sup>C y los elementos químicos contenidos en las muestras de aerosoles, se hizo el siguiente análisis: en la Figura 16 se observa una disminución en las emisiones de FC y BC para el sitio T0 el día 25 de noviembre (domingo), de los cuatro sitios estudiados T0 presenta este mínimo muy marcado, por lo que fue motivo de interés. Se sabe que las emisiones de la flota vehicular y el polvo suspendido son menores en los fines de semana en comparación con el resto de la semana. Para explorar esta posibilidad, estudiamos el comportamiento temporal de los trazadores de suelo K, Ca, Fe y Ti, encontrados en PM<sub>10</sub> (Figura 17).

**Tabla 3.** Concentración de elementos e iones para la campaña 2012 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

	UNAM		IZT		T0		CRN	
	Prm	Máy	Prm	Máy	Prm	Máy	Prm	Máy
F <sup>-</sup>	0.003	0.007	0.013	0.024	0.024	0.060	-	-
Cl <sup>-</sup>	0.047	0.087	0.232	0.591	0.123	0.292	0.010	0.044
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.037	0.068	0.053	0.086	0.029	0.066	0.029	0.150
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.133	2.235	2.935	6.754	1.247	2.282	0.356	1.718
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.024	0.037	0.095	0.184	0.064	0.122	0.014	0.083
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.882	2.953	3.185	6.453	3.031	4.849	1.066	3.727
Li <sup>+</sup>	-	-	-	-	0.000	0.001	-	-
Na <sup>+</sup>	0.071	0.120	0.257	0.598	0.210	0.419	0.034	0.159
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.670	0.928	1.114	1.962	0.854	1.295	0.424	1.340
K <sup>+</sup>	0.087	0.126	0.270	0.528	0.181	0.354	0.104	0.424
Mg <sup>+</sup>	0.032	0.049	0.086	0.187	0.063	0.110	0.019	0.079
Ca <sup>2+</sup>	0.669	1.161	1.692	3.318	1.222	2.016	0.558	2.541
Al	0.707	1.064	0.727	1.224	0.807	1.217	0.614	1.302
P	0.248	0.319	0.277	0.380	0.255	0.335	0.190	0.247
S	0.234	0.323	0.221	0.324	0.230	0.365	0.155	0.205
K	0.445	0.521	0.657	0.993	0.441	0.640	0.341	0.415
Ca	1.884	2.326	2.884	4.928	2.062	2.815	1.510	1.872
Ti	0.114	0.153	0.177	0.315	0.103	0.137	0.082	0.137
V	0.074	0.141	0.072	0.101	0.074	0.095	0.061	0.091
Cr	0.069	0.166	0.060	0.086	0.063	0.088	0.072	0.097
Mn	0.051	0.109	0.059	0.120	0.045	0.078	0.035	0.065
Fe	1.234	1.461	1.684	3.083	1.151	1.507	0.674	0.918
Cu	0.437	0.728	0.464	0.784	0.320	0.487	0.131	0.251
Zn	0.085	0.112	0.158	0.386	0.236	0.372	0.032	0.049

Prm = promedio

La variación temporal de  $f_M$  se incluye en la figura, para seguir cómo esta fracción se relaciona con los elementos del suelo. Los valores de las concentraciones de los cuatro elementos Ca, Fe, K y Ti muestran la misma tendencia caracterizada por la ocurrencia de un mínimo el 25 de noviembre, mientras que  $f_M$  alcanza un máximo. Una forma alternativa de descubrir que las tendencias temporales se

rigen por los componentes del suelo en  $PM_{10}$  y no por la contribución de la quema de biomasa es, estimando la fracción de potasio de la quema de biomasa (Ver sección 5.2.6., ecuación 6).

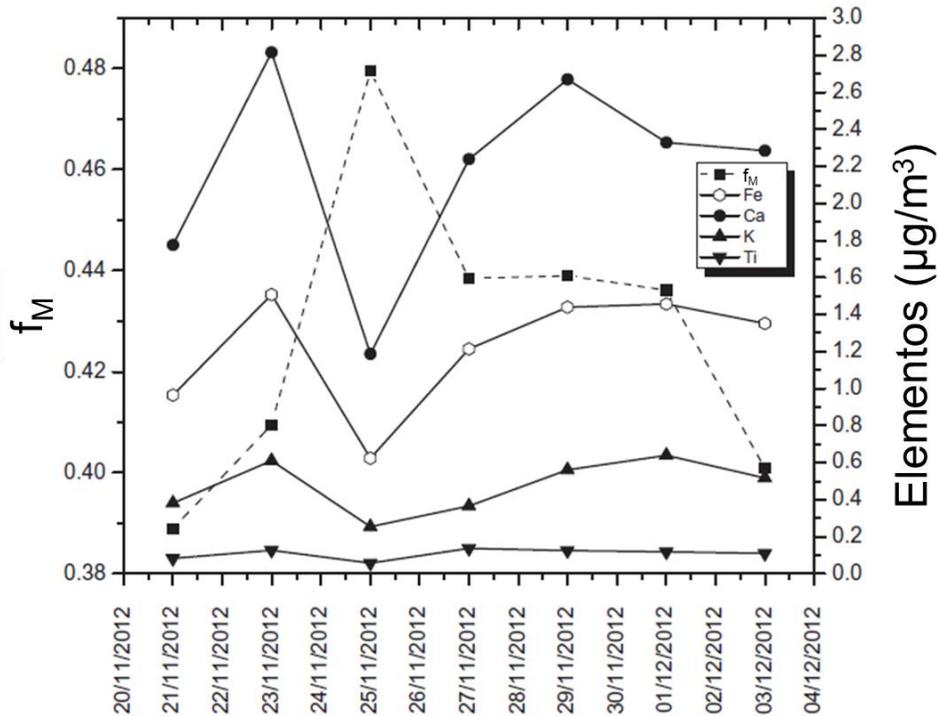
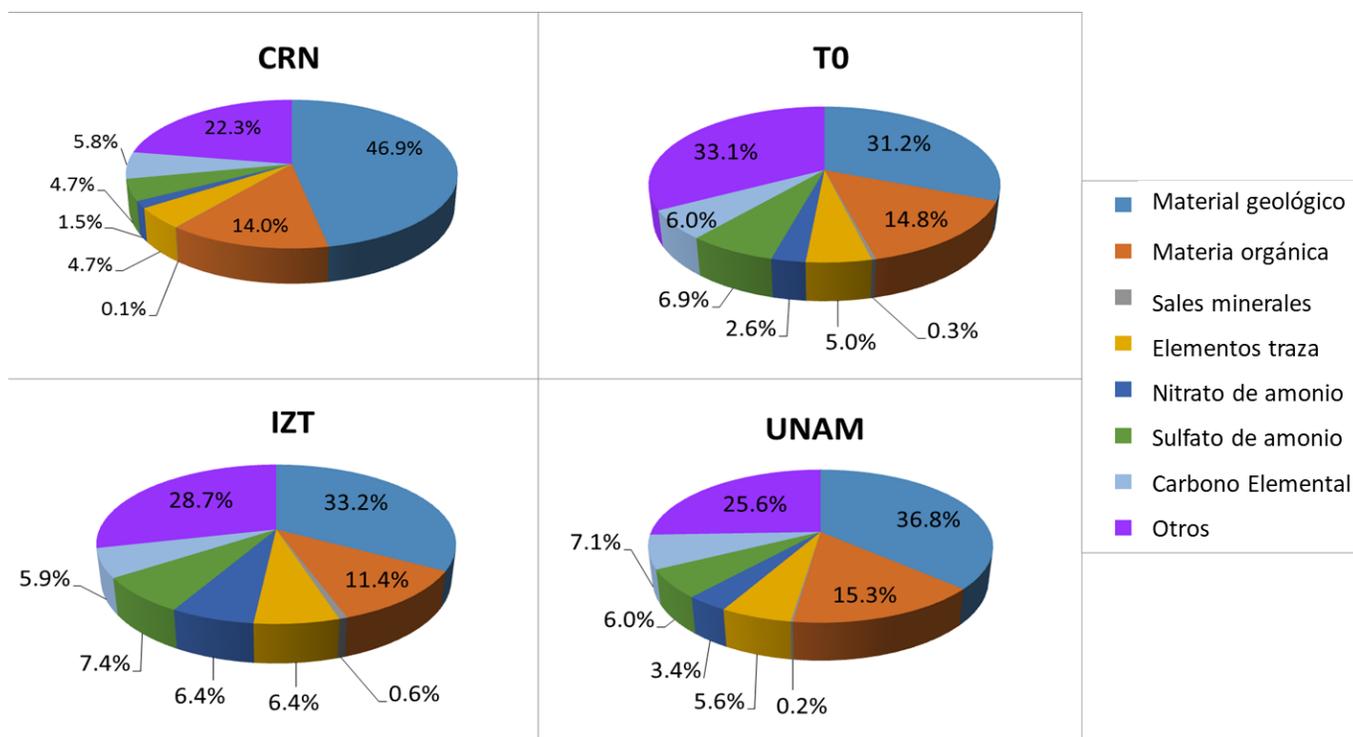


Figura 17. Variación temporal de  $f_M$  y algunos elementos de  $PM_{10}$  en el sitio T0.

### 5.1.5. Balance de materia $PM_{10}$

Para comprender las diferencias espaciales de los componentes químicos de los cuatro sitios durante el período de muestreo, se reconstruyó la composición química de los componentes medidos (Figura 18). El  $PM_{10}$  se clasificó en los siguientes componentes: material geológico, material orgánico, sales minerales, elementos traza, nitratos de amonio, sulfatos de amonio, carbono elemental y otros. Para tener en cuenta el hidrógeno y el oxígeno, las concentraciones medias de carbono orgánico se multiplicaron por 1.2 para obtener el material orgánico (OC con oxígeno asociado, hidrógeno, nitrógeno y azufre), se obtuvo nitrato de amonio como  $1.29 \times NO_3^-$ , sulfato de amonio como  $1.375 \times SO_4^{2-}$ , y para el material geológico se consideró la siguiente ecuación (Chow *et al.*, 2002):  $1.89 \times Al + 2.14$

$x \text{ Si} + 1.4 x \text{ Ca} + 1.43 x \text{ Fe}$ . Cabe señalar que, debido a que los filtros utilizados para el muestreo fueron de cuarzo, no fue posible determinar el silicio en el PM, por lo que se fijó teniendo en cuenta el cociente Si/Al para PM<sub>10</sub> de seis sitios en la Ciudad de México descritos en Chow y colaboradores (2002). El promedio de Si/Al fue de  $2.87 \pm 0.32$ ,  $n = 6$ . Luego, suponiendo un valor de Si igual a  $2.87 x \text{ Al}$ , la ecuación se reescribe como  $8.03 x \text{ Al} + 1.4 x \text{ Ca} + 1.43 x \text{ Fe}$ . Los elementos traza incluyen elementos de la tabla periódica, excluyendo Al, Ca, Fe, Cl, Si y S. Las sales minerales se estimaron en  $1.65 x \text{ Cl}$ . Otro es la diferencia entre la masa medida y la suma del balance de materia.



**Figura 18.** Balance de materia para los cuatro sitios muestreados en 2012.

La reconstrucción de masa se resume en la figura anterior. Los siete componentes representan entre el 67% y el 74% de la masa de PM<sub>10</sub> en los tres sitios de la Ciudad de México y el 78% en CRN. El material geológico representó del 31.2% al 36.8% en los tres sitios de la Ciudad de México, mientras que los valores máximos se observaron en CRN, con un 46.9% que indica una mayor resuspensión del polvo del suelo. La contribución del material orgánico varió entre 11.4% y 15.3%

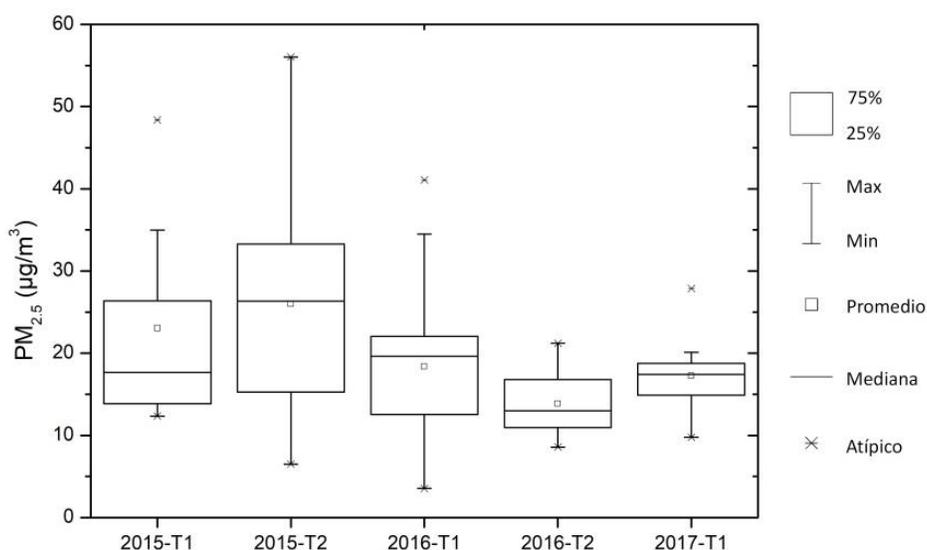
en los sitios de la Ciudad de México. Se observó una contribución similar en CRN (14%). Las fuentes de estos componentes pueden ser las industrias y la flota vehicular, pero en CRN esta proporción relativamente alta también puede provenir de fuentes biogénicas. El EC representó de 5.9% al 7.1% en los sitios de la Ciudad de México y 5.8% en CRN. El EC es un indicador de las emisiones de fuentes móviles. Las principales fuentes de emisión de este tipo de carbono en los aerosoles son los camiones con 49%, seguidos por los vehículos de carga de más de 3.8 toneladas con 14%, los autobuses con 8%, maquinaria con 5%, los autos con 3% y los taxis con 1% (SEDEMA, 2012a; ProAire, 2011-2020). En CRN, la flota vehicular es mucho más baja que en la Ciudad de México, por lo tanto, se deben tener en cuenta otras fuentes adicionales como la quema de caña de azúcar. El nivel más alto de nitrato de amonio se observó en IZT (6.4%), mientras que los niveles altos de sulfato de amonio se observaron en los tres sitios de la Ciudad de México (6% a 7.4%). Sus precursores son compuestos secundarios formados por altas cantidades de nitratos y sulfatos en la atmósfera. La fuente de ambos compuestos es nuevamente la quema de combustibles fósiles a través de la emisión de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3$  (Chow *et al.*, 2002). Los elementos traza y sales minerales fueron más altos en los sitios de la Ciudad de México en relación con CRN, lo que es congruente con una mayor actividad industrial en la antigua Ciudad.

## **5.2. Campañas 2015-2017**

Una vez explorado el potencial del análisis de  $^{14}\text{C}$  en  $\text{PM}_{10}$ , se decidió continuar el estudio en la fracción  $\text{PM}_{2.5}$ , considerada rica en material carbonoso. En seguida se muestran los resultados que corresponden a las campañas 2015, 2016 y 2017 de muestreo de aerosoles  $\text{PM}_{2.5}$  colectados en el sitio UNAM. Las tres campañas están conformadas de dos temporadas para cada año, quedando de la siguiente manera: 2015-T1 (febrero-abril), 2015-T2 (noviembre-diciembre), 2016-T1 (enero-marzo), 2016-T2 (diciembre) y 2017-T1 (enero-febrero).

### 5.2.1. Concentración de $PM_{2.5}$

En la Figura 19 se observa que las concentraciones promedio de  $PM_{2.5}$  disminuyen con respecto al tiempo, con un ligero aumento en la última temporada (2017-T1). Las medianas son similares en su mayoría con los promedios, con excepción de la temporada 2015-T1. La concentración promedio de  $PM_{2.5}$  varía de 13 a 26  $\mu g/m^3$  a lo largo de todas las Temporadas de muestreo (Ver Tabla 4).



**Figura 19.** Gráfica de caja y bigotes de concentración de  $PM_{2.5}$  en el sitio UNAM.

En la Tabla 4 se observa claramente que el año 2015 tuvo las concentraciones más altas de  $PM_{2.5}$ . De 2016-T2 a 2017-T1 aumentó la concentración, siendo 2016-T2 la temporada con un promedio menor en la concentración de  $PM_{2.5}$ . Los datos obtenidos en este estudio coinciden con los reportados en el Informe de Calidad del aire de la CDMX de 2017 (SEDEMA, 2017b), ya que las concentraciones de  $PM_{2.5}$  tienen una tendencia a disminuir en el periodo de tiempo de 2015 a 2017. Es difícil atribuir esta disminución a alguna medida de gestión por parte del gobierno o a eventos climáticos o locales, ya que la tasa de disminución de los niveles del contaminantes es muy pequeña con respecto a las de hace 10 años (SEDEMA, 2017b). También se puede ver que hay mayor distribución de las

muestras en las tres primeras temporadas con una desviación estándar máxima de 12.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla 4.** Promedios, desviaciones estándares y medianas de  $\text{PM}_{2.5}$  para todas las temporadas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Temporada	2015-T1	2015-T2	2016-T1	2016-T2	2017-T1
<b>Promedio</b>	23.0	26.0	19.9	13.8	17.3
<b>Desv. Est.</b>	11.0	12.8	12.0	3.7	4.3
<b>Mediana</b>	20.3	26.3	19.6	13.5	17.4

### 5.2.2. Implementación del Protocolo LEMA

Como se mencionó anteriormente, el  $^{14}\text{C}$  del carbono total (TC) de los aerosoles no es suficiente para obtener una información completa sobre las fuentes de emisión o de los procesos de formación de los compuestos carbonosos, ya que OC y EC no tienen las mismas fuentes. Por esta razón se buscó separar la fracción de carbono orgánico con el fin de ahondar más en el tipo de las emisiones que dan lugar a esta fracción.

Se implementó el Protocolo LEMA para la separación térmica de OC del carbono total contenido en los filtros muestreados en las tres campañas. Para encontrar los parámetros de combustión, se hizo lo siguiente:

#### Estándar NIST-SRM-1648a

- Se pesaron 2.16 mg de este estándar, en base a la mínima cantidad de carbono que se estableció para el análisis de  $^{14}\text{C}$  en el espectrómetro de masas con aceleradores (300  $\mu\text{g}$ ). El estándar 1648a tiene 2.3% de EC, entonces para obtener 300  $\mu\text{g}$  de carbono se necesitan 13 mg del estándar como masa inicial para quemar en el AE. Pero para llevar esta técnica a los filtros de aerosoles reales, se necesita cortar superficies pequeñas del filtro.

Un filtro ya muestreado contiene aproximadamente 0.7 mg de aerosol en 1cm<sup>2</sup>, y si se necesitan 13 mg de aerosol se tiene que cortar una superficie de 18.57 cm<sup>2</sup> que es una superficie muy grande para meterla al AE. Por lo que se divide en seis, dando una superficie de 3.09 cm<sup>2</sup> que equivale a un cuadrado de 1.75 cm de lado y que contiene 2.16 mg de aerosol.

- Se pesaron cinco réplicas de alrededor de 2.16 mg de estándar en crisoles de estaño para su combustión. Se quemaron a diferentes temperaturas (700, 650, 600, 550 y 500 °C) con un método de inyección de oxígeno (80 segundos) en el AE.
- El estándar 1648a contiene 10.5% de OC. Al quemar a diferentes temperaturas se espera obtener ese porcentaje de carbono, y así se sabrá que, lo que se está quemando es OC, y solo quedará el EC sin quemar. Los resultados fueron los siguientes (Tabla 5):

**Tabla 5.** Datos obtenidos de ensayo para obtener parámetros de combustión para la separación térmica de OC y EC (SRM-1648a).

<b>Peso (mg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Método</b>	<b>% Carbono</b>
<b>2.18</b>	700	80s	13.59
<b>2.06</b>	650	80s	13.42
<b>2.17</b>	600	80s	12.57
<b>2.12</b>	550	80s	11.13
<b>2.08</b>	500	80s	8.92

El porcentaje deseado se encuentra entre las temperaturas de 550 y 500 °C. Por lo que se hizo otro experimento a 530 °C y se observó que a esa temperatura se tenía el 10.5 por ciento aproximadamente. La combustión se hizo por triplicado y se aplicó el método de inyección de oxígeno de 80s y 120s, para observar la variación del porcentaje de carbono. Se obtuvo lo siguiente (Tabla 6):

**Tabla 6.** Datos obtenidos con los parámetros de combustión establecidos para la separación térmica de OC (SRM-1648a).

<b>Peso (mg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Método</b>	<b>% Carbono</b>
2.25	530	80 s	10.76
2.13	530	80 s	10.24
2.15	530	80 s	10.40
2.24	530	120 s	11.87

De acuerdo a los resultados obtenidos se establecieron como parámetros de combustión para obtener CO<sub>2</sub> del OC, una temperatura de 530°C y un método de inyección de oxígeno de 80s. Estos parámetros se probaron con otro estándar con TC, OC y EC conocidos para corroborar el porcentaje de OC obtenido.

#### **Estándar NIST-SRM-1649b**

- Para este estándar se utilizaron los parámetros de combustión establecidos con el estándar 1648a (530 °C y 80 s). Se pesaron tres muestras de estándar de 2.16 mg aproximadamente, se quemaron y grafitizaron para obtener el <sup>14</sup>C (Ver Tabla 7). Cabe mencionar que el estándar 1649b es el mismo aerosol urbano que el estándar 1649a, tamizado a 63 μm, por lo que se compararán los valores de TC, OC y EC del certificado 1649a con los obtenidos en este experimento. Se pretende obtener el <sup>14</sup>C del estándar 1649b para así corroborar nuestra técnica de separación térmica de OC, mediante las medidas de f<sub>M</sub> del certificado del estándar 1649a.

**Tabla 7.** Verificación de resultados de porcentaje de carbono con parámetros establecidos con estándar SRM-1649b.

<b>Peso (mg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Método</b>	<b>% Carbono</b>
2.24	530	80s	14.16
2.27	530	80s	14.23
2.30	530	80s	14.27

Los resultados del porcentaje de carbono muestran que los parámetros empleados en la combustión son adecuados para quemar el OC, ya que el porcentaje de OC del estándar 1649a es 14.4% (este valor se obtuvo de sumar los valores del carbono polar, alifático y aromático del certificado del estándar 1649a). Se determinó también el TC (950°C, 80s) del estándar 1649b (Ver Tabla 8) y se corroboró que el AE funciona adecuadamente dando el porcentaje correcto de carbono (17.8%).

**Tabla 8.** Resultados de porcentaje de carbono total (SRM-1649b).

<b>Peso (mg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Método</b>	<b>% Carbono</b>
<b>5.57</b>	950	80s	17.8
<b>5.70</b>	950	80s	17.7

Los resultados del porcentaje de carbono en una muestra quemada a 530°C y un método de 80s de inyección de oxígeno, corresponden al porcentaje de OC presentado por los certificados de los estándares de aerosoles del NIST, SRM-1648a y SRM 1649b. Los resultados obtenidos fueron concluyentes para la parte de la separación térmica de OC.

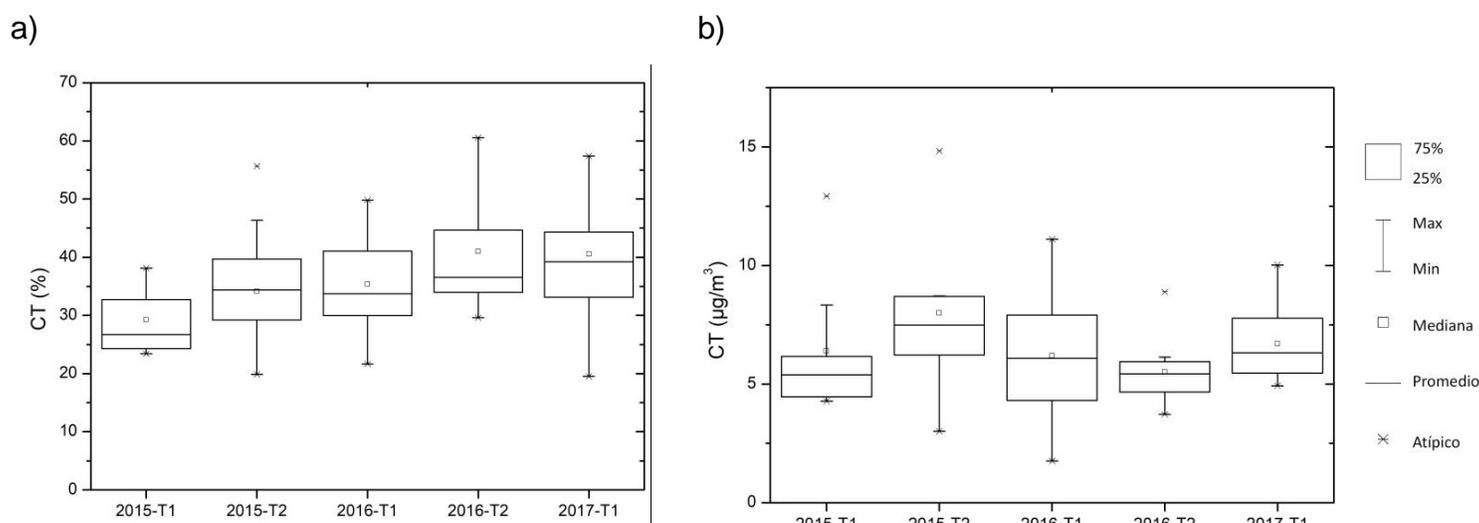
### **5.2.3. Contenido de carbono en aerosoles PM<sub>2.5</sub> con Protocolo LEMA**

En seguida se muestran los resultados obtenidos con el Protocolo LEMA de separación térmica de OC y el contenido de TC.

#### **5.2.3.1. Contenido de TC**

En la Figura 20 se observa el contenido de TC (16a, en por ciento y 16b, en concentración) de los filtros muestreados para las cinco temporadas. En la figura 16a se observa un ligero aumento en el por ciento de TC con respecto al tiempo, una distribución de los datos casi constante y en su mayoría las medias son

similares a los promedios, con excepción de la temporada 2016-T2. Se puede decir que el por ciento de carbono en las muestras fue en aumento a través de los años. La figura 16b muestra la concentración de TC en las cinco temporadas, se observa un comportamiento muy similar al de la Figura 19, como se espera. Por lo tanto las figuras 16a y 16b nos dan a entender que a pesar de la menor concentración de partículas colectadas, el por ciento de contenido de carbono fue mayor con respecto al tiempo, lo que indica mayor emisión de este contaminante. Más adelante se presenta una discusión sobre las posibles causas de este aumento de carbono.

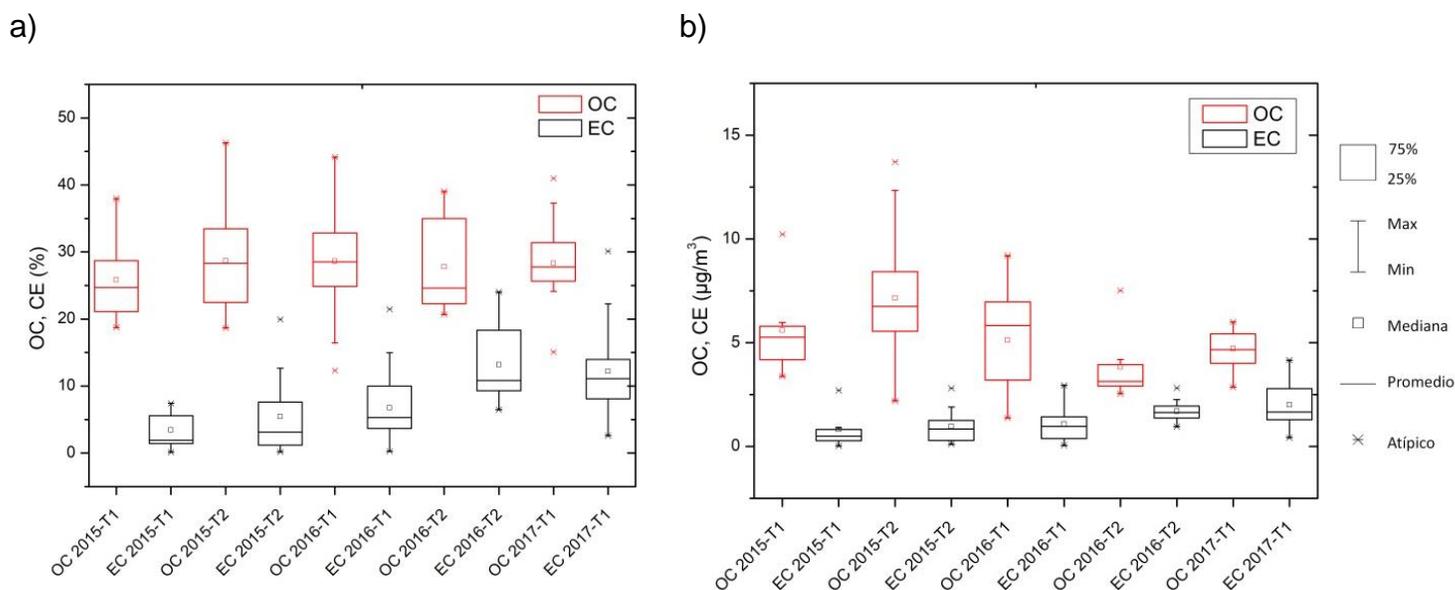


**Figura 20.** Gráfica de caja y bigotes de TC en por ciento (a) y concentración (b).

### 5.2.3.2. Contenido de OC y EC

La Figura 21 muestra los porcentajes y concentraciones de OC y EC para las cinco temporadas. Observando los promedios, en la Figura 21a se observa que el por ciento de OC no varía notablemente, en cambio, el por ciento de EC muestra un aumento en transcurso del tiempo. En la Figura 21b, donde se muestran las concentraciones de OC y EC, se observa que el OC disminuye con respecto al tiempo y ocurre lo contrario con la concentración de EC. Lo que da a entender que

las emisiones de OC son constantes, por lo que sus fuentes son las mismas y con una contribución constante. En cambio, las emisiones de EC sufren un aumento, debido a la suma de otras fuentes de emisión de EC o aumento en la contribución. Se considera que casi todo el EC proviene de la quema de combustibles fósiles, como el diésel y combustóleo (Szidat *et al.*, 2009b).



**Figura 21.** Gráfica de caja y bigotes de OC y EC en por ciento (a) y concentración (b).

La Tabla 9 muestra que el promedio de OC es prácticamente constante a lo largo de todas las temporadas. Sin embargo las medias de EC aumentan con respecto al tiempo, llegándose a cuadruplicar en la última temporada 2017-T1, con un promedio de  $40.6 \pm 9.9\%$ . La temporada 2015-T1 tiene los valores más bajos en las tres fracciones de carbono (TC, OC y EC).

**Tabla 9.** Promedios de contenido de carbono en las cinco temporadas de muestreo (%).

Fracción de carbono	2015-T1	2015-T2	2016-T1	2016-T2	2017-T1
<b>TC</b>	$29.3 \pm 5.1$	$33.6 \pm 9.6$	$35.3 \pm 7.8$	$41.0 \pm 10.3$	$40.6 \pm 9.9$
<b>OC</b>	$25.8 \pm 5.6$	$28.7 \pm 7.4$	$28.6 \pm 6.8$	$27.8 \pm 6.6$	$28.3 \pm 5.9$
<b>EC</b>	$3.4 \pm 2.6$	$5.4 \pm 2.4$	$6.7 \pm 5.3$	$13.2 \pm 5.7$	$12.2 \pm 6.9$

En la Tabla 10 se muestra la comparación de las concentraciones de OC y EC resultantes de este estudio con los de la campaña MILAGRO, la cual se realizó en marzo de 2006 en una zona predominantemente industrial, denominado sitio T0 (Instituto Mexicano del Petróleo) de la CDMX. Debido a la fecha de muestreo, sólo se compara con las temporadas uno de cada año de este estudio. Se observa que los promedios de las concentraciones de ambas fracciones de carbono (OC y EC), para este estudio dentro del campus universitario de la UNAM, se encuentran cerca del límite inferior del intervalo presentado en MILAGRO.

**Tabla 10.** Comparación de concentraciones de EC y OC de este estudio con la Campaña MILAGRO.

<b>Campaña</b>	<b>Sitio</b>	<b>EC (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>OC (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>2006-MILAGRO</b>	T0	2.09 – 8.08	5.46 – 14.40
<b>2015-T1</b>	UNAM	0.8 ± 0.4	5.6 ± 2.0
<b>2016-T1</b>	UNAM	1.1 ± 0.8	5.1 ± 2.2
<b>2017-T1</b>	UNAM	2.0 ± 1.0	4.7 ± 0.8

Fuente datos MILAGRO: Stone *et al.*, 2010.

#### 5.2.4. pMC de TC y OC en PM<sub>2.5</sub>

El pMC es una herramienta útil que ayuda a conocer la contribución biogénica o contemporánea del carbono contenido en las muestras de aerosoles, y así diferenciar las fuentes de emisión fósiles (por quema de combustibles fósiles) de fuentes contemporáneas (por quema de biomasa y emisiones biogénicas). Lo que da una visión más amplia del origen de los aerosoles.

En la Tabla 11 se muestran los promedios de pMC de TC para las tres campañas. Se observa que el pMC de TC es mayor en 2017 ( $57.3 \pm 0.7$  %) que en los otros dos años, lo que indica mayor contribución de fuentes biogénicas al aporte de  $^{14}\text{C}$  en los aerosoles. De 2015-T2 a 2016-T1 se observa un ligero ascenso, al igual que en 2016-T2 a 2017-T1, dando a entender que las temporadas T1 tienen

mayor aporte contemporáneo o de quema de biomasa que las T2. De igual forma se comporta el pMC de OC a lo largo de las campañas de muestreo. También se puede observar que pMC de OC es mayor que pMC de TC.

**Tabla 11.** Promedios de pMC de TC y de OC para las cinco temporadas (%).

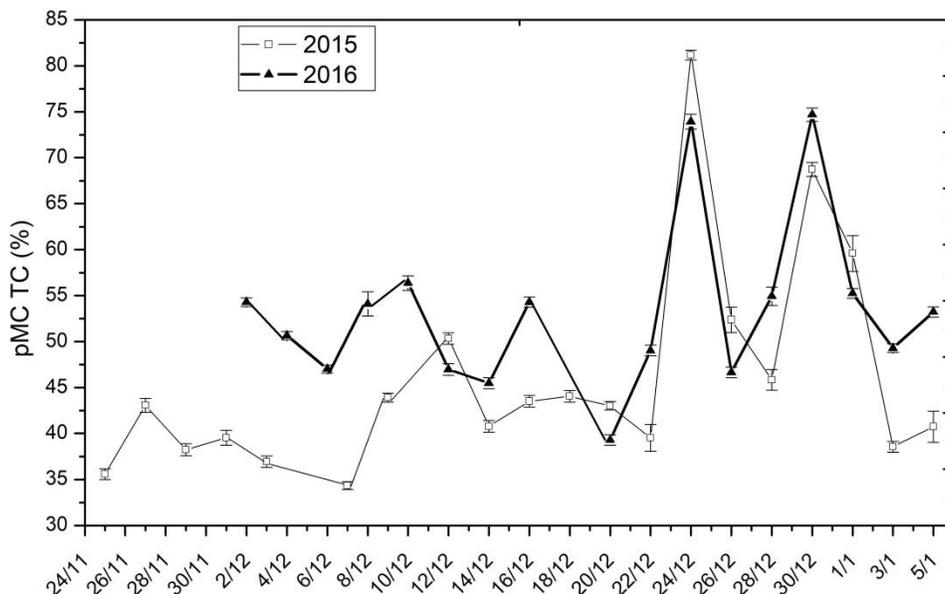
<b>Temporada</b>	<b>pMC CT</b>	<b>pMC OC</b>
<b>2015-T1</b>	49.3 ± 5.6	59.4 ± 7.2
<b>2015-T2</b>	42.1 ± 5.1	52.7 ± 7.8
<b>2016-T1</b>	51.9 ± 7.2	60.4 ± 7.0
<b>2016-T2</b>	49.9 ± 5.1	56.5 ± 3.7
<b>2017-T1</b>	57.3 ± 8.0	62.5 ± 6.5

En la Figura 22 se muestra la variación temporal de pMC de TC para cada una de las temporadas T2 (seca - fría). Se muestra sólo esta variación temporal debido a que se observa un evento muy peculiar: hay dos máximos en estas temporadas, correspondientes a los días de Navidad y año nuevo, indicando mayor contribución biogénica o emisiones por quema de neumáticos y pirotecnia, típica en México en esas festividades. Cabe mencionar que en esas fechas las condiciones meteorológicas no fueron las causantes de estos máximos, como se puede observar en la Tabla 12. Ya que los demás días tienen un promedio en los parámetros meteorológicos muy similar a los días correspondientes a Navidad y año nuevo. En 2015-T2 para Navidad y año nuevo se tuvieron 81.2 y 68.7 % como valores promedio de pMC de TC; 79.3 y 72.2 % para pMC de OC, respectivamente. Y en 2016-T2 para Navidad y año nuevo se obtuvieron 73.9 y 74.7 % para pMC de TC; 78.3 y 78.4 % para pMC de OC, respectivamente.<sup>3</sup>

También, se puede observar en la Figura 22 que a partir del 12 de diciembre los valores de pMC TC de las dos campañas se sobreponen, indicando que la contribución de radiocarbono para ambos años fue la misma. Posiblemente,

<sup>3</sup> Estos máximos no se emplearon en el cálculo de los promedios generales presentados en la tabla 11.

debido a que la fuente de carbono es constante o se vuelve constante en esas fechas.



**Figura 22.** Variación de pMC de TC para 2015-T2 y 2016-T2.

**Tabla 12.** Condiciones meteorológicas para los máximos de 2015-T2 y 2016-T2.

Día	Temp. (°C)		HR (%)		Vel. Viento (m/s)		Dir. Viento	
	2015	2016	2015	2016	2015	2016	2015	2016
24 dic	16.4	15.5	56.6	51.9	1.6	0.6	Sureste	Suroeste
31 dic	17.9	15.1	53.1	56.8	1.3	0.8	Sur	Sur
Demás días	15.8	15.9	59.6	55.3	1.6	0.8	Sur	Sureste

La Tabla 13 muestra la comparación de pMC de TC y OC de este estudio con otros realizados en otras ciudades con actividades similares a la Ciudad de México. Se puede observar que los valores obtenidos en este estudio están dentro del rango de los otros estudios.

**Tabla 13.** Comparación de pMC con otros estudios.

Sitio	pMC TC (%)	pMC OC (%)
UNAM, México (este trabajo)	51 ± 1	59 ± 1
T0, México (MILAGRO,2006)	46 <sup>a</sup>	--
	45 - 78 <sup>b</sup>	
Milan, Italia <sup>c</sup>	55	63
Beijing, China <sup>d</sup>	30 - 38	--
Zurich, Suiza <sup>e</sup>	63	75
Tokyo, Japón <sup>f</sup>	60	--

<sup>a</sup> Aiken *et al.*, 2010 (muestreo 2006)

<sup>b</sup> Marley *et al.*, 2009 (muestreo 2006)

<sup>c</sup> Bernardoni *et al.*, 2012 (muestreo 2009-2011)

<sup>d</sup> Sun *et al.*, 2007

<sup>e</sup> Szidat *et al.*, 2004 (muestreo 2002)

<sup>f</sup> Endo *et al.*, 2004 (muestreo 2002)

En la Tabla 14 se muestran las concentraciones promedio de CO<sub>2</sub> emitidas en el sitio UNAM<sup>4</sup> para las cinco temporadas de muestreo. Se puede observar que no existen grandes variaciones en las concentraciones con respecto al tiempo. Se podría decir que las emisiones de CO<sub>2</sub> son constantes, por lo que el aumento en el carbono total de las muestras de aerosoles colectado en la UNAM durante las tres campañas (2015, 2016 y 2017) es provocado por otro tipo de fuentes de carbono, que no generan CO<sub>2</sub> como tal, por la incorporación de nuevas fuentes de emisión y por aerosoles secundarios, ya que la fracción de partículas PM<sub>2.5</sub> pueden contener este tipo de aerosoles que se forman en la atmósfera por reacción con otros compuestos.

---

<sup>4</sup> Los datos de las concentraciones de CO<sub>2</sub> fueron tomados de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA), correspondientes al sitio del Observatorio del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en la sección de Gases de Efecto Invernadero. En el sitio web: [www.ruoa.unam.mx](http://www.ruoa.unam.mx)

**Tabla 14.** Concentración de CO<sub>2</sub> en el sitio UNAM para las cinco temporadas de muestreo de aerosoles PM<sub>2.5</sub>.

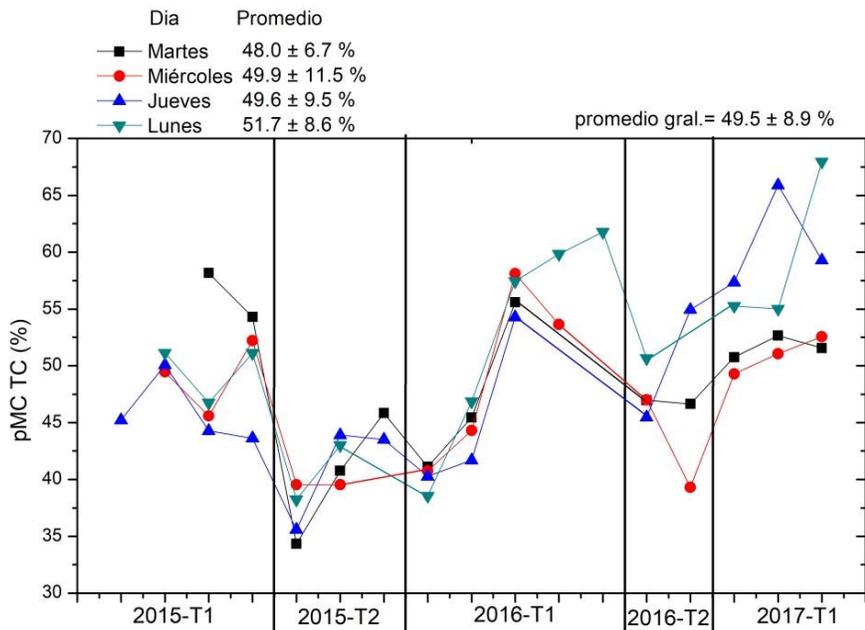
Temporada	Concentración de CO <sub>2</sub> (ppm)
2015-T1	409
2015-T2	418
2016-T1	409
2016-T2	408
2017-T1	418

#### 5.2.4.1. Variación pMC por día de la semana

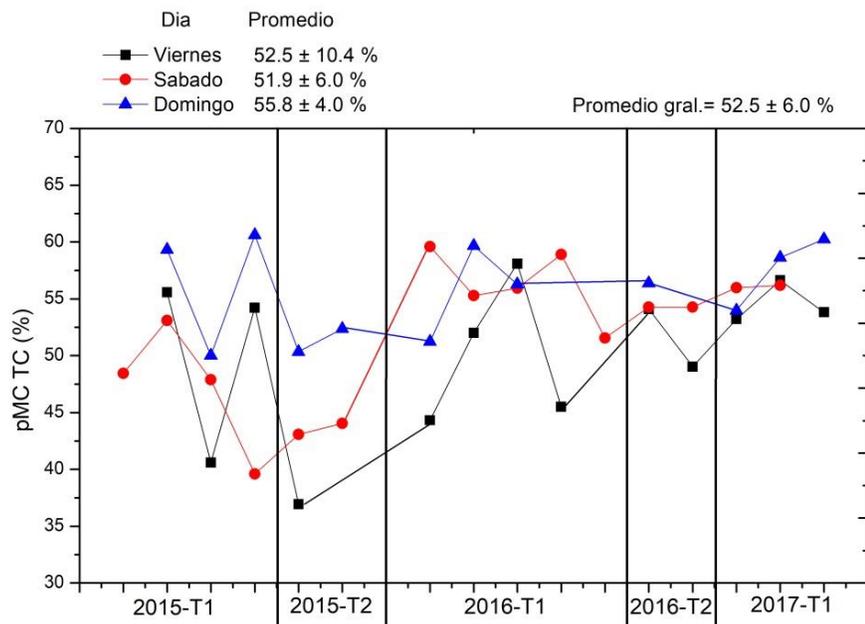
Para tener una mayor visión del comportamiento e influencia de las emisiones en el sitio de muestreo en el contenido de carbono de los aerosoles, de acuerdo a las actividades antropogénicas y/o naturales bien conocidas del sitio, se analizó el pMC por día de la semana.

En la Figura 23 se muestra la variación de pMC de TC promedio en los días de entre semana y fines de semana. En la Figura 23a se observa que el día con mayor pMC es el lunes, lo que indica menor contribución fósil que los otros días. El día con mayor emisión por combustibles fósiles es el martes, ya que presenta un pMC más bajo ( $48.0 \pm 6.7$  %) que los demás días. Esto coincide con los registros de la SEDEMA, ya que debido a las modificaciones al programa “Hoy no circula”, incorporado a partir del mes de julio de 2015, se observó un cambio en los patrones del tránsito, registrando los días martes y miércoles con la mayor emisión por combustibles fósiles. Con respecto al comportamiento del pMC durante las cinco temporadas de muestreo, se observa un aumento de 2015-T2 a 2017-T1. Las T1, tanto para 2015 como 2016, tienen el mismo promedio de pMC TC (49.3 %) y la temporada 2 de 2015 tiene un promedio más bajo (40.4 %), para los días de entre semana, seguida de 2016-T2 con 47.3 %. La temporada 2017-T1 fue la más alta con 58.0 %. Lo que indica que las emisiones biogénicas y

proveniente de la quema de biomasa se incrementan a principios de año (enero-abril) o las emisiones provenientes de la quema de combustibles fósiles, disminuyen.



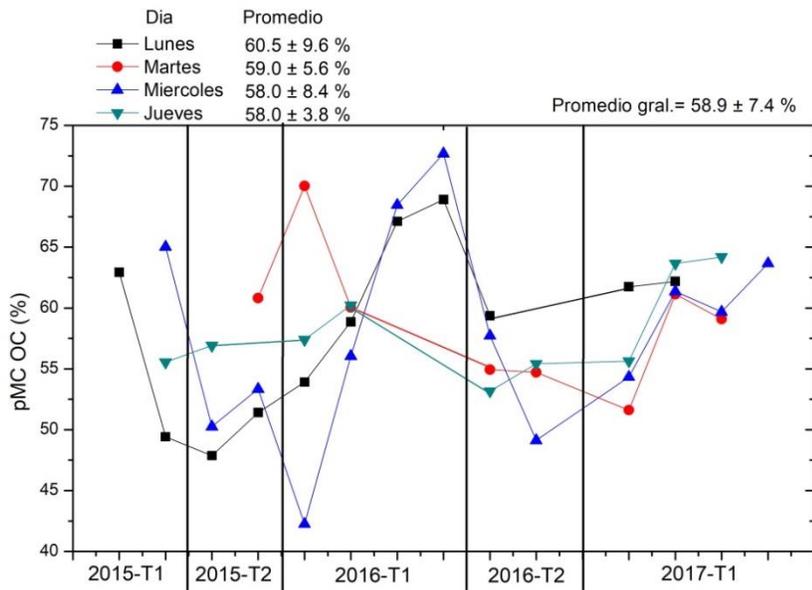
a)



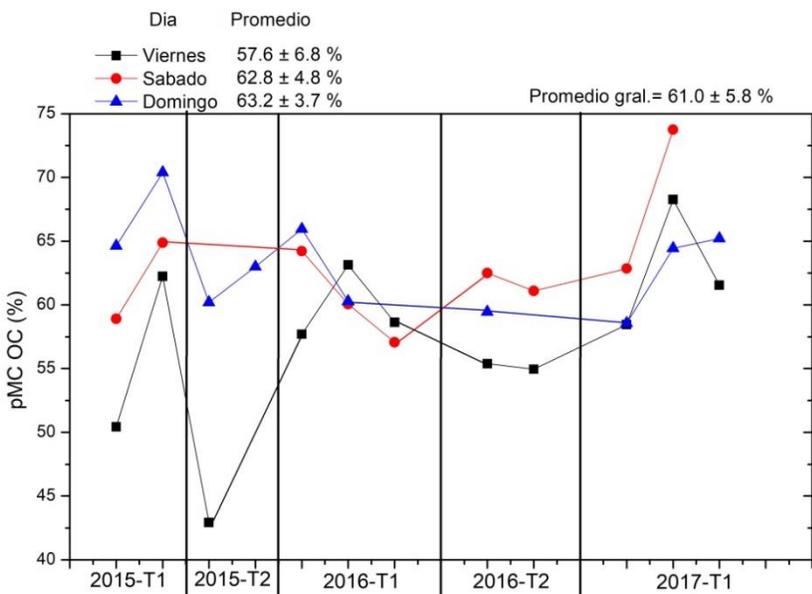
b)

**Figura 23.** Variación de pMC de TC a) en los días de entre semana y b) en los días de fin de semana.

En la Figura 23b se muestra la variación de pMC de TC en los días de fin de semana. Se observa que el día con menor pMC ( $51.9 \pm 6.0 \%$ ) es el sábado, lo que indica mayor emisión por combustibles fósiles y el domingo presenta mayor porcentaje de pMC ( $55.8 \pm 4.0 \%$ ), dando a entender menores emisiones fósiles. En general, se observa un ligero incremento con respecto al tiempo al igual que en la Figura 23a.



a)



b)

**Figura 24.** Variación de pMC de OC a) en los días de entre semana y b) en los días de fin de semana.

Comparando las Figuras 23a y b, se observa que entre semana hay mayores emisiones fósiles que los fines de semana, ya que el promedio general de pMC de TC entre semana es de  $49.5 \pm 8.9 \%$  y los fines de semana de  $52.5 \pm 6.0 \%$ . Este mismo comportamiento se puede ver en las Figuras 24a y b, correspondientes a las variaciones temporales de pMC de OC, los fines de semana (promedio general de  $61.0 \pm 5.8 \%$ ) presentan un porcentaje de radiocarbono mayor que los días de entre semana (promedio general de  $58.9 \pm 7.4 \%$ ). Este comportamiento puede deberse a la mayor actividad laboral en los días de entre semana (días hábiles), lo que conlleva a mayores emisiones por combustibles fósiles de las industrias y tránsito vehicular.

Los fines de semana (días de descanso) las emisiones fósiles disminuyen, lo que ocasiona un incremento proporcional en el pMC. Cabe mencionar, que en la CDMX y área metropolitana se emplea un calendario sabatino de “hoy no circula” más estricto, donde se especifica que los autos con holograma 1 circulan sólo dos sábados al mes y los de holograma 2 no circulan ninguno (Nuevo programa, calendario y verificación vehicular, 2020). Además de que hay muchas personas que viven en el área metropolitana y otros estados aledaños, que laboran en la CDMX de lunes a viernes, por lo que las emisiones por tránsito vehicular se ven disminuidas los fines de semana.

En las Figuras 24a y b se observa la variación temporal del pMC del OC en los días de entre semana y fines de semana, respectivamente. Se puede observar que el día con mayor pMC de OC es el domingo ( $63.2 \pm 3.7 \%$ ) y lunes ( $60.5 \pm 9.6 \%$ ). De nuevo los fines de semana son los días con menos emisiones de combustibles fósiles. En comparación con el pMC de TC, el pMC de OC es mayor para cualquier día de la semana o temporada.

### 5.2.5. Carbono contemporáneo y carbono fósil en aerosoles PM<sub>2.5</sub>

Se obtuvo el FC y BC para el TC y OC, para esto se utilizaron los valores de <sup>14</sup>C como pMC y contenido de carbono (TC y/o OC, como por ciento), con las ecuaciones 3 y 4.

La Tabla 15 muestra los promedios de BC y FC para todas las temporadas. Se observa que BC de TC y OC tiende a aumentar con el tiempo, mientras que la fracción FC de TC y OC se mantiene casi constante. Se observa que para OC, el BC es siempre mayor que FC, indicando que el OC tiene mayor aporte contemporáneo que el TC.

La situación con el TC, es diferente, en las temporadas 2015-T1, 2016-T1 y 2016-T2, BC y FC son casi iguales, indicando un aporte 50-50 de carbono de origen fósil y contemporáneo. En 2015-T2, el FC es mayor que el BC, probablemente porque, en esa temporada hubo mayor aporte de carbono proveniente de fuentes fósiles.

**Tabla 15.** Promedios de Carbono Fósil (FC) y contemporáneo (BC) para todas las temporadas (%).

Temporada	FC <sub>TC</sub>	BC <sub>TC</sub>	FC <sub>OC</sub>	BC <sub>OC</sub>
2015-T1	14.9 ± 1.9	14.4 ± 3.9	10.7 ± 2.8	15.1 ± 3.9
2015-T2	19.6 ± 5.2	14.2 ± 5.2	13.4 ± 3.9	14.5 ± 4.7
2016-T1	17.2 ± 4.8	17.8 ± 4.7	11.6 ± 3.7	16.8 ± 4.2
2016-T2	20.6 ± 5.4	20.0 ± 6.4	11.7 ± 2.2	14.9 ± 4.3
2017-T1	17.8 ± 5.2	22.8 ± 6.0	10.9 ± 3.2	17.4 ± 3.8

### 5.2.6. Composición elemental de PM<sub>2.5</sub>

Los elementos con correlación alta muestran un comportamiento semejante y se puede afirmar que son vertidos al ambiente por la misma fuente de emisión. En la Tabla 17 se presentan los coeficientes de correlación entre la fracción moderna ( $f_M$ ) de los aerosoles muestreados en todas las temporadas de las tres campañas (2015, 2016 y 2017), las correlaciones más altas se muestran de color verde. Se observa que los elementos que tiene mejor correlación con  $f_M$  (OC) son Na, Cr, Mn, Ni, Zn y As, que coinciden con  $f_M$  (TC), lo que indica que estos elementos son de origen contemporáneo. El As tiene origen contemporáneo en las emisiones principalmente por volcanes y erosión de suelo (depósitos minerales).

Los elementos que correlacionan con OC son Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Fe y Cu, de los cuales ocho coinciden con el EC. Esto indica que el Al, P, S, Cl, Ca, Ti, Fe y Cu pueden generarse por ambas fuentes, contemporáneas y fósiles, entonces los dos elementos que correlacionan con OC y no comparten correlación con EC (K y V) son totalmente orgánicos y posible mezcla de más de una fuente de origen contemporáneo. Por lo tanto, el K no tiene fuente fósiles, ya que el EC se considera casi en su totalidad de origen fósil, entonces puede provenir de la quema de biomasa o del suelo. Un análisis más profundo acerca del origen del K puede realizarse empleando la Ecuación 6 tomada del estudio publicado por Miranda y colaboradores (1994). De la siguiente relación se puede identificar el K de contribución biogénica:

$$K_{BB} = K_T - 0.52 \times Fe_T$$

**Ec. 6**

donde  $K_{BB}$  es la fracción de potasio proveniente de la quema de biomasa,  $K_T$  y  $Fe_T$  son las concentraciones de potasio y hierro presentes en las muestras. Realizando la operación con los datos obtenidos, obtiene un valor negativo (-0.25), lo que indica que el potasio en las muestras colectadas no proviene de la quema de biomasa, por lo que se puede afirmar que el K es de origen geológico. En el caso

del Vanadio (V), se considera que proviene en su mayoría de fuentes fósiles, ya que en la naturaleza se encuentra en muy bajas concentraciones. El V se encuentra en el gas natural y petróleo cuya refinación lo involucra, se usa en la industria metalúrgica, industria de vidrio, fabricación de pinturas, colorantes en fotografía y cinematografía, fungicidas, insecticidas y fertilizantes, y fabricación de caucho sintético.

En la Tabla 16 se muestran las posibles fuentes de emisión de los elementos medidos en las muestras de aerosoles. Para este estudio, se comprobó, mediante la Ecuación 6, que el potasio (K) es de origen geológico.

El As tiene origen contemporáneo en las emisiones principalmente por volcanes y erosión de suelo (depósitos minerales); su origen fósil y antropogénico es debido a la industria comercial y minería. El As es un subproducto del proceso de la fundición (separación del metal y la roca) de diversos minerales metálicos como el cobalto (Co), níquel (Ni), oro (Au) y plomo (Pb). En el caso del Vanadio (V), se considera que proviene en su mayoría de fuentes fósiles, ya que en la naturaleza se encuentra en muy bajas concentraciones. El Vanadio se utiliza como catalizador en la industria petrolera, se encuentra en el gas natural y LP (licuado de petróleo), se usa en la industria metalúrgica, industria de vidrio, fabricación de pinturas, colorantes en fotografía y cinematografía, fungicidas, insecticidas y fertilizantes, y fabricación de caucho sintético.

Para este estudio, los elementos como Na, K, Mg, Al, Ca, Mn, Ti, Fe y Cu provenientes del suelo, nos referimos a la resuspensión de suelos en la ciudad, ya sea de calles pavimentadas o caminos de terracería y polvos, debido a la erosión provocada por el viento (actividad biogénica o natural) o el paso de automóviles (actividad antropogénica). Los elementos que son emitidos por el consumo de gasolinas y combustibles fósiles son: S, Ti, Cu, Zn y As.

**Tabla 16.** Fuentes de emisión de los elementos contenidos en aerosoles PM<sub>2.5</sub> en el sitio UNAM.

Elemento	Fuente	Tipo de fuente para las muestras
<b>Na</b>	Suelo	Contemporáneo y biogénico
<b>K</b>	Suelo	Biogénico
<b>Mg</b>	Suelo	Biogénico
<b>Al</b>	Suelo	Biogénico
<b>P</b>	Industria, pirotecnia	Antropogénico
<b>S</b>	Industria, gasolina	Antropogénico
<b>Ca</b>	Suelo	Biogénico
<b>Ti</b>	Industria, suelo, gasolina	Antropogénico y biogénico
<b>V</b>	Gasolina, industria	Antropogénico
<b>Cr</b>	Combustibles	Contemporáneo
<b>Mn</b>	Suelo	Contemporáneo
<b>Fe</b>	Suelo	Biogénico
<b>Ni</b>	Industria, gasolina	Contemporáneo
<b>Cu</b>	Industria, suelo, gasolina	Antropogénico y biogénico
<b>Zn</b>	Combustibles, industria, incineración	Contemporáneo
<b>As</b>	Depósitos minerales, industria	Contemporáneo

Contemporáneo: provenientes de la misma fuente emisora de carbono moderno (<sup>14</sup>C).

Biogénico: proveniente de procesos naturales.

Antropogénico: proveniente de procesos hechos por el hombre.

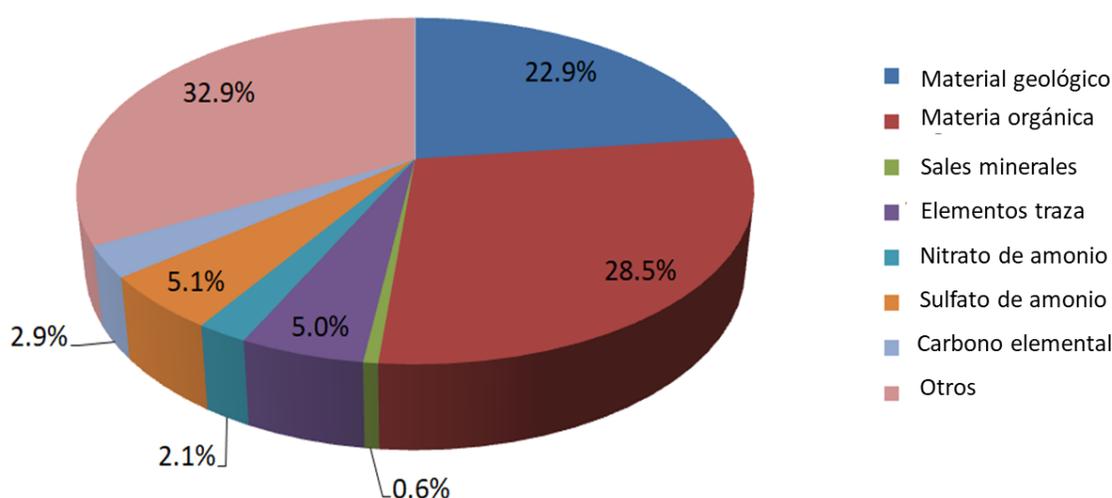
Los elementos (Na, Cr, Mn, Ni, Zn y As) que correlacionan con la fracción moderna de OC y TC ( $f_M(OC)$  y  $f_M(TC)$ ) quiere decir que provienen de la misma fuente, por lo que en la Tabla 16 se identificaron como tipo de fuente “contemporáneo”. Lo que indica que son elementos antropogénicos o biogénicos pero que provienen de una fuente que también emite <sup>14</sup>C, estas fuentes pueden ser puntuales, como la industria alimentaria, de bebidas y tabaco, textiles, de cuero y piel, de madera, papelera, de hule y caucho, de plaguicidas, asados al carbón y rellenos sanitarios, que son actividades antropogénica pero que emite carbono moderno.

**Tabla 17.** Coeficientes de Correlación entre elementos, contenido de carbono ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y fracción moderna ( $^{14}\text{C}$ ).

	<i>fM OC</i>	<i>fM TC</i>	<i>CO</i>	<i>CE</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	
<i>fM OC</i>	1.00																					
<i>fM TC</i>	0.99	1.00																				
<i>CO</i>	-0.26	-0.12	1.00																			
<i>CE</i>	0.56	0.66	0.66	1.00																		
<i>Na</i>	-1.00	-0.98	0.30	-0.51	1.00																	
<i>Mg</i>	0.57	0.68	0.65	1.00	-0.53	1.00																
<i>Al</i>	0.27	0.40	0.86	0.95	-0.23	0.95	1.00															
<i>P</i>	0.20	0.33	0.90	0.92	-0.15	0.92	1.00	1.00														
<i>S</i>	-0.09	0.04	0.99	0.78	0.14	0.76	0.93	0.96	1.00													
<i>Cl</i>	0.02	0.16	0.96	0.84	0.02	0.83	0.97	0.98	0.99	1.00												
<i>K</i>	-0.59	-0.48	0.93	0.34	0.63	0.33	0.62	0.67	0.86	0.79	1.00											
<i>Ca</i>	0.22	0.35	0.89	0.93	-0.17	0.93	1.00	1.00	0.95	0.98	0.66	1.00										
<i>Ti</i>	0.38	0.50	0.80	0.98	-0.33	0.98	0.99	0.98	0.89	0.94	0.53	0.99	1.00									
<i>V</i>	0.31	0.18	-1.00	-0.62	-0.36	-0.60	-0.83	-0.87	-0.98	-0.94	-0.95	-0.86	-0.76	1.00								
<i>Cr</i>	0.90	0.83	-0.65	0.14	-0.92	0.15	-0.18	-0.25	-0.52	-0.42	-0.88	-0.23	-0.07	0.70	1.00							
<i>Mn</i>	0.79	0.86	0.39	0.95	-0.76	0.96	0.81	0.76	0.54	0.63	0.03	0.77	0.87	-0.34	0.44	1.00						
<i>Fe</i>	0.24	0.36	0.88	0.94	-0.19	0.93	1.00	1.00	0.95	0.98	0.65	1.00	0.99	-0.85	-0.21	0.78	1.00					
<i>Ni</i>	0.95	0.90	-0.53	0.28	-0.97	0.30	-0.03	-0.11	-0.39	-0.28	-0.80	-0.08	0.08	0.58	0.99	0.57	-0.07	1.00				
<i>Cu</i>	0.18	0.31	0.91	0.92	-0.13	0.91	1.00	1.00	0.96	0.99	0.69	1.00	0.98	-0.88	-0.27	0.74	1.00	-0.13	1.00			
<i>Zn</i>	-0.99	-0.97	0.35	-0.47	1.00	-0.49	-0.17	-0.10	0.19	0.08	0.67	-0.12	-0.28	-0.41	-0.94	-0.72	-0.14	-0.98	-0.08	1.00		
<i>As</i>	-0.99	-1.00	0.12	-0.66	0.98	-0.68	-0.40	-0.33	-0.04	-0.16	0.48	-0.35	-0.50	-0.18	-0.83	-0.86	-0.36	-0.90	-0.31	0.97	1.00	

### 5.2.7. Balance de materia PM<sub>2.5</sub>

En la Figura 25 se muestra el balance de materia de la campaña 2015 en la Temporada 1. Se observa el mayor aporte (28.5%) por el material orgánico, seguido por el material geológico (22.9%, crustal), después los elementos traza con 5% y los sulfatos de amonio con 5.1%. Estos últimos y el nitrato de amonio se les considera secundarios.



**Figura 25.** Balance de materia para UNAM en la Temporada 2015-T1.

El material geológico contenido en los aerosoles muestreados en Ciudad Universitaria (azotea LEMA) tiene su fuente en el polvo suspendido por actividad del viento y automóviles, también en el uso de carbón como combustible para calentar y de la industria del acero y esmaltes. El material orgánico, tiene su fuente en actividades antropogénicas como: quema de madera, biomasa, biocombustibles, combustibles fósiles y desgaste de neumáticos; y actividades naturales o biogénicas como: erosión de suelos, incendios forestales (también antropogénicas), emisiones de la vegetación y del material húmico.

### 5.2.8. Datos meteorológicos del sitio UNAM

En la Tabla 18 se observan los promedios de las condiciones meteorológicas para cada Temporadas. Se puede observar que hubo mayor humedad relativa en las segundas temporadas (T2, noviembre-diciembre) que en las primeras temporadas (T1, enero-abril). Y los vientos predominantes en UNAM son del noreste. Se puede observar también que la velocidad del viento es baja, no supera los 2.2 m/s.

**Tabla 18.** Parámetros meteorológicos para las cinco temporadas de muestreo de aerosoles

Temporada de muestreo	Temperatura (°C)	PM <sub>2.5</sub> .		
		Humedad Relativa (%)	Velocidad del viento (m/s)	Dirección del viento
2015-T1	18.1 ± 1.6	48.8 ± 6.7	2.1 ± 0.2	Sur
2015-T2	16.3 ± 1.0	60.2 ± 1.9	1.6 ± 0.1	Suroeste
2016-T1	14.6 ± 0.5	45.1 ± 4.4	0.9 ± 0.2	Suroeste
2016-T2	15.9 ± 0.8	55.3 ± 7.5	0.8 ± 0.1	Suroeste
2017-T1	15.4 ± 0.7	42.9 ± 3.0	1.9 ± 0.1	Suroeste

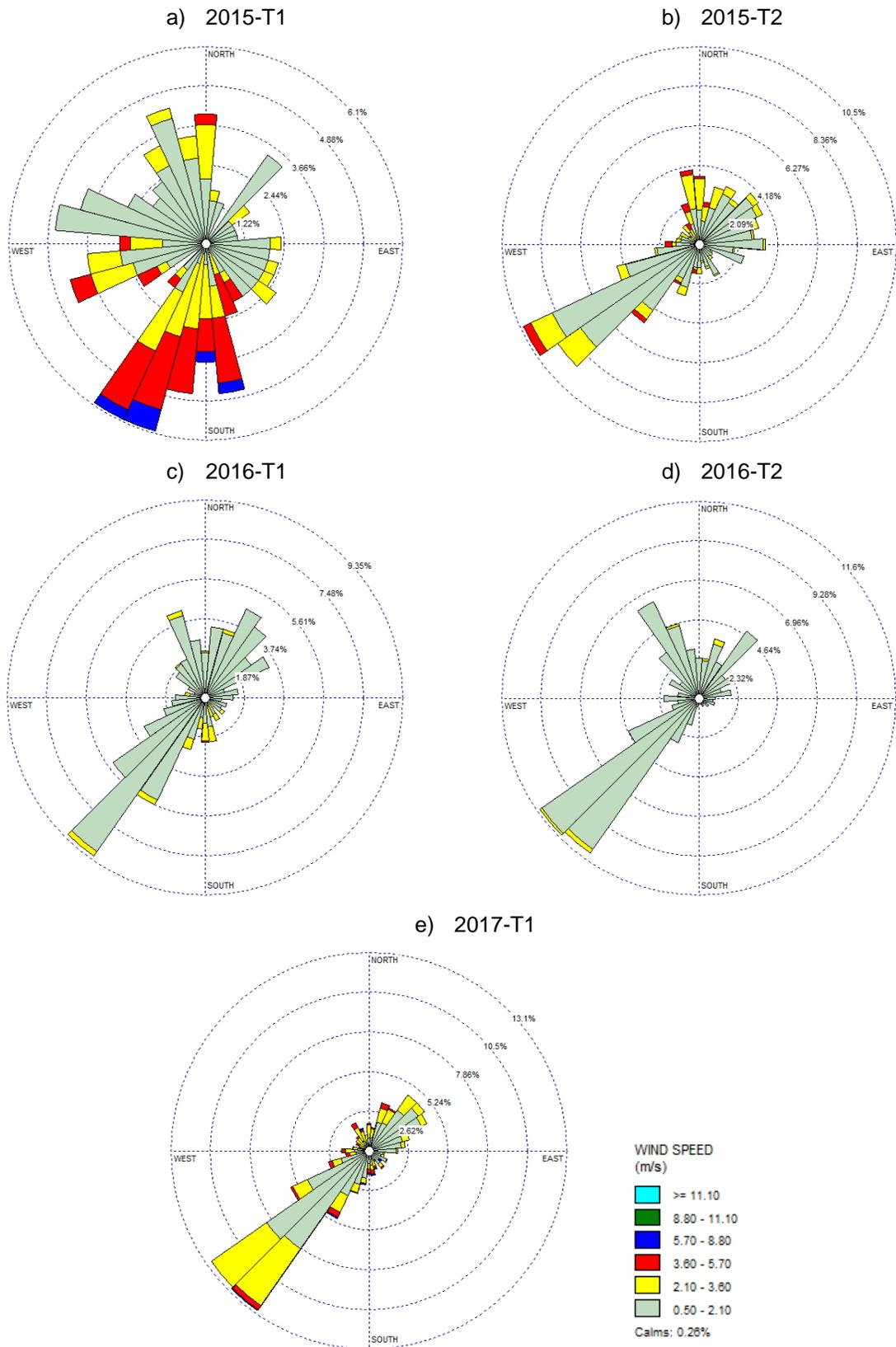
La Tabla 19 muestra los promedios de cada uno de los parámetros meteorológicos mensuales. Se observa que los meses más fríos y húmedos fueron diciembre, enero (coinciden con las condiciones de la estación de invierno, con temperaturas más bajas que el resto del año y menos radiación solar) y marzo. Los vientos predominantes fueron de norte a sur con velocidades menores a 2 m/s. El mes con la concentración más alta y baja de PM<sub>2.5</sub> fueron febrero y abril, respectivamente. La baja concentración de PM en abril puede deberse a que la velocidad del viento fue la más alta y las partículas se dispersan más rápido. Y la concentración de PM más alta en febrero puede deberse a que fue el mes con menor humedad relativa, por lo que es más fácil la resuspensión de polvo.

**Tabla 19.** Promedios meteorológicos mensuales (2015-2017).

<b>Mes</b>	<b>Temperatura (°C)<sup>a</sup></b>	<b>Humedad Relativa (%)<sup>a</sup></b>	<b>Velocidad del viento (m/s)<sup>a</sup></b>	<b>Dirección del viento <sup>a</sup></b>	<b>PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Enero</b>	14.5	46.2	1.4	Sur	18.3
<b>Febrero</b>	16.4	41.5	1.5	Sur	38.2
<b>Marzo</b>	15.7	52.1	1.5	Sur	24.5
<b>Abril</b>	19.5	46.5	2.0	Sur	14.8
<b>Noviembre</b>	17.1	61.5	1.5	Sur	28.4
<b>Diciembre</b>	15.7	57.1	1.2	Sur	19.7

<sup>a</sup> (SEDEMA, 2017a).

La Figura 26 muestra las rosas de vientos para las cinco temporadas de muestreo de las campañas 2015 a 2017, que muestran velocidades de viento bajas y una tendencia del viento hacia suroeste, lo que indica que las emisiones generadas en el norte de la CDMX, incluso emisiones de los estados al norte de la ciudad como el Estado de México e Hidalgo, pueden alcanzar a fumigar la zona suroeste de la misma (Ortiz *et al.*, 2011). Los valores promedio de velocidad y dirección del viento aparecen en la Tabla 18.



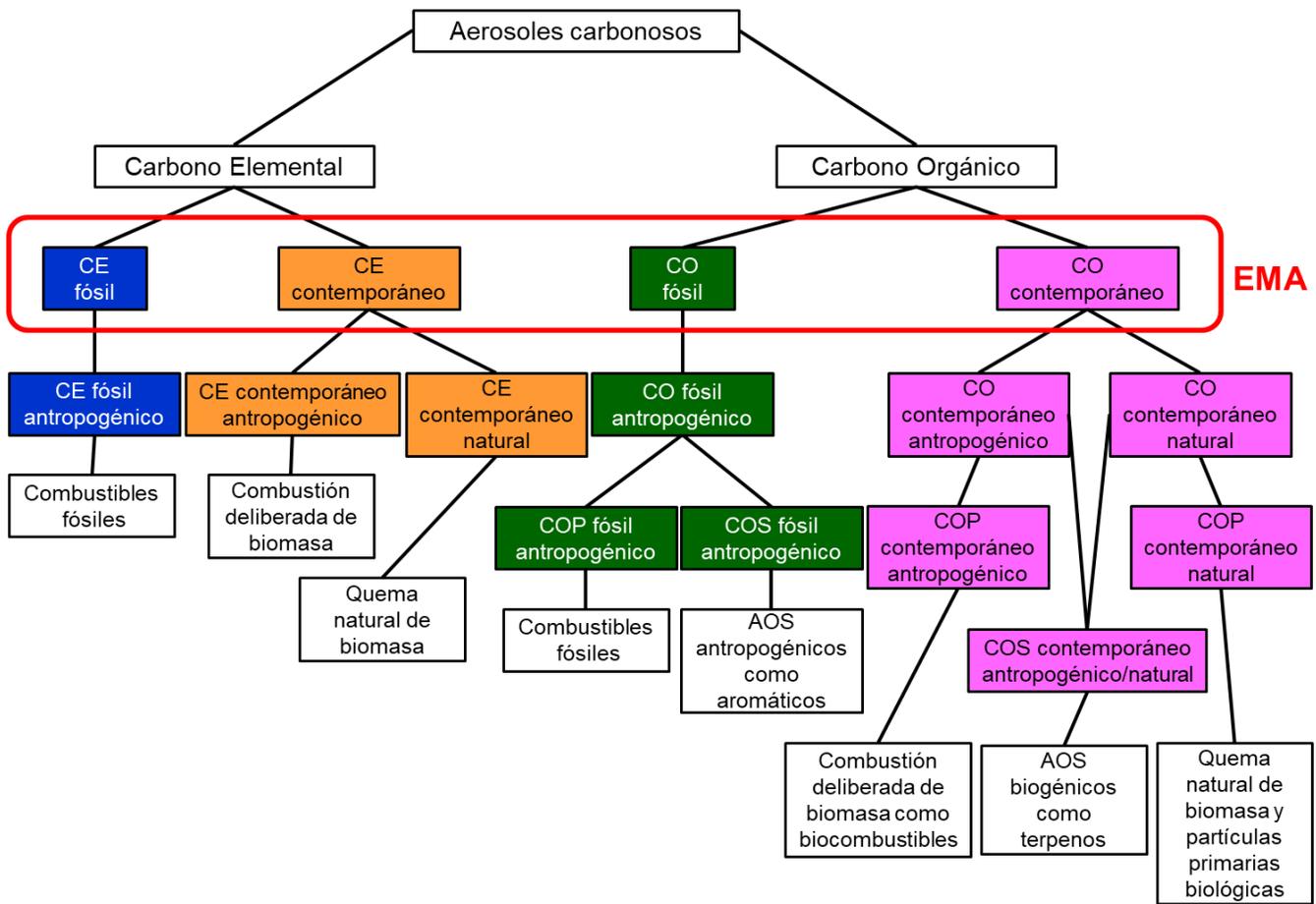
**Figura 26.** Rosas de viento para las cinco Temporadas de muestreo de aerosoles PM<sub>2.5</sub>.

### 5.3. Fuentes de los aerosoles carbonosos

Como anteriormente se mencionó, los aerosoles carbonosos son aquellas partículas que contienen carbono, que a su vez se puede dividir en OC y EC. Con el uso de analizadores elementales variando la temperatura de combustión, se pueden determinar estas fracciones de carbono en las muestras de aerosoles, para así observar la proporción de cada una y posiblemente tener una idea del origen de esos aerosoles carbonosos. Con el  $^{14}\text{C}$  medido mediante EMA se puede conocer el aporte fósil y contemporáneo de las fracciones OC y EC.

En este trabajo se logró separar y medir el TC y OC de muestras de aerosoles atmosféricos  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ ; y se obtuvo el  $^{14}\text{C}$  como pMC de cada fracción de carbono. De esa manera se pudo conocer el aporte contemporáneo del OC al material carbonoso de la muestra, y por diferencia se conoció también el aporte fósil. Gracias a la poderosa herramienta que es el análisis de  $^{14}\text{C}$  se estableció el origen de los aerosoles.

La Figura 27 es una visualización clara de los resultados obtenidos en este trabajo. De los aerosoles y mediante el Protocolo LEMA se separó el OC del TC y se determinó el TC y EC. Con la EMA se pudo conocer el OC y EC tanto contemporáneos como fósiles. Se determinó rápida y directamente el origen del OC y EC fósiles, ya que son emitidos por fuentes antropogénicas, en su mayoría por el uso y combustión incompleta de combustibles fósiles (gasolinas, diésel y demás derivados del petróleo). El EC y OC contemporáneos, son más complejos y tienen su origen en diversos tipos de fuentes, ya que estos pueden ser antropogénicos o naturales, por ejemplo, un incendio forestal puede ser antropogénico y natural, por el descuido o quema deliberada, y también por el ciclo natural de las estaciones del año cuando es temporada de incendios agrícolas y naturales, respectivamente. También pueden tener su origen en la fabricación y uso de biocombustibles (antropogénico) o por la propia emisión de la vegetación como polen, esporas o detritos (natural).



**Figura 27.** Fuentes de emisión de OC y EC fósil y contemporáneo para aerosoles carbonosos.

Modificado de Heal, 2014

El EC contemporáneo tiene una clasificación más sencilla, este se puede dividir en EC contemporáneo antropogénico y en EC contemporáneo natural. En cambio el OC contemporáneo, se puede dividir en OC contemporáneo antropogénico, contemporáneo natural y OC secundario contemporáneo antropogénico/natural. Los dos primeros son emitidos directamente de la fuente (contaminantes primarios), las cuales pueden ser: quema de basura, cocción de alimentos, fabricación de textiles naturales y pieles, biocombustibles, incendios forestales, etc. Y el tercero, son todos los aerosoles orgánicos secundarios (formados por reacciones en la atmósfera) como los terpenos.

Conocer el origen de los aerosoles ayuda a atender la problemática de la mala calidad del aire tanto de forma local como global mediante la incorporación de propuestas para controlar las emisiones de carbono y así mitigar los efectos del calentamiento global y cambio climático.

Actualmente la SEMARNAT reconoce que es necesaria la realización de estudios para cuantificar el carbono recientemente emitido (como por ejemplo: los compuestos orgánicos volátiles (COVs), que son precursores de ozono y smog fotoquímico; y el carbono negro que contribuye al calentamiento atmosférico e impactan en la salud poblacional) contenido en aerosoles orgánicos además de la determinación del contenido de carbono presente en los combustibles comercializados en la CDMX y área metropolitana, así como el monitoreo continuo de la visibilidad, carbono orgánico y carbono elemental. Ya que sólo existen inventarios de emisiones de carbono de origen fósil como es el CO<sub>2</sub>, emitido principalmente por fuentes móviles (todo tipo de automóviles, poco más del 50%) seguido de fuentes puntuales (industrias, alrededor del 25%). Los demás contaminantes registrados por la SEMARNAT en sus publicaciones e inventarios son los considerados criterio, tóxicos y de efecto invernadero en donde entró el carbono negro (CN) a partir del 2008.

## Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones

Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de aerosoles: 1) en 2012 se muestreo en  $PM_{10}$  en cuatro sitios (T0, IZT, UNAM y CRN) y 2) de 2015 a 2017 se muestreo en  $PM_{2.5}$  en un solo sitio (UNAM). Se determinó la concentración de PM, del contenido de carbono (TC, EC, OC y  $^{14}C$ ), de elementos e iones, así como el aporte de fuentes fósiles y contemporáneas de los aerosoles atmosféricos colectados.

### 6.1. Campaña 2012

Los niveles promedio de  $PM_{10}$  fueron más altos en los sitios de la Ciudad de México (43.3-60.8  $\mu g/m^3$ ) que en Cuernavaca (32.2  $\mu g/m^3$ ), pero nunca rebasaron el límite permisible establecido por la norma vigente (120  $\mu g/m^3$ ). Los sitios IZT y T0 mostraron concentraciones promedios de  $PM_{10}$  muy similares (59.4 y 60.8  $\mu g/m^3$ , respectivamente), seguidas por el sitio UNAM con 43.3  $\mu g/m^3$ , y el promedio más bajo fue de CRN. Para los tres sitios de la Ciudad de México, los valores de TC, OC y EC fueron más altos que los valores en CRN. La concentración de EC en los sitios UNAM, IZT y T0 fueron muy similares (3.1, 3.5 y 3.6  $\mu g/m^3$ , respectivamente), a pesar de que el TC fue muy variante para los tres sitios. Lo que indica que las fuentes de EC (motores a diesel y gasolina principalmente) son muy constantes en la CDMX y las de OC son las que varían de un lugar a otro. Aunque las concentraciones de OC en IZT y UNAM son casi iguales (5.6 y 5.5  $\mu g/m^3$ , respectivamente), la de T0 es mayor con 7.5  $\mu g/m^3$ , indicando mayores fuentes orgánicas, posiblemente por la zona industrial de Vallejo

(muy cercana al sitio de muestreo). Los resultados sobre la variación temporal de OC y EC mostraron que en los sitios de la Ciudad de México y Cuernavaca, las concentraciones de OC fueron superiores a las de EC.

Se logró medir y emplear el  $^{14}\text{C}$  como un trazador para determinar el origen fósil y contemporáneo del carbono contenido en los aerosoles  $\text{PM}_{10}$ . Al comparar los resultados de este estudio en T0 con la campaña MILAGRO (también en el sitio T0), se observó que los valores promedio de pMC fueron más altos en la campaña MILAGRO. Esto probablemente se deba al aumento de la quema de biomasa en marzo (cuando se llevó a cabo la campaña MILAGRO), ya que es la temporada de incendios agrícolas y forestales.

El análisis de  $^{14}\text{C}$  se aplicó para observar la contribución de las fuentes de carbono a los aerosoles  $\text{PM}_{10}$ . Los valores promedio de pMC de TC medidos en los filtros recolectados en los tres sitios de la Ciudad de México (T0, UNAM e IZT) fueron más bajos que los de Cuernavaca, lo que indica mayor emisión de carbono proveniente de combustibles fósiles que de fuentes biogénicas, en la megaciudad. T0 fue el sitio con mayor contaminación por fuentes fósiles, al presentar el pMC más bajo. Los resultados del cálculo de las concentraciones de carbono fósil (FC) y contemporáneo (BC) mostraron que estos niveles variaban en función del sitio: en los sitios de la Ciudad de México, FC era igual o mayor que BC, y en cambio en Cuernavaca, BC siempre fue más alto que FC. Corroborando que en la ciudad de CRN existen mayor emisión por fuentes biogénicas y contemporáneas.

Se pudieron medir iones y elementos a las muestras de aerosoles, resultando las concentraciones más altas para el sitio IZT y las más bajas para CRN. La correlación entre algunos elementos (Fe, Ca, K y Ti), presentan una disminución muy marcada en sus concentraciones cuando el  $^{14}\text{C}$  aumenta, lo que puede indicar que, el aporte contemporáneo a los aerosoles es atribuido a fuentes distintas a la geológica, ya que éstos elementos son terrígenos.

Según el balance de material, el  $PM_{10}$  recolectado en la Ciudad de México tuvo una contribución menor de material geológico (31.2% a 36.8%) que la ciudad de Cuernavaca (46.9%). Las contribuciones promedio de material carbonoso a  $PM_{10}$  fueron similares en ambas ciudades, pero se observó una contribución mucho mayor de sales minerales, elementos traza e iones en la Ciudad de México que en Cuernavaca.

## **6.2. Campaña 2015, 2016 y 2017**

Las emisiones de  $PM_{2.5}$  disminuyeron con respecto al tiempo para el sitio UNAM y tampoco rebasaron el límite permisible vigente ( $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para este contaminante. En cambio el contenido de TC (% y  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) aumentó con respecto al tiempo, debido a un notable incremento en las emisiones de EC, ya que el OC se mantiene constante. El comportamiento del EC, puede deberse a la incorporación de nuevas fuentes o aumento en las emisiones de fuentes ya existentes que utilizan diesel, principalmente, y otros combustibles derivados del petróleo. Cabe mencionar que un aumento en las concentraciones de EC en la atmósfera afecta la formación de nubes, lo que ocasiona menos lluvia y sequías, contribuyendo al cambio climático, ya que el transporte de EC se puede dar a nivel global.

El pMC tanto de TC como de OC, fue menor en noviembre-diciembre (T2) que en enero-abril (T1), lo que indica mayores emisiones contaminantes por quema de combustibles fósiles en T2, posiblemente por la temporada vacacional y fiestas decembrinas por lo que existe mayor movimiento vehicular. Los días de Navidad y año nuevo de cada año, se caracterizaron por tener los niveles más altos de  $^{14}\text{C}$  de hasta el doble del promedio de los demás días, debido posiblemente a las emisiones por el uso de pirotecnia y quema de llantas (tradición y costumbre en esas fiestas en la CDMX).

El carbono moderno o  $^{14}\text{C}$  aumentó de 2015 a 2017, posiblemente por el incremento o generación de nuevas fuentes de emisiones de carbono moderno, sin embargo, las emisiones  $\text{CO}_2$  no presentan un incremento. Los fines de semana tienen menores

emisiones por uso de combustibles fósiles que los días de entre semana, esto debido a que la CDMX es un centro de trabajo para el área metropolitana y otros estados de los alrededores, por lo que hay mayor actividad en los días laborales y por tanto mayores emisiones fósiles. El aporte fósil (FC) del carbono contenido en los aerosoles  $PM_{2.5}$  se mantuvo casi constante a través de los años, en cambio el aporte contemporáneo (BC) incrementó drásticamente.

El análisis elemental complementa el estudio para identificar las fuentes de los aerosoles atmosféricos y ayuda a la identificación de otros trazadores de la quema de biomasa. Además del  $^{14}C$ , otros elementos pueden ser utilizados como trazadores de quema de biomasa. En este estudio se identificó al Zn como trazador de la quema de biomasa, ya que correlaciona con el  $^{14}C$  y su origen está en la incineración de residuos, aunque también en otras fuentes antropogénicas. Los elementos Na, Cr, Mn, Ni y As son de origen contemporáneo y tiene una alta correlación con el  $^{14}C$ , por lo tanto pueden también ser usados como trazadores contemporáneos, pero no precisamente de quema de biomasa. A pesar de que hubo varios elementos que también correlacionaron con el  $^{14}C$ , sólo se puede decir que provienen de la misma fuente de emisión de carbono contemporáneo pero no son trazadores de quema de biomasa, como fue el caso del K, que proviene de una fuente geológica.

De acuerdo al balance de materia, se encontró que la mayor contribución a los aerosoles fue de material orgánico seguido del geológico, por lo que se puede pensar que el aumento del BC puede tener su origen en el contenido del material orgánico,

Se estableció el Protocolo LEMA para la separación del OC, mediante estándares, que tuvo resultados concluyentes. Al emplear los parámetros establecidos (530°C con 80 segundos de inyección de oxígeno) para la oxidación térmica de las muestras de aerosoles en el AE Vario MICRO CUBE, se obtiene el porcentaje de carbono que representa el OC de la muestra.

Para la campaña 2015-2017, muestrear en un solo sitio permitió observar patrones diarios y por temporada, identificando los días de la semana con mayores emisiones fósiles y la contribución contemporánea de días festivos. Para así tomar medidas para eventos y días particulares y ayudar a la disminución de la contaminación del aire en la CDMX, contribuir a la disminución del cambio climático y salvaguardar la salud de las generaciones futuras.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio se confirma la hipótesis planteada. El análisis de  $^{14}\text{C}$  con EMA y el estudio de la composición de aerosoles atmosféricos permiten determinar el aporte fósil y contemporáneo a los mismos. Ya que, el análisis de  $^{14}\text{C}$  en aerosoles, permite diferenciar el carbono proveniente de la quema de combustibles fósiles y el de la quema de biomasa.

Este estudio dará a conocer los resultados obtenidos a las autoridades de control y monitoreo de la calidad del aire en la CDMX para la toma de decisiones en la incorporación y renovación de propuestas para el mejoramiento de la gestión y normatividad en materia ambiental.

### **6.3. Recomendaciones**

La incorporación del análisis de  $^{14}\text{C}$  en aerosoles carbonosos como trazador de la quema de biomasa fue viable, y junto con el análisis elemental, ayudó a la identificación de otros elementos trazadores. Pero la caracterización biogénica o contemporánea de los aerosoles carbonosos es muy extensa, por lo que se recomienda el uso de otros trazadores ya conocidos para su estudio en la CDMX, como el levoglucosan e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés).

También se recomienda el muestreo de material particulado de menor diámetro aerodinámico (respirables) para su análisis de  $^{14}\text{C}$  para así observar el contenido de

carbono en esta fracción y dar lugar a la ampliación de estudios de las afectaciones del carbono en la salud humana, ecosistemas y ambiente.

Los resultados de este estudio arrojaron que, uno de los factores más relevantes en los aerosoles carbonosos es el EC, ya que presenta un incremento alarmante a través del tiempo, por lo que es recomendable un análisis más exhaustivo para este contaminante. Así como su correcta identificación y separación mediante técnicas analíticas.

Por último, también se recomienda el empleo de modelos ambientales de receptor y dispersión en conjunto con el análisis de  $^{14}\text{C}$  en aerosoles carbonosos para la identificación de fuentes puntuales de carbono en sitios de interés.

## Referencias

- Aiken, A. C., Cubison, M. J., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I., Docherty, K., Sueper, D. T., y Jimenez, J. L. (2007). Organic Aerosol Analysis with the Aerodyne High Resolution Time-of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) at T0 in Mexico City during MILAGRO / MCMA-2006, Reno, NV, American Association of Aerosol Research.
- Aiken, A.C., de Foy, B., Wiedinmyer, C., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Wehrli, M.N., Szidat, S., Prevot, A.S.H., Noda, J., Wacker, L., Volkamer, R.M., Fortner, E., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Molina, L.T., Sosa, G., Querol, X. y Jimenez, J.L. (2010). Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) –Part 2: Analysis of the biomass burning contribution and the non-fossil carbon fraction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5315–5341.
- Aldape, F y Flores, J. (2005). Elemental composition and source identification of PM<sub>2.5</sub> particles collected in downtown México city. *International Journal of PIXE*, 5, 263-270.
- Andrade, E., Solís, C., Canto, C.E., de Lucio, O.G., Chavez, E., Rocha, M.F., Villanueva, O. y Torreblanca, C.A. (2014) A new AMS Facility in Mexico. Radiocarbon dating and compositional analysis of pre-Columbian human bones. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 332, 303-307.
- Beramendi, L.; Gonzalez, G.; Martinez-Jurado, A.; Martinez-Reyes, A.; García, A.; Villanueva, J.; Santos, F.J.; Gomez, I. y Amador, O. (2015). Temporal and Spatial Variations of Atmospheric Radiocarbon in the Mexico City Metropolitan Area. *Radiocarbon*. 57, 3, 363-375.
- Bernardoni, V., Calzolai, G., Chiari, M., Fedi, M., Lucarelli, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Riccobono, F., Taccetti, F., Valli, G. y Vecchi, R. (2012) Radiocarbon analysis on organic and elemental carbon in aerosol samples and source apportionment at an urban site in Northern Italy. *Aerosols Science*, 56, 88-99.

- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G. y Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research*, 118, 5380-5552.
- Carreras, A. C., Torres, M. y Riveros, J. A. (2004) Análisis de aerosoles atmosféricos de la ciudad de San Luis mediante XRF, XRD y SEM. Anales del IX seminario latinoamericano de Análisis por técnicas de rayos X.
- Chen, Y. y Bond, T.C. (2010). Light absorption by organic carbon from wood combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1773-1787.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Edgerton, S. A. y Vega, E. (2002) Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in México city during winter 1997. *The Science of the Total Environment*. 287, 177-201.
- Crouse, D.L., Peters, P.A., van Donkelaar, A., Goldberg, M.S., Villeneuve, P.J., Brion, O., Khan, S., Atari, D.O., Jerrett, M., Pope III, C.A., Brauer, M., Brook, J.R., Martin, R.V., Stieb, D., y Burnett, R.T. (2012). Risk of Nonaccidental and Cardiovascular Mortality in Relation to Long-term Exposure to Low Concentrations of Fine Particulate Matter: A Canadian National-Level Cohort Study. *Environmental Health Perspectives*. 120, 708-714.
- Díaz, R.V., López-Monroy, J., Miranda, J. y Espinosa, A.A. (2014). PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the West area of Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 318, 135-138.
- Edgerton, S. A. X. Bian, J.C. Doran, J.D. Fast, J.M. Hubbe, E.L. Malone, W.J. Shaw, C.D. Whiteman, S. Zhong, J.L. Arriaga, E. Ortiz, M. Ruiz, G. Sosa, E. Vega, T. Limon, F. Guzman, J. Archuleta, J.E. Bossert, S.M. Elliot, J.T. Lee, L.A. McNair, J.C. Chow, J.G. Watson, R.L. Coulter, P.V. Doskey, J.S. Gaffney, N.A. Marley, W. Neff & R. Petty. (1999). Particulate Air Pollution in Mexico City:

- A Collaborative Research Project. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 49, 1221-1229.
- Elementar Analysensysteme GmbH (2009). CHNOS Elemental Analyzer vario MICRO Operating instructions. Número de identificación 15.00-5002. Elementar Analysensysteme GmbH, Alemania.
- Endo, M., Yamamoto, N., Yoshinaga, J., Yanagisawa, Y., Endo, O., Goto, S., Yoneda, M., Shibata, Y., y Morita, M. (2004) C-14 measurement for size-fractionated airborne particulate matters. *Atmospheric Environment*, 38, 6263-6267.
- Espinosa, A.A., Reyes-Herrera, J., Miranda, J., Mercado, F, Veytia, M.A., Cuautle, M. y Cruz, J.I. (2012). Development of an X-ray fluorescence spectrometer for environmental science applications. *Instrumentation Science & Technology*, 40, 603–617.
- Fahrni, S.M., Gäggeler, H.W., Hajdas, I., Ruff, M., Szidat, S. y Wacker, L. (2010). Direct measurements of small  $^{14}\text{C}$  samples after oxidation in quartz tubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 787-789.
- Fritz, J. S. y Gjerde, D. T. (2009). Ion Chromatography. San José, California, Estado Unidos. Cuarta edición. Willey-VCH. Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., Tackett, M., Gunawan, G., Sturchio, N. C., Heraty, L. y Guilderson, T. (2008). J1. 1 Biogenic Carbon Dominance Based On  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  Measurements Of Total Carbon At T-0 And T-1 Sites During MILAGRO.
- Gan, W.Q., Koehoorn, M., Davies, H.W., Demers, P.A., Tamburic, L. y Brauer, M. (2011). Long-Term Exposure to Traffic-Related Air Pollution and the Risk of Coronary Heart Disease Hospitalization and Mortality. *Environmental Health Perspectives*. 119, 501-507.
- García, R.; Torres, M.C. y Báez, A. (2008). Determination of trace elements in total suspended particles at the Southwest of Mexico City from 2003 to 2004. *Chemistry and Ecology*. 24, 157-167.
- Gasca, J.; Ortiz, E.; Castillo, H.; Jaimes J. L. y González, U. (2004). LPG use in México City: Impact on air quality. *Atmospheric Environment*. 38, 3517–3527.

- Genberg J, Hyder M, Stenström K, Bergström RW, Simpson D, Fors EO, Jönsson JA, y Swietlicki E (2011). Source apportionment of carbonaceous aerosol in southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 11387-11400.
- Godwin, H. (1962). Half-life of radiocarbon. *Nature*, 195-984.
- Gómez, V., Ortiz, E. y Solís, C. (2018). Carbono catorce en la contaminación ambiental. En Ortiz y Salazar, María Esther; Solís Rosales, Corina y Chávez Lomelí, Efraín. (1ª edición), Espectrometría de masas con aceleradores. Laboratorio nacional. (pp. 226-264). Ciudad de México, México: Editorial Facultad de Ciencias-UNAM. ISBN: 9786073005944.
- Gómez, V., Solís, C., Chávez, E., Andrade, E., Ortiz, M.E., Huerta, A., Aragón, J., Rodríguez-Ceja, M., Martínez, M.A. y Ortiz, E. (2016). <sup>14</sup>C content in aerosols in Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 371, 365-369.
- Heal, M. R. (2014). The application of carbon-14 analyses to the source apportionment of atmospheric carbonaceous particulate matter: a review, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*. 406, 81-98.
- Hidalgo, C., Peralta, O. y Álvarez, H. (2016). *Caracterización de partículas atmosféricas en Ciudad Universitaria, utilizando técnicas analíticas diferentes (cromatografía de intercambio iónico y espectrometría de masas)*. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- INEGI. 2020. Población. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México. Recuperado de: [https://www.inegi.org.mx/app/tabulados/interactivos/default?px=Poblacion\\_01&bd=Poblacion](https://www.inegi.org.mx/app/tabulados/interactivos/default?px=Poblacion_01&bd=Poblacion)
- IPCC- Clare Nullis. (2018). El calentamiento global de 1,5 °C. Oficina de Comunicación y de Relaciones Públicas de la OMM.
- Josipovic, M., Leal-Liousse, C., Crobeddu, B., Baeza-Squiban, A., Segakweng, C.K., Galy-Lacaux, C., Beukes, J.P., van Zyl, P.G. y Fourie, G. (2019). Aerosol characterisation including oxidative potential as a proxy of health impact: A case of a residential site in a highly industrialised area. *Clean Air Journal*. <https://doi.org/10.17159/2410-972X/2019/v29n2a1>

- Karambelas, A. (2013). The Interactions of Biogenic and Anthropogenic Gaseous Emissions with Respect to Aerosol Formation in the United States (Tesis de maestría). Universidad de Wisconsin, Madison, Estados Unidos de América.
- Klingner, M. y Sähn, E. (2008). Prediction of PM<sub>10</sub> concentration on the basis of high resolution weather forecasting. *Meteorologische Zeitschrift*, 17, 263-272.
- Landsberger, S. y Creatchman, M. (1999) Elemental Analysis of airborne particles. Advances in environmental, industrial and process control technologies, Amsterdam. Gordon and Breach Science Publishers.
- Levin, I., Hammer, S., Kromer, B., y Meinhardt, F. (2008). Radiocarbon observations in atmospheric CO<sub>2</sub>: Determining fossil fuel CO<sub>2</sub> over Europe using Jungfraujoch observations as background. *Science of the Total Environment*, 391, 211-216.
- Levin, I., Munnich, KO., y Weiss W. (1980). The Effect of Anthropogenic CO<sub>2</sub> and <sup>14</sup>C sources on the distribution of <sup>14</sup>C in the atmosphere. *Radiocarbon*, 22, 79-391.
- Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R.J., Gomez-Pelaez, A.J., Steele, L., Wagenbach, D., Weller, R. y Worthy, D.E. (2010). Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric <sup>14</sup>CO. *Tellus B*, 62, 26-46.
- Marley, N. A.; Gaffney, J. S.; Tackett, M.; Sturchio, N. C.; Heraty, L.; Martinez, N.; Hardy, K. D.; Marchany-Rivera, A.; Guilderson, T.; MacMillan, A. y Steelman, K. (2009) The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1537-1549.
- Martinez-Carrillo, M. A., Solis, C., Isaac-Olive, K., Andrade, E., Beltran-Hernandez, R. I., Martinez-Resendiz, G., Ramirez-Reyes, A., Rivera, C. I. y Lucho-Constantino, C. A. (2010). Atmospheric elemental concentration determined by Particle-Induced X-ray Emission at Tlaxcoapan in central Mexico, and its relation to Tula industrial-corridor emissions. *Microchemical Journal*, 94, 48-52.
- Mejía-Ponce, L.V., Hernández-López, A.E., Reynoso-Cruces, S., Pineda, J.C., Mendoza-Flores, J.A. y Miranda, J. (2018). Improvements to the X-ray Spectrometer at the Aerosols Laboratory, Instituto de Física, UNAM. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, 6, 57-60.

- Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, J.R., Aldape, F., Flores, J., Diaz, R.V. (1994). Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using proton induced X-ray emission, proton elastic scattering, and laser absorption. *Atmos. Environ.* 28, 2299-2306.
- Molina, L.T., Kolb, C.E., de Foy, B., Lamb, B.K., Brune, W.H., Jimenez, J.L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V.H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V. y Molina, M.J. (2007). Air quality in North America's most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2447-2473.
- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J.L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A.R., Russell, P., Schauer, J.J., Stevens, P.S., Volkamer, R. y Zavala, M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8697–8760.
- Mouteva, G. O., Fahrni, S. M., Santos, G. M., Randerson, J. T., Zhang, Y.-L., Szidat, S. y Czimczik, C. I (2015). Accuracy and precision of 14C-based source apportionment of organic and elemental carbon in aerosols using the Swiss\_4S protocol. *Atmospheric Measurement Techniques.*, 8, 3729–3743.
- Moya, M., Castro, T., Zepeda, M. y Baez, A. (2003). Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 37, 3581–3591.
- Nikolaou, S. (2019). Dried Lakes Do Tell Tales: Seismic Soil Amplification in Mexico City. *Geo-Strata*, 23, 40-46.
- Nuevo programa, calendario y verificación vehicular. (2020). Calendario hoy no circula. CDMX, México. Hoy no circula. Recuperado de <https://www.hoy-no-circula.com.mx/calendario>.
- OMS (Organización Mundial de Salud). (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project: technical report. 2013. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen. [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf)

- Ortiz, E., Solís, C., Martínez, M.A., Iuga, C., Vivier, A., Lucho-Constantino, C. A. y Beltrán-Hernández, R. I. (2011). Identificación de las fuentes emisoras de PM<sub>10</sub> en Tlaxcoapan, Hidalgo: Estudio de caso Contaminación Atmosférica y tecnologías cero emisiones. Capítulo 9 en el libro: Contaminación atmosférica y tecnologías de cero emisiones de carbón. Editado por Leopoldo García Colín y Juan Rubén Varela Ham Universidad Autónoma Metropolitana, México. 173-196. ISBN 978-607-477-504-4.
- Perron, N., Szidat, S., Fahrni, S., Ruff, M., Wacker, L., SH Prévot, A. y Baltensperger, U. (2010). Towards on-line <sup>14</sup>C analysis of carbonaceous aerosol fractions. *Radiocarbon*, 52, 761–768.
- Ponce, C. y Álvarez, H. (2018). *Caracterización química de partículas PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> por cromatografía de intercambio iónico en Juriquilla, Querétaro*. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Préndez, M.; Ortiz, J.; Zolezzi, S.; Campos, C. & Apablaza, N. (1991). Aerosoles atmosféricos de naturaleza inorgánica, contaminación en Santiago de Chile. *Revista Chilena de enfermedades respiratorias*. 7, 224-237.
- PROAIRE. (2011-2020). *Programa para mejorar la calidad del aire de la ZMVM*. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Ciudad de México, México.
- Querol, X.; Pey, J.; Minguillón, M.C.; Pérez, N.; Alastuey, A.; Viana, M.; Moreno, T.; Bernabé, R.M.; Blanco, S.; Cárdenas, B.; Vega, E.; Sosa, G.; Escalona, S.; Ruiz, H. y Artíñano, B. (2009). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 8, 111-128.
- Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G. B., McMeeking, G. R. y Walker, J. W. (2015). Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 9693–9709.
- Salcido, A., Sozzi, R. y Castro, T. (2003). Least squares variational approach to the convective mixing height estimation problem. *Environmental Modelling & Software*. 18, 951–957.
- Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A. y Kumari, K.M. (2012). Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site. *Atmospheric Research*, 113, 13-21.

- SEDEMA. (2010). *Inventario de emisiones de Gases de Efecto Invernadero y carbono negro*. Secretaría de Medio Ambiente. Ciudad de México, México. Primera Edición.
- SEDEMA. (2012a). *Inventario de Emisiones Contaminantes y Efecto Invernadero*. Secretaría de Medio Ambiente. Ciudad de México, México. Primera Edición.
- SEDEMA. (2012b). *Informe de Calidad del aire de la CDMX de 2012*. Secretaría de Medio Ambiente. Ciudad de México, México.
- SEDEMA. (2006). *Inventario de Emisiones Gases de Efecto Invernadero – Zona Metropolitana del Valle de México 2006*. Secretaría de Medio Ambiente. Primera Edición 2008.
- SEDEMA. (2017a). Meteorología. Ciudad de México. Secretaría de Medio Ambiente - Calidad del aire. Recuperado de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBhnml=%27&opcion=Zw==>
- SEDEMA. (2017b). *Informe de Calidad del aire de la CDMX de 2017*. Secretaría de Medio Ambiente. Ciudad de México, México.
- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. (2016) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons.
- SEMARNAT. (2013). *Calidad del aire: Una práctica de vida*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Ciudad de México, México. Primera edición.
- Solís, C., Chávez-Lomelí, E., Ortiz, E., Huerta, A., Andrade, E. y Barros, E. (2014). A new AMS facility in Mexico. *Nuclear Instruments and Methods in physics research B*, 331, 233-237.
- Stone, E.A., Hedman, C.J., Zhou, J., Mieritz, M. y Schauer, J. (2010). Insights into the nature of secondary organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006. *Atmospheric Environment*. 44, 312-319.
- Stuiver, M. y Polach, H. 1977. Discussion reporting of <sup>14</sup>C data. *Radiocarbon*, 19, 355-363.
- Sun X, Hu M, Guo S, Liu K, y Zhou L (2012) C-14-Based source assessment of carbonaceous aerosols at a rural site. *Atmospheric Environment*, 50, 36-40.

- Szidat, S. (2009a). Radiocarbon Analysis of Carbonaceous Aerosols: Recent Developments. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 63, 157–161.
- Szidat, S. (2018). How well can we quantify fossil sources of atmospheric aerosols with  $^{14}\text{C}$ ?. VERA Seminar, (p. v). Austria.
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.A., Hallquist, M., Shannigrahi, A.S., Yttri, K.E. y Dye, C. (2009b). Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Goteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1521–1535.
- Szidat, S.; Jenk, T. M.; Gaggeler, H. W.; Synal, H. A.; Fisseha, R.; Baltensperger, U.; Kalberer, M.; Samburova, V.; Reimann, S.; Kasper-Giebl, A. y Hajdas, I. (2004). Radiocarbon ( $\text{C-14}$ )- deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland. *Atmospheric Environment*. 38, 4035-4044.
- Takahashi, K., Hirabayashi, M., Tanabe, K., Shibata, Y., Nishikawa, M. y Sakamoto, K. (2007). Radiocarbon content in urban atmospheric aerosols. *Water Air and Soil Pollution*, 185, 305–310.
- Vega, E., Ruiz, H., Escalona, S., Cervantes, A., Lopez-Veneroni, D., Gonzalez-Avalos, E. y Sanchez-Reyna, G. (2011). Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003-2004. *Atmospheric Pollution Research*, 2, 1–7.
- Velasco, E. y Bernabé, R.M. (2004). *Emisiones Biogénicas*. Instituto Nacional de Ecología-Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Ciudad de México, México. Primera Edición.
- Verma, H. R. (2007) Atomic and nuclear analysis methods: XRF, Mossbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques. New York. Editorial Springer.
- Wark, K. (2002). *Contaminación del aire: origen y control*. Ciudad de México, México. Limusa.
- Yokelson, R.J., Urbanski, S.P., Atlas, E.I., Toohey, D.W. y Alvarado, E.C. (2007). Emissions from forest res near Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5569-5584.
- Yttri, K. E., Simpson, D., Stenstrom, K., Puxbaum, H. y Svendby, T. (2011). Source apportionment of the carbonaceous aerosol in Norway –quantitative estimates

based on  $^{14}\text{C}$ , thermal-optical and organic tracer analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 9375–9394.

- Zaveri, R.A., Shaw, W.J., Cziczo, D.J., Schmid, B., Ferrare, R.A., Alexander, M.L., Alexandrov, M., Alvarez, R.J., Arnott, W.P., Atkinson, D.B., Baidar, S., Banta, R.M., Barnard, J.C., Beranek, J., Berg, L.K., Brechtel, F., Brewer, W.A., Cahill, J.F., Cairns, J.B., Cappa, C.D., Chand, D., China, S., Comstock, J.M., Dubey, M.K., Easter, R.C., Erickson, M.H., Fast, J.D., Floerchinger, C., Flowers, B.A., Fortner, E., Gaffney, J.S., Gilles, M.K., Gorkowski, K., Gustafson, W.I., Gyawali, M., Hair, J., Hardesty, R.M., Harworth, J.W., Herndon, S., Hiranuma, N., Hostetler, C., Hubbe, J.M., Jayne, J.T., Jeong, H., Jobson, B.T., Kassianov, E.I., Kleinman, L.I., Kluzek, C., Knighton, L., Kolesar, K.R., Kuang, C., Kubatova, A., Langford, A.O., Laskin, A., Laulainen, N., Marchbanks, R.D., Mazzoleni, C., Mei, F., Moffet, R.C., Nelson, D., Obland, M.D., Oetjen, H., Onasch, T.B., Ortega, I., Ottaviani, M., Pekour, M., Prather, K.A., Radney, J.G., Rogers, R.R., Sandberg, S.P., Sedlacek, A., Senff, C.J., Senum, G., Setyan, A., Shilling, J.E., Shrivastava, M., Song, C., Springston, S.R., Subramanian, R., Suski, K., Tomlinson, J., Volkamer, R., Wallace, H.W., Wang, J., Weickmann, A.M., Worsnop, D.R., Yu, X.Y., Zelenyuk, A. y Zhang, Q. (2012). Overview of the 2010 Carbonaceous Aerosols and Radiative Effects Study (CARES). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7647-7687.
- Zhang, X., Pandis, S. N., y Seinfeld, J. H. (2012). Diffusion-Limited Versus Quasi-Equilibrium Aerosol Growth. *Aerosol Science and Technology*, 46, 874–885.
- Zhang, Y., Ren, H., Sun, Y., Cao, F., Chang, Y., Liu, S., Lee, X., Agrios, C., Kawamura, K., Liu, D., Ren, L., Du, W., Wang, Z., Prevot, A.Z.H., Szidat, S., y Fu, P. (2017). High Contribution of Nonfossil Sources to Submicrometer Organic Aerosols in Beijing, China. *Environmental Science and Technology*, 51, 7842-7852.



# ANEXOS

## **Anexo 1. Artículo publicado en revista indizada. $^{14}\text{C}$ Content in Aerosols in Mexico City.**

1. Gómez\* V., C. Solís, E. Chávez, E. Andrade, M.E. Ortiz, A. Huerta, J. Aragón, M. Rodríguez-Ceja, M.A. Martínez-Carrillo\*, E. Ortiz. (2016).  $^{14}\text{C}$  Content in Aerosols in Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 371, 365–369.

## **Anexo 2. Artículo publicado en revista indizada. AMS- $^{14}\text{C}$ and chemical composition of atmospheric aerosols from Mexico City**

2. Solís, C., V Gómez\*, E Ortiz, E Chávez, J Miranda, J Aragón\*, MA Martínez-Carrillo\*, T Castro, O Peralta. (2017). AMS- $^{14}\text{C}$  and chemical composition of atmospheric aerosols from Mexico City. *Radiocarbon*, 59, 321-332.

### **Anexo 3. Capítulo en libro**

1. Gómez, V.; Ortiz, E. y Solís, C. (2018). Carbono catorce en la contaminación ambiental. En Ortiz y Salazar, María Esther; Solís Rosales, Corina y Chávez Lomelí, Efraín. (1ª edición), Espectrometría de masas con aceleradores. Laboratorio nacional. (pp. 226-264). Ciudad de México, México: Editorial Facultad de Ciencias-UNAM. ISBN: 9786073002851.

### **Anexo 4. Presentaciones en congresos**

1. XXXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (Guayaquil, Ecuador, octubre 2018) Trabajo presentado:  $^{14}\text{C}$  en carbono orgánico y total en aerosoles atmosféricos en la ciudad de México.
2. 23rd International Conference on Ion Beam Analysis (Shanghai, China, octubre 2017) Trabajo presentado: AMS-14C measurements of Total and Organic Carbon in aerosols from México City.
3. 1er Simposio de nanomateriales y toxicología (CDMX, México, agosto-septiembre 2017) Trabajo presentado: Nanopartículas carbonosas atmosféricas.
4. 59° Congreso Internacional de Agua, Saneamiento, Ambiente y Energías Renovables y XXXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (Cartagena, Colombia, agosto 2016) Trabajo presentado: " $^{14}\text{C}$  as a tracer of biomass burning in Mexico".
5. 2° Congreso Interamericano de Cambio Climático (CDMX, México, marzo 2016) Trabajo presentado: "AMS- $^{14}\text{C}$  as tracer of carbonaceous atmospheric aerosols from Mexico".
6. 22nd International Conference on Ion Beam Analysis (Opatija, Croacia, junio 2015) Trabajo presentado: ".  $^{14}\text{C}$  content in aerosols in Mexico City".

## Índice de figuras

Figura 1. Esquema de las fuentes de emisión de carbono negro (CN).....	22
Figura 2. Espectrómetro de Masas con Aceleradores del LEMA.....	34
Figura 3. Localización de los cuatro sitios de muestreo. ....	39
Figura 4. Ubicación del sitio T0 . ....	40
Figura 5. Ubicación del sitio UNAM . ....	41
Figura 6. Ubicación del sitio IZT . ....	42
Figura 7. Ubicación del sitio CRN . ....	42
Figura 8. Balanza analítica para filtros usada en el C5 (RAMA).....	43
Figura 9. Muestreador de partículas de alto volumen. ....	44
Figura 10. Curva de calibración del detector Si-PIN en función del número atómico de cada elemento medido por FRX, con estándares MicroMatter. ....	46
Figura 11. Curva de calibración para a) aniones y b) cationes para CII.....	47
Figura 12. Analizador Elemental (izquierda) y AGE III (derecha) del LEMA.....	50
Figura 13. Diagrama de caja y bigotes de la concentración de PM <sub>10</sub> para los cuatro sitios de muestreo.....	56
Figura 14. Variaciones temporales del contenido de PM <sub>10</sub> , EC y OC para los cuatro sitios de muestreo.....	60
Figura 15. Variación temporal de pMC para los cuatro sitios muestreados.....	61
Figura 16. Variaciones temporales de TC, BC y FC para los cuatro sitios. ....	63
Figura 17. Variación temporal de f <sub>M</sub> y algunos elementos de PM <sub>10</sub> en el sitio T0. ....	66
Figura 18. Balance de materia para los cuatro sitios muestreados en 2012. ....	67
Figura 19. Gráfica de caja y bigotes de concentración de PM <sub>2.5</sub> en el sitio UNAM.....	69
Figura 20. Gráfica de caja y bigotes de TC en por ciento (a) y concentración (b). ....	74
Figura 21. Gráfica de caja y bigotes de OC y EC en por ciento (a) y concentración (b).....	75
Figura 22. Variación de pMC de TC para 2015-T2 y 2016-T2. ....	78
Figura 23. Variación de pMC de TC a) en los días de entre semana y b) en los días de fin de semana.....	81
Figura 24. Variación de pMC de OC a) en los días de entre semana y b) en los días de fin de semana.....	82
Figura 25. Balance de materia para UNAM en la Temporada 2015-T1. ....	89
Figura 26. Rosas de viento para las cinco Temporadas de muestreo de aerosoles PM <sub>2.5</sub> .....	92
Figura 27. Fuentes de emisión de OC y EC fósil y contemporáneo para aerosoles carbonosos 94	

## Índice de tablas

Tabla 1. Promedios y máximos de la concentración de PM <sub>10</sub> , OC, EC, TC (µg/m <sup>3</sup> ), y pMC (%) en 48 horas, en los cuatro sitios muestreados .	57
Tabla 2. Comparación de los resultados de esta campaña con la campaña MILAGRO en los sitios T0 y UNAM	59
Tabla 3. Concentración de elementos e iones para la campaña 2012 (µg/m <sup>3</sup> ).	65
Tabla 4. Promedios, desviaciones estándares y medianas de PM <sub>2.5</sub> para todas las temporadas (µg/m <sup>3</sup> ).	70
Tabla 5. Datos obtenidos de ensayo para obtener parámetros de combustión para la separación térmica de OC y EC (SRM-1648a).	71
Tabla 6. Datos obtenidos con los parámetros de combustión establecidos para la separación térmica de OC (SRM-1648a).	72
Tabla 7. Verificación de resultados de porcentaje de carbono con parámetros establecidos con estándar SRM-1649b.	72
Tabla 8. Resultados de porcentaje de carbono total (SRM-1649b).	73
Tabla 9. Promedios de contenido de carbono en las cinco temporadas de muestreo (%).	75
Tabla 10. Comparación de concentraciones de EC y OC de este estudio con la Campaña MILAGRO.	76
Tabla 11. Promedios de pMC de TC y de OC para las cinco temporadas (%).	77
Tabla 12. Condiciones meteorológicas para los máximos de 2015-T2 y 2016-T2.	78
Tabla 13. Comparación de pMC con otros estudios.	79
Tabla 14. Concentración de CO <sub>2</sub> en el sitio UNAM para las cinco temporadas de muestreo de aerosoles PM <sub>2.5</sub> .	80
Tabla 15. Promedios de Carbono Fósil (FC) y contemporáneo (BC) para todas las temporadas (%).	84
Tabla 16. Fuentes de emisión de los elementos contenidos en aerosoles PM <sub>2.5</sub> en el sitio UNAM.	87
Tabla 17. Coeficientes de Correlación entre elementos, contenido de carbono (µg/m <sup>3</sup> ) y fracción moderna ( <sup>14</sup> C).	88
Tabla 18. Parámetros meteorológicos para las cinco temporadas de muestreo de aerosoles PM <sub>2.5</sub> .	90
Tabla 19. Promedios meteorológicos mensuales (2015-2017).	91