



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL - AIRE

ASOCIACIÓN DE CONTAMINANTES EN AIRE Y LLUVIA EN LA CIUDAD DE MÉXICO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

ING. KIMBERLEY ITZEL LARA TOVAR

TUTORA PRINCIPAL

DRA. ELIZABETH VEGA RANGEL, INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO
CLIMÁTICO, UNAM

COMITÉ TUTOR

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM
DR. ARMANDO GÓNZALEZ SÁNCHEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX., ENERO, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría
Secretario: Dr. Armando González Sánchez
1 er. Vocal: Dr. Harry Álvarez Ospina
2 do. Vocal: Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez
3 er. Vocal: Dra. Elizabeth Vega Rangel

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

SECCIÓN DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL– INSTITUTO DE CIENCIAS
DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO, UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO, CDMX.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Elizabeth Vega Rangel

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado, CVU: 1004706.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería y al Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático por brindarme la oportunidad de continuar mi formación académica y enriquecer mis conocimientos.

Al Programa de Apoyo de Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo brindado en el proyecto “Calidad del aire y depósito atmosférico en Tula y zona norte de la Ciudad de México” IA100819.

A mi tutora, Dra. Elizabeth Vega Rangel, por su apoyo incondicional, comprensión y confianza durante el desarrollo de este trabajo.

A mi comité tutorial conformado por la Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez y el Dr. Armando González Sánchez y a mi jurado integrado por el Dr. Rodolfo Sosa Echeverría y Dr. Harry Álvarez Ospina, por su tiempo dedicado a la revisión, sus aportaciones, orientación y sugerencias para la mejora de este trabajo de investigación.

A los integrantes de la Sección de Contaminación Ambiental del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM: a la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez, a la M. en C. Mónica Solano Murillo por atender todas mis dudas, compartir sus conocimientos y ser guías en el trabajo de laboratorio.

Al Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático por la Beca de Apoyo para titulación y obtención de Grado mediante un fondo especial de ingresos extraordinarios para la finalización de este trabajo.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	iv
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	v
Abreviaturas	vi
Resumen	viii
Abstract	x
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Justificación	2
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivo Principal	3
<i>1.3.1 Objetivos Específicos</i>	3
Capítulo II. Antecedentes	4
2.1 Contaminación Atmosférica en México	4
2.2 Depósito Atmosférico	8
<i>2.2.1 Precursores de lluvia ácida (Deposito Húmedo)</i>	8
2.3 Partículas PM _{2.5}	12
<i>2.3.1 Efectos en la salud</i>	12
<i>2.3.2 Clasificación de las partículas</i>	14
Tamaño	14
Origen de partículas: PM _{2.5}	17
Composición Química de las PM _{2.5}	17
2.4 Legislación	23
Capítulo III: Zona de Estudio	26
3.1 Ubicación geográfica del sitio de estudio	26
Capítulo IV: Metodología	30

4.1 Análisis histórico de gases precursores (SO ₂ y NO _x) y PM _{2.5}	30
4.2 Sitios de muestreo de PM _{2.5}	30
4.2.1 Equipo de Muestreo para PM _{2.5}	31
4.3 Caracterización química de partículas PM _{2.5}	33
4.4 Muestreo de depósito atmosférico húmedo	39
4.4.1 Equipo de muestreo del depósito atmosférico húmedo	40
4.5 Análisis fisicoquímico del depósito húmedo.	40
Capítulo V: Resultados	44
5.1 Análisis Histórico	44
5.2 Análisis de concentraciones SO ₂ y NO _x durante el período de muestreo	47
5.3 Concentración y Composición Química de las PM _{2.5}	49
5.4 Concentración Depósito Húmedo	79
Capítulo 6. Conclusiones	89
Referencias Bibliográficas	92

Índice de Figuras

Figura 1. Resultado de la implementación de las medidas de mitigación desde 1990 en la CDMX. Adaptado de SEDEMA, 2018	5
Figura 2. Ubicación de estaciones de monitoreo atmosférico del SIMAT en la ZMVM. Adaptado: SEDEMA, 2018.....	6
Figura 3. Distribución del SIMAT. Adaptado de SEDEMA, 2017	7
Figura 4. Comparación entre los tamaños de partículas.	14
Figura 5. Clasificación de partículas por su proceso de formación y tamaño.	15
Figura 6. Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno. Adaptado de U.S. EPA. Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants.....	23
Figura 7. Características generales de la CDMX y su zona metropolitana. Tomado del Inventario de Emisiones de la CDMX, SEDEMA (2016)	26
Figura 8. Ubicación geográfica de industrias, comercios y servicios en la CDMX y EDOMEX. Tomado del Inventario de Emisiones de la CDMX, SEDEMA (2017)	29
Figura 9. Ubicaciones de estaciones LAA (Norte) y ICACC (Sur)	31
Figura 10. Muestreadores BGI en la estación del CCA, UNAM	32
Figura 11. Lote de filtros correspondiente a la estación LAA	33
Figura 12. Diagrama de metodología para la caracterización química de las $PM_{2.5}$	33
Figura 13. Espectrómetro de Rayos X del Instituto de Física, UNAM.....	35
Figura 14. Extracción de filtros de teflón para análisis de iones en el Laboratorio de la SCA del ICACC.....	36
Figura 15. Laboratorio de Evaluación de Partículas del INECC.....	37
Figura 17. Entrada de la cámara del Analizador OCEC	38
Figura 17. Protocolo de muestreo del depósito húmedo, de acuerdo a la WMO.	39
Figura 18. Sistema de muestreo del depósito atmosférico, marca Aerochem Metrics, Modelo 301.	40
Figura 19. Protocolo para el análisis de muestras de depósito atmosférico húmedo.....	41
Figura 20. Análisis histórico A) Concentración de SO_2 B) Concentración de ion SO_4^- en depósito húmedo del 2014 al 2019	45
Figura 21. Análisis histórico A) Concentración de NO_x B) Concentración de ion NO_3^- en depósito húmedo del 2014 al 2019	46
Figura 22. Análisis histórico de concentración de $PM_{2.5}$ del 2014 al 2019	46
Figura 23. Concentraciones de SO_2 en ambos sitios: LAA y ICACC durante los días de muestreo.	47
Figura 24. Concentraciones de NO_x en ambos sitios: LAA y ICACC durante los días de muestreo	48
Figura 25. Concentración de $PM_{2.5}$ durante el período de muestreo (julio 2019 a abril 2020).....	49
Figura 26. Diagrama de caja y bigotes para las concentraciones de $PM_{2.5}$ en ambos sitios (LAA y ICACC).....	51
Figura 27. Valores de pH de las partículas en ambos sitios: LAA y ICACC por cada día de muestreo	52
Figura 28. Serie de tiempo de los valores de pH en muestras de $PM_{2.5}$	53
Figura 29. Porcentaje de muestras ácidas en A) LAA y B) ICACC en $PM_{2.5}$	53
Figura 30. Promedios de las concentraciones elementales de $PM_{2.5}$	54

Figura 31. <i>Factor de Enriquecimiento de elementos traza</i>	59
Figura 32. <i>Composición iónica de las PM_{2.5}: Cationes</i>	60
Figura 33. <i>Series de tiempo de concentraciones de cationes en A) LAA y B) ICACC</i>	62
Figura 34. <i>Composición iónica de PM_{2.5}: Aniones</i>	63
Figura 35. <i>Series de tiempo de concentraciones de aniones en A) LAA y B) ICACC</i>	64
Figura 36. <i>Correlación de mol SO₄⁼ vs. mol NH₄⁺ A)Lluvias y B)Seca-fría</i>	66
Figura 37. <i>Relación entre la concentración de ion nitrato y amonio libre en PM_{2.5} A) Lluvias y B) Seca-fría</i>	67
Figura 38. <i>Correlación entre los iones de PM_{2.5} en LAA (Norte)</i>	69
Figura 39. <i>Correlación entre los iones de PM_{2.5} en ICACC (Sur)</i>	70
Figura 40. <i>LAA-C5 A) Concentración OC y EC durante el período de muestreo B) Serie de tiempo entre la concentración de carbono y PM_{2.5}</i>	72
Figura 41. <i>A) Concentración OC y EC durante el período de muestreo B) Serie de tiempo entre la concentración de carbono y PM_{2.5}</i>	73
Figura 42. <i>Series de Tiempo de OC, EC y OCsec en A) LAA-C5 (zona norte) B) ICACC (zona sur)</i>	74
Figura 43. <i>Balance materia de PM_{2.5} (%) del promedio del muestreo de 24h en LAA-C5 (Norte) en la temporada A) Lluvias B) Seca-Fría</i>	77
Figura 44. <i>Balance de materia de PM_{2.5} (%) del promedio del muestreo de 24h en ICACC (Sur) A) Lluvias B) Seca-Fría</i>	78
Figura 45. <i>Composición iónica de las muestras de lluvia: A) Cationes y B) Aniones</i>	80
Figura 46. <i>Valores de pH de las muestras de lluvia en: LAA y CCA por cada día de muestreo de PM_{2.5}</i>	80
Figura 47. <i>Porcentaje de muestras ácidas en A) LAA y B) ICACC en muestras de lluvia</i>	81
Figura 48. <i>Distribución de los valores de pH en muestras de lluvia</i>	81
Figura 49. <i>Relación entre FA y pH en muestras de agua de lluvia en los sitios: LAA (Norte) y ICACC (Sur)</i>	83
Figura 54. <i>Correlación de iones en depósito húmedo en LAA-C5 (Norte)</i>	86
Figura 55. <i>Correlación de iones en depósito húmedo en ICACC (Sur)</i>	87

Índice de Tablas

Tabla 1. <i>Parámetros medidos en las muestras de lluvia</i>	11
Tabla 2. <i>Características de las $PM_{2.5}$</i>	16
Tabla 3. <i>Normas oficiales mexicanas en materia de calidad del aire</i>	24
Tabla 4. <i>Promedios de 24h de las concentraciones de los sitios LAA e ICACC en ambas temporadas</i>	50
Tabla 5. <i>Estadística Descriptiva de la composición elemental de $PM_{2.5}$</i>	55
Tabla 6. <i>Valores de OC y EC</i>	75
Tabla 7. <i>Factores de elementos para reconstrucción de masa</i>	76
Tabla 8. <i>Neutralización de las muestras del depósito húmedo</i>	85

Abreviaturas

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades)
BC	Black Carbon (Carbón Negro)
CDMX	Ciudad de México
CE	Conductividad Especifica
CENAPRED	Centro Nacional de Prevención de Desastres
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CFR	Code of Federal Regulations (Código de Regulaciones Federales)
CONAPO	Consejo Nacional de Población
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
DMS	Sulfuro de dimetilo
DOF	Diario Oficial de la Federación
EC	Elemental Carbon (Carbón Elemental)
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EPA:	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental)
FE	Factor de Enriquecimiento
FID	detector de ionización de flama High-Performance Liquid chromatography (Cromatografía Líquida de Alta Eficacia)
HPLC	
ICACC	Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático
INE	Instituto Nacional de Ecología
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
LAA	Laboratorio de Análisis Ambientales
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
M	molécula atmosférica
msnm	metros sobre el nivel del mar
N	Norte
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards (Normas Nacionales de Calidad del Aire Ambiente)
NADP	National Atmospheric Deposition Program (Programa Nacional de Depósito Atmosférico)
NIOSH	National Institute for Occupational Safety & Health (Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional)
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estandares y Tecnología)
NOM	Norma Oficial Mexicana
O	Oeste
OC	Organic Carbon (Carbón Orgánico)
OMS	Organización Mundial de la Salud
PEMEX	Petroleos Mexicanos

pH	Potencial de Hidrógeno
PICCA	Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica
PM₁₀	Partículas menores a 10 micras (Particular Matter)
PM_{2.5}	Partículas menores a 2.5 micras (Particular Matter)
ppm	Partes por millón
PST	Partículas Suspensas Totales
QA/QC	Quality Assurance vs Quality Control (Programa de aseguramiento y control de calidad)
QXAS	Quantitative X-ray Analysis System (Sistema de análisis cuantitativo de rayos X)
RAMA	Red Automática de Monitoreo Atmosférico
REDDA	Red de Depósito Atmosférico
REDMET	Red de Meteorología y Radiación Solar
SCA	Sección de Contaminación Ambiental
SEDEMA	Secretaría del Medio Ambiente
SEDUE	Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico
SINAICA	Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire
SOC	Secondary Organic Carbon (Carbón Orgánico Secundario)
SSA	Secretaría de Salud
TOC	Total Organic Carbon (Carbón Orgánico Total)
WHO	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)
WMO	World Meteorological Organization (Organización Mundial Meteorológica)
XAL	Xalostoc
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos X)
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle México

Resumen

Durante los últimos años la Ciudad de México se han excedido las normas de calidad del aire, siendo las $PM_{2.5}$ uno de los contaminantes que presenta un problema de salud pública. El promedio de concentración de 24 horas de $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ o límite máximo permisible establecido en la norma mexicana (NOM-025-SSA1-2014) se excede con frecuencia.

En este estudio, se presentan los resultados de la caracterización química de las muestras ambientales de $PM_{2.5}$ en dos sitios de la Ciudad de México, el Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) ubicado al norte y el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICACC) al sur de la ciudad. Las muestras de $PM_{2.5}$ se colectaron durante la temporada húmeda (julio a octubre) y seca-fría (noviembre-febrero) del 2019 al 2020. En las muestras de $PM_{2.5}$ se determinó la composición de iones por cromatografía iónica, carbón orgánico y elemental por reflectancia termo-óptica y elementos traza por fluorescencia de rayos X.

Los resultados mostraron que, en ambos sitios, las concentraciones promedio de $PM_{2.5}$ fueron menores que lo establecido en la norma de calidad del aire. La concentración promedio más alta ($24 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) se presentó durante la temporada seca-fría en la zona norte con una alta variación durante el período de muestreo.

En general se observó que en la zona norte los principales componentes de las $PM_{2.5}$ fueron: el OC y EC aportaron 49% y 38%, los aerosoles secundarios (NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^-) representaron el 34% y 47%, mientras que el material geológico 11% y 10%, en la temporada de lluvias y seca-fría, respectivamente. A su vez en la zona sur, los aerosoles secundarios contribuyeron con un 45% y 49%, el OC y EC con un 42% y 39% y el material geológico con un 8% en la temporada de lluvias y seca-fría, respectivamente.

La fracción elemental de las $PM_{2.5}$ mostró mayores concentraciones de S y Si en la zona norte. Adicionalmente, el valor de los factores de enriquecimiento >10 de los elementos traza (P, S, Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb y Hg), sugiere que éstos provienen principalmente de fuentes antropogénicas.

En cuanto al depósito atmosférico húmedo en la zona norte los iones que se presentaron principalmente corresponden a: $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, en cambio, en la zona

sur: $\text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+}$. Además se obtuvo un promedio ponderado de pH de 5.85 en el norte y de 5.45 (lluvia ácida) en el sur.

A pesar de las reducciones en los gases precursores de lluvia ácida, SO_2 y NO_x en la ciudad de México los aerosoles secundarios conformados por el ion sulfato y nitrato siguen presentándose en altas concentraciones tanto en el depósito atmosférico húmedo como en las $\text{PM}_{2.5}$, sugiriendo una contaminación regional.

La composición química de las $\text{PM}_{2.5}$ permitirá tener las bases para determinar las fuentes que contribuyen a la emisión de este contaminante, identificar la variabilidad estacional de la composición química y contribuir con las estrategias de control en las principales fuentes.

Abstract

During the last decades, the air quality standards have been exceeded in Mexico City, being the PM_{2.5} one of the pollutants that causes negative health effects in the population. The 24-hour average concentration of 45 µg/m³ or the maximum permissible limit established in the Mexican air quality standard (NOM-025-SSA1-2014) is frequently exceeded.

In this study, the results of the chemical characterization of PM_{2.5} environmental samples at two sites in Mexico City, the Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) located at the north, and the Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICACC), located at the south of the city is presented. PM_{2.5} samples were collected during the wet (July to October) and dry-cold season (November-February) from 2019 to 2020. In the PM_{2.5} samples, the composition of ions was determined by ion chromatography, organic and elemental carbon by thermo-optical reflectance, and trace elements by X-ray fluorescence (XRF).

The results showed that in both sites, average PM_{2.5} concentrations were lower than those established in the air quality standard. The highest concentrations (24 ± 7 µg/m³) were during the dry-cold season in the northern site.

In general, for the north zone the major components of PM_{2.5} were: OC and EC contributed 49% and 38%, secondary aerosols (NH₄⁺, SO₄²⁻ y NO₃⁻) represented 34% and 47%, while the geological material 11% and 10%, in the rainy and dry-cold season, respectively. In the south zone, secondary aerosols contributed 45% and 49%, OC and EC with 42% and 39%, and geological material with 8% in the rainy and dry-cold seasons, respectively. The elemental fraction of PM_{2.5} showed higher concentrations of S and Si in the north. In addition, the enrichment factor values > 10 of the trace elements (P, S, Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb and Hg), suggests that they come mainly from anthropogenic sources.

The wet atmospheric deposit in the north zone, the ions that were mainly presented correspond to: NH₄⁺ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺, on the other hand, in the south zone: NH₄⁺ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Ca²⁺. In addition, a weighted average pH of 5.85 was obtained in the north and 5.45 (acid rain) in the south.

Despite the reductions in the acid rain precursor gases, SO₂ and NO_x in Mexico City, the secondary aerosols (SO₄⁼ and NO₃⁻) continuously show high concentrations in both wet atmospheric deposit and PM_{2.5}, which contribute to acid rain, suggesting regional contamination.

The chemical composition of PM_{2.5} will allow to have the database to determine the major sources that contribute to the emission of this pollutant, identify the seasonal variability of the chemical composition, and contribute to the proposal of control strategies of major sources.

Capítulo I. Introducción

La contaminación atmosférica es un problema mundial que se remonta al siglo XIV, sin embargo fue hasta el siglo XX cuando se suscitaron casos donde cientos de personas presentaban cuadros de enfermedades respiratorias severos y finalizaban en muertes. Siendo estos episodios el punto de partida para el estudio de la calidad del aire y la propuesta de medidas de mitigación y disminución de contaminantes atmosféricos (Seoáñez, 2002; Vallero, 2014).

De acuerdo con varios autores, la contaminación atmosférica es la presencia de ciertas sustancias no deseadas e incluso formas de energía que afectan la calidad del aire y como consecuencia, efectos negativos en los seres vivos y materiales. Además de estar asociada con la industrialización, la excesiva quema de combustibles fósiles y el confort de la sociedad (Gallego *et al.*, 2012; Tan, 2014; Wark y Warner, 2014).

Los contaminantes atmosféricos se dividen en primarios y secundarios, los primeros se refieren a aquellos que se emiten directamente de la fuente y los segundo son producto de la reacciones fotoquímicas de los primarios, formando nuevos compuestos. Es por ello que se han identificado ciertos contaminantes criterio que tienen un límite máximo permisible de concentración los cuales corresponden a SO₂, NO_x, O₃, CO, Pb, PM_{2.5} y PM₁₀.

De acuerdo a lo anterior, los principales precursores gaseosos de la lluvia ácida son los óxidos de azufre (SO_x) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales por medio de reacciones fotoquímicas se convierten en aerosoles secundarios, sulfatos y nitratos, que posteriormente reaccionan con el agua, oxígeno y oxidantes, como el radical OH, dando lugar a compuestos ácidos como: el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el ácido nítrico (HNO₃) (NADP, 2017).

Por otra parte, la presencia de altas concentraciones tanto de gases como de partículas también forman parte de los problemas de contaminación atmosférica, dando lugar a una serie de consecuencias negativas, principalmente los efectos en salud humana, debido a que partículas con diámetros aerodinámicos menores a 2.5 micras (PM_{2.5}) tienen mayor capacidad de ingreso al sistema respiratorio. Sin embargo, existe muy poco conocimiento

acerca de su composición química, la cual representa una gran utilidad para lograr identificar el origen antropogénico o natural de las partículas (Gallego *et al.*, 2012).

Uno de los principales indicadores de niveles de contaminación atmosférica es el depósito atmosférico, el cual está conformado por compuestos de origen natural o antropogénico que fueron emitidos a la atmósfera y posteriormente se depositan en la superficie terrestre (NADP, 2017).

La deposición en la superficie puede llevarse a cabo por acción del viento y la fuerza de gravedad, dando lugar a lo que se conoce como depósito seco o también por precipitaciones meteorológicas, como la lluvia o neblina, correspondiendo al depósito húmedo. Sin embargo, estas precipitaciones pueden presentar cierta acidez, denominada como “lluvia ácida” y se caracteriza por presentar un pH inferior a 5.6 unidades (NADP, 2017).

1.1 Justificación

De acuerdo a lo establecido por la norma oficial mexicana NOM-085-SEMARNAT-2011, las zonas críticas del país, corresponden a “Aquellas en las que por sus condiciones topográficas y meteorológicas se dificulte la dispersión o se registren altas concentraciones de contaminantes a la atmósfera”. En esta lista figura la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y el corredor industrial Tula-Vito-Apasco.

La región de Tula – Tepji es una de las más contaminadas del Estado de Hidalgo, cerca de esta región se encuentra el corredor industrial "Tula-Vito-Apasco", donde se localiza la Refinería “Miguel Hidalgo” de PEMEX y la Central Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” de la CFE.

La zona norte de la Ciudad de México se encuentra cerca del corredor mencionado anteriormente, donde se han presentado altas concentraciones de contaminantes que provocan efectos nocivos en la salud humana. Por lo tanto, se requiere profundizar en este tema con el fin de comprender el origen de las partículas y proporcionar a las autoridades ambientales las herramientas científicas para apoyar los programas ambientales y establecer medidas de mitigación. Los datos obtenidos en este proyecto servirán en un futuro para

identificar y cuantificar las fuentes de emisión de partículas y del depósito atmosférico con modelos de receptor.

1.2 Hipótesis

Las altas concentraciones de gases precursores de lluvia ácida (SO_2 y NO_x) contribuyen de forma directa en las concentraciones de sulfato y nitrato determinadas en el depósito atmosférico húmedo y en $\text{PM}_{2.5}$.

1.3 Objetivo Principal

Determinar la asociación de los contaminantes de la atmósfera (SO_2 y NO_x) y el depósito atmosférico (ion sulfato y nitrato), especialmente $\text{PM}_{2.5}$ en la zona norte y sur de la Ciudad de México.

1.3.1 Objetivos Específicos

1. Muestrear $\text{PM}_{2.5}$ y depósito atmosférico húmedo en la zona norte y sur de la Ciudad de México.
2. Determinar la concentración y caracterizar la composición química de $\text{PM}_{2.5}$ para definir la variabilidad estacional.
3. Relacionar las emisiones de SO_2 y NO_x con la concentración de sulfatos y nitratos en $\text{PM}_{2.5}$ y en depósito atmosférico húmedo.

Capítulo II. Antecedentes

2.1 Contaminación Atmosférica en México

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) cuenta con programas de calidad de aire y a pesar de la disminución en las concentraciones de la mayoría de los contaminantes criterio, frecuentemente se han presentado, contingencias ambientales. El ozono (O_3) y las partículas finas ($PM_{2.5}$) son los contaminantes que siguen superando los límites máximos permisibles establecidos en las normas oficiales mexicanas (SEDEMA, 2017).

Actualmente las principales zonas urbanas de los países han comenzado a implementar programas de acción con el fin de disminuir o mitigar las emisiones de contaminantes atmosféricos, tal es el caso de la Ciudad de México, considerada una “megaciudad” por contar con una población superior a 10 millones de habitantes lo que genera cantidades significativas de contaminantes atmosféricos (Baklanov, Molina & Gauss, 2016).

De acuerdo con lo reportado por la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) y el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT), responsable del monitoreo de la calidad del aire en la Ciudad de México, los problemas por contaminación atmosférica comenzaron en los años ochenta. En 1986 el SIMAT comenzó el monitoreo de contaminantes y a partir de 1990 se implementaron políticas para la regulación de las concentraciones de ciertos contaminantes, obteniendo este mismo año como resultado la disminución de las concentraciones.

Aunado a lo anterior, la principal problemática que dio lugar a eventos de contaminación atmosférica crítica fue la quema de los combustibles utilizados en esa época, los cuales contenían un alto porcentaje de azufre, estos derivados del petróleo emiten principalmente SO_2 . Por otra parte los vehículos no contaban con un componente para reducir los gases emitidos por la combustión interna, lo que ocasionaba una alta emisión de CO (Querol, 2018).

Posteriormente se presentaron contingencias relacionadas con el ozono, la problemática de este contaminante residía en los ineficientes sistemas de control de emisiones de la industria, siendo la principal fuente de origen de los NO_x , compuesto que reacciona fotoquímicamente con COVs y da origen al contaminante secundario, O_3 . Para regular las

situaciones mencionadas anteriormente, se implementaron las siguientes soluciones (Querol, 2018):

- Actualización de las normas de calidad de combustibles
- Regulaciones de emisiones para los vehículos
- Eliminación de plomo en la gasolina
- Uso de convertidor catalítico en automóviles
- Aumento de la eficiencia de sistemas de control de emisiones en la industria
- Implementación de las normas Euro VI para autobuses y camiones

Sin embargo, años más tarde el crecimiento exponencial de población, la cantidad de vehículos y el constante congestionamiento vial, provocaron un aumento en los contaminantes. Bajo estas circunstancias tanto Secretarías como Instituciones publicaron distintos programas, como el Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica (PICCA) y PROAIRE, mediante estos instrumentos de gestión de calidad del aire se implementaron las siguientes medidas de mitigación observando en la figura 1 los resultados en las concentraciones anuales de los contaminantes criterio con el fin de reducir las altas concentraciones:

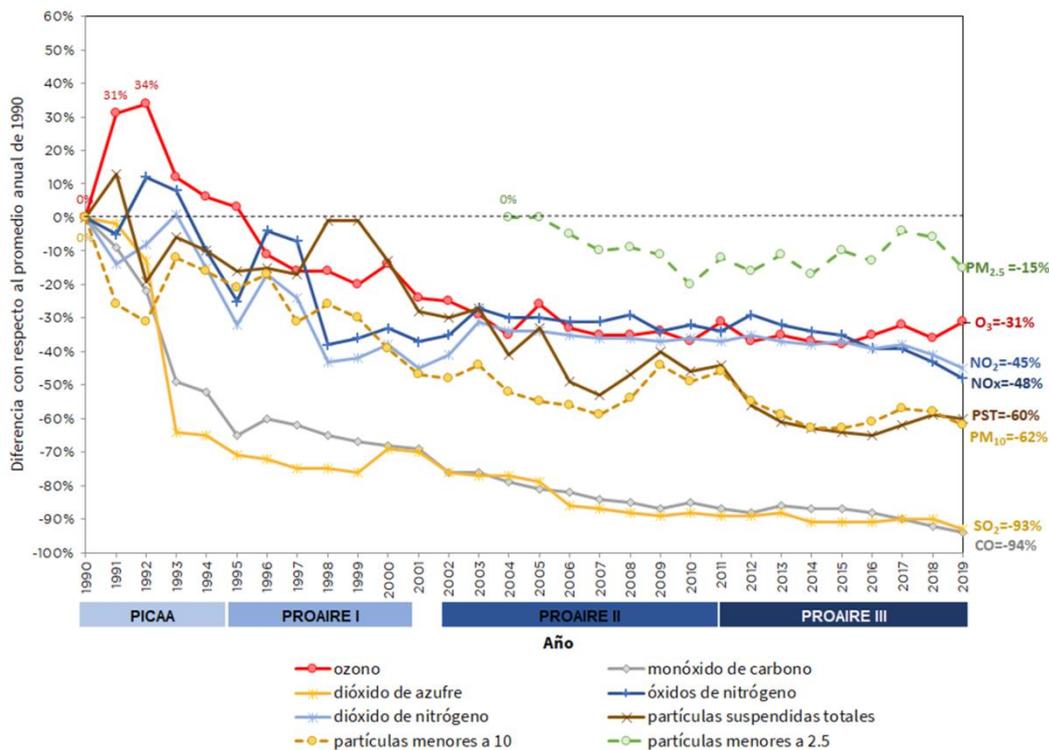


Figura 1. Resultado de la implementación de las medidas de mitigación desde 1990 en la CDMX. Adaptado de SEDEMA, 2018

Actualmente, mediante la recopilación de datos publicados en informes anuales se evalúa la eficiencia de las medidas implementadas.

De acuerdo a los reportando por Piña (2011) en estudios realizados en colaboración con el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático en la zona norte de la ZMVM la mayoría de las partículas atmosféricas son de origen antropogénico asociadas principalmente con actividades industriales, especialmente en los puntos de Xalostoc y Tlalnepantla.

Por otra parte, se le atribuye al sector transporte, que es el de mayor consumo de combustibles, el 36% de las emisiones de $PM_{2.5}$ y el 82% de las emisiones de NO_x , donde la CDMX aporta el 30% de partículas y 40% de precursores de ozono de las emisiones generadas en la ZMVM (SEDEMA, 2016).

En la actualidad, el SIMAT, monitorea los contaminantes mencionados con anterioridad mediante estaciones distribuidas en puntos clave de toda el área de la zona metropolitana del Valle de México, como se observan en la figura 2, adicionalmente se miden parámetros meteorológicos.

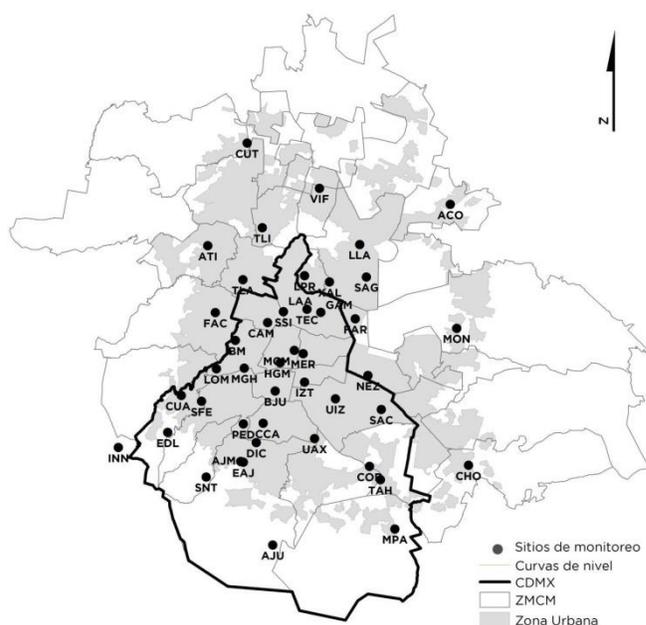


Figura 2. Ubicación de estaciones de monitoreo atmosférico del SIMAT en la ZMVM. Adaptado: SEDEMA, 2018

Por otra parte, cada estación tiene objetivos distintos dependiendo de la red a la que pertenezcan, este subsistema está distribuido de la siguiente manera, como se observa en la figura 3 (SEDEMA, 2017):

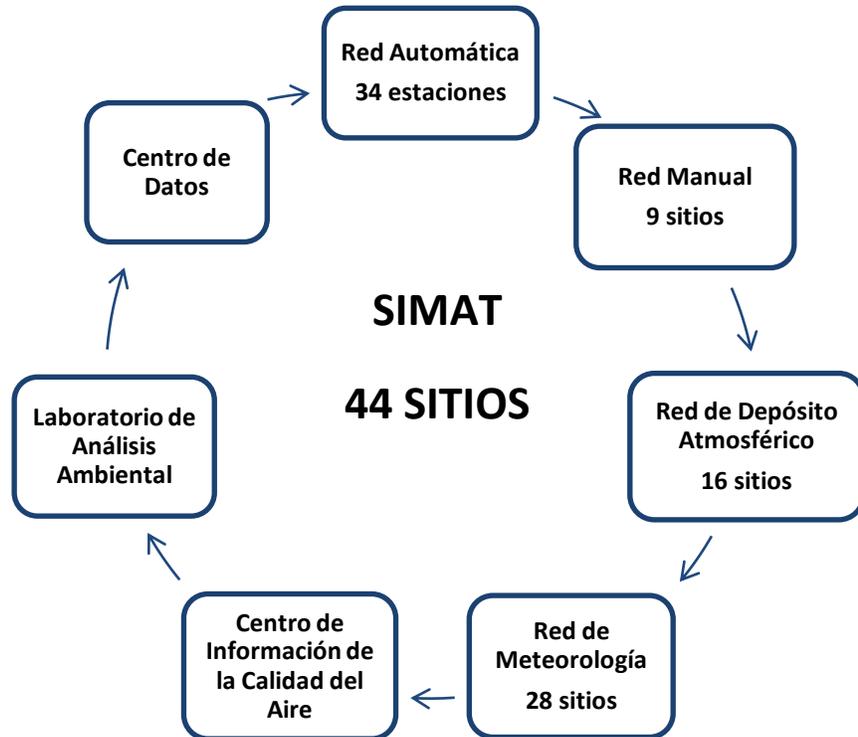


Figura 3. Distribución del SIMAT. Adaptado de SEDEMA, 2017

- Red de Depósito Atmosférico (REDDA), conformada por 16 sitios con muestreadores automáticos de depósito atmosférico, tiene como objetivo determinar la variabilidad espacial y temporal del depósito húmedo y seco, así como caracterizar el fenómeno de la lluvia ácida (SEDEMA, 2018).
- Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) con equipos para la medición de contaminantes criterio, está conformada por 34 estaciones, su finalidad principal es evaluar el cumplimiento de dichos contaminantes de acuerdo al límite máximo permisible estipulado en las Normas Oficiales Mexicanas e igualmente evaluar la calidad del aire de la ZMVM (SEDEMA, 2018).
- Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET), constituida por 28 estaciones, su objetivo principal es caracterizar las condiciones meteorológicas de la ZMVM,

tales como la temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento, algunas de ellas cuentan con equipos para la medición de radiación solar (Informe Climatológico Ambiental, 2006).

Todos estos equipos suministran la información de manera horaria durante todo el año, posteriormente se validan los datos en un sistema central y anualmente se publica la información obtenida con la finalidad principal de informar y prevenir a la sociedad sobre posibles riesgos asociados a la exposición de contaminantes (Informe Climatológico Ambiental, 2006).

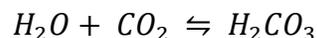
2.2 Depósito Atmosférico

El depósito atmosférico como el proceso en el cual los compuestos atmosféricos de origen natural y/o antropogénico se depositan en la superficie terrestre por medio de algún mecanismo natural de limpieza de la atmósfera, teniendo como objetivo indicar los niveles de contaminación atmosférica, de acuerdo con el Programa Nacional de Depósito Atmosférico de los Estados Unidos (NADP, por sus siglas en inglés) (2017):

- Al descender los compuestos suspendidos en la atmósfera por algún tipo de precipitación meteorológica (lluvia, nieve, granizo, neblina) se denominara: Depósito Húmedo.
- Al depositarse los compuestos suspendidos en la atmósfera por acción del viento y la fuerza de gravedad, sin estar presente la fase acuosa, lo cual será conocido como: Deposito Seco.

2.2.1 Precursores de lluvia ácida (Deposito Húmedo)

De acuerdo a lo definido por Vallero (2014) la lluvia ácida es la deposición húmeda y seca de componentes ácidos. La acidez de la precipitación natural tiene un pH de 5.6 debido a la presencia de dióxido de carbono (CO₂), la reacción de la lluvia “natural” que corresponde por la formación de ácido carbónico es (Charlson y Rodhe 1982):



(Ec.2.2.1.1)

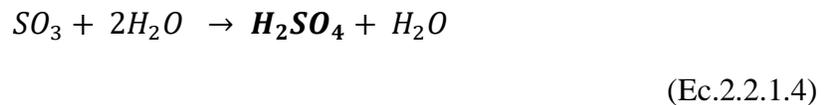
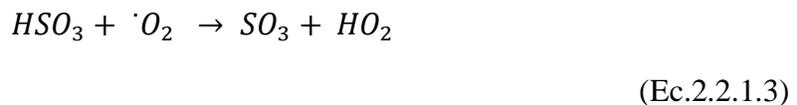
El pH de la lluvia depende de las reacciones ácido-base que se lleven a cabo en la atmósfera, con valores menores a pH 5.6 se considera “lluvia ácida”.

PRECURSORES

La acidificación del pH en la precipitación natural ocurre cuando el NOx y el SO₂ se oxidan en la atmósfera y reaccionan con el agua dando lugar a compuestos como el ácido sulfúrico y nítrico, conocida como lluvia ácida (Vallero, 2014).

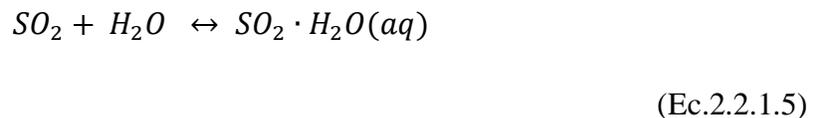
La oxidación de los compuestos mencionados anteriormente ocurre a través de vías homogéneas o heterogéneas:

- Oxidación de SO₂
- Reacción de oxidación homogénea en fase gaseosa:

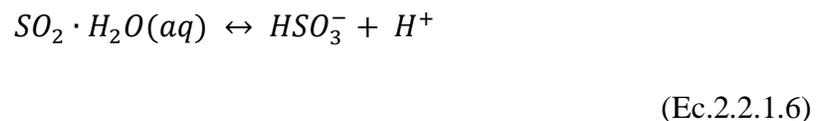


- Reacción de oxidación homogénea en fase acuosa de SO₂:

La oxidación se da por disolución y disociación en agua.

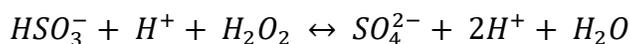


Entre un pH de 2 y 7, la mayor parte del SO₂ disuelto se disocia en HSO₃⁻ + H⁺ como se muestra en la siguiente ecuación (Seinfeld y Pandis, 2016):



El HSO₃⁻ se oxida por H₂O₂ u O₃ a H₂SO₄ dependiendo de la acidez de la gota. A un pH menor de 5, la oxidación por H₂O₂ es dominante mientras que a un pH mayor de 5 la

oxidación por O₃ y otras reacciones catalíticas son dominantes (Seinfeld y Pandis, 2016). El H₂SO₄ se origina por la quema de combustibles fósiles.



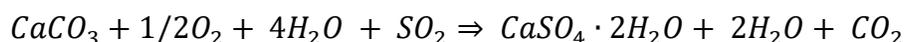
(Ec.2.2.1.7)



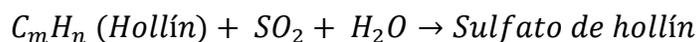
(Ec.2.2.1.8)

- Oxidación heterogénea

El SO₂ también se oxida a través de reacciones heterogéneas que involucran polvo de suelo calcáreo y hollín de carbono.



(Ec.2.2.1.9)



(Ec.2.2.1.10)

EFFECTOS

Estudios científicos han demostrado que los efectos negativos provocados por la lluvia ácida, afectan a los ecosistemas y a los seres vivos, a continuación, se ejemplifican algunas de estas afectaciones (NADP, 2017; SEDEMA, 2019):

- Bosques: Las hojas de los árboles se ven afectadas por la deposición acida, igualmente los nutrientes de los suelos, provocando mayor vulnerabilidad a los árboles al tener un estrés ambiental.
- Lagos y arroyos: normalmente tiene un pH = 6 pero al acidificarse provocan mortalidad en la fauna acuática e inhiben su reproducción.
- Plantas y cultivos: Reduce la producción agrícola, ya que provoca cambios en las propiedades del suelo y reduce los nutrientes. Daña el crecimiento de los cultivos.

- Humanos: El agua ácida puede provocar que el plomo y cobre se filtren en tuberías y si estos elementos químicos no son eliminados, el agua contaminada puede llegar a suministros públicos
- Materiales: la deposición ácida acelera el deterioro de estructuras y materiales presentes en la vida diaria, principalmente materiales metálicos que presentan corrosión ante la acidez.

De acuerdo a lo establecido por el NADP para la colecta de precipitación ácida, los parámetros a medir se presentan a continuación en la tabla 1, además en México la REDDA también realiza la medición de estos parámetros:

Tabla 1. *Parámetros medidos en las muestras de lluvia*

Parámetro	Función	Fuentes	Precusores
Potencial de Hidrógeno (pH)	Nivel de acidez del agua o alcalinidad. Concentración de iones de hidrógeno en el agua		Cuando hay presencia de contaminantes el pH se modifica. La ligera acidez presente en agua de lluvia se debe a la formación de ácido carbónico.
Conductividad Especifica (CE)	Es la capacidad del agua de conducir corriente debido a la presencia de iones	Medida indirecta de la presencia de sólidos disueltos (cloruros, sulfatos, sodio, potasio)	
Nitrato	Forma el ácido nítrico componente de la lluvia ácida	Flujo vehicular alto, emisiones por industrias de fuentes de área y fuentes naturales	NO _x
Sulfato	Forma el ácido sulfúrico componente de la lluvia ácida	Alta densidad industrial, incendios, emisiones volcánicas (fuente natural)	SO ₂ , H ₂ S, aerosoles de sulfato
Amonio	Neutraliza los compuestos ácidos de la atmósfera	Producción ganadera, uso de fertilizantes, procesos industriales	Amoniaco
Calcio	Neutraliza los compuestos ácidos de la lluvia	Erosión del suelo, origen natural en rocas silíceas	Suelos alcalinos
Magnesio		Erosión del suelo, origen natural en plantas, agua del mar y	Suelos ricos en magnesita

		corteza terrestre	
Sodio		Erosión del suelo polvos provenientes de la corteza terrestre	Cloruro de Sodio
Potasio		Erosión del suelo e incendios, polvos provenientes de la corteza terrestre	Combustión de material vegetal

Nota: PAOT, 2008

Por otra parte la presencia de niebla ácida puede causar efectos negativos en la salud humana ya que se pueden inhalar las gotas presentes en la niebla y dar lugar a problemas respiratorios.

2.3 Partículas PM_{2.5}

Entre los diversos contaminantes criterio que pueden afectar la salud humana y la calidad del aire, se encuentran las partículas, las cuales también se les puede nombrar, como, partículas suspendidas, aeropartículas y aerosoles; en conjunto pueden ser llamadas partículas suspendidas totales (PST).

Las partículas corresponden a la mezcla de materia suspendida en la atmósfera que se encuentran en estado sólido o líquido, presentes en condiciones estándar, su tamaño oscila entre 0.0002 y 500 µm, presentan una composición compleja de distinta naturaleza, es decir, de varios componentes; que corresponde a su fuente de origen y su comportamiento depende de su tamaño (Gallego *et al.*, 2012).

2.3.1 Efectos en la salud

La importancia de los efectos de salud reside en el tamaño de las partículas ya que a menor diámetro aerodinámico llegará más profundo a cavidades del sistema respiratorio e igualmente en la densidad e higroscopicidad de la partícula (Ayres *et al.* 2006).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, las partículas mayores a 2.5 µm se depositan en la tranquea y bronquios mientras que las menores a este diámetro penetraran hasta los pulmones (Ayres *et al.* 2006).

El principal problema que se presenta con las partículas para el ser humano es el daño a los pulmones ya que pueden ser inhaladas por medio del tracto respiratorio generando problemas vinculados al sistema respiratorio. Actualmente existen estudios ligados a otras

enfermedades, como el riesgo de padecer diabetes mellitus tipo 2 a causa de la constante exposición a las partículas atmosféricas (Balti et al., 2014).

Las partículas pueden generar resultados tóxicos de cualquiera de las siguientes maneras: “a) ser intrínsecamente tóxica debido a sus características inherentes químicas y/o físicas, b) interferir con uno o más de los mecanismos que despejan usualmente el aparato respiratorio y c) actuar como un conductor a una sustancia tóxica absorbida” (Wark y Warner, 2014).

Por otro lado, los efectos en la salud dependerán de distintos factores, el más significativo es el tiempo de exposición y la intensidad con que se realiza, además de la concertación y origen del contaminante, así como de las condiciones de los receptores, entre ellas la edad y su condición o estado de salud, donde los más afectados son niños, personas de la tercera edad y aquellos con enfermedades preexistentes como las cardiovasculares o respiratorias (Martin, 2005; Ayres *et al.* 2006).

De acuerdo con varios estudios, se ha concluido que el aumento de la mortalidad es directamente proporcional al aumento de la concentración de partículas (Zhu *et al.* 2020).

Primeramente, los contaminantes entran por la nariz, la cual tiene la capacidad de limpiar el aire, sin embargo, la deposición de las partículas en la nariz puede provocar infección en el epitelio nasal, dando lugar a una rinitis infecciosa. Por otra parte, el estar expuesto a alérgenos (partículas biológicas) resultaría en una rinitis alérgica (Ayres *et al.* 2006).

Por otra parte, las partículas de aerosol secundario están conformadas principalmente de sulfatos y nitratos, por lo cual, son partículas ácidas, que posteriormente son neutralizadas por el amoníaco atmosférico, la toxicidad de las partículas depende de su pH, solubilidad y biodisponibilidad, además, la presencia de otros componentes tóxicos ayuda a asociaciones. También es importante mencionar que las partículas compuestas de sulfatos al ser inhaladas pueden aumentar su tamaño hasta 4 veces, esto depende de propiedades de la partícula tales como, la higroscopicidad o deliquesencia (Ayres *et al.* 2006).

Algunas especies químicas como el cloruro y otros iones (Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+) pueden exacerbar la inflamación de las vías respiratorias en los asmáticos (Martin, 2005).

Por otra parte, las partículas que contienen carbono principalmente, conformadas de compuestos tóxicos, al ser transportadas a las células causan inflamación y daño a las células, dando lugar a enfermedades cardíacas y respiratorias, hasta cáncer (EPA, 2003).

Además, elementos tóxicos como Cr (VI), Ni y Pb son considerados como posibles carcinógenos para los seres humanos, estos elementos se han encontrado en partículas (Vega E., *et al.* 2021).

2.3.2 Clasificación de las partículas

Las partículas se clasifican de la siguiente manera (SEMARNAT, 2012):

Tamaño

Para esta clasificación se emplea como indicador el diámetro aerodinámico, ya que las partículas tienen distintas formas y es imposible caracterizarlas en una sola dimensión geométrica real, este diámetro aerodinámico corresponde al de una partícula esférica. En la figura 4 se puede observar la comparación entre los distintos tamaños de las partículas ($PM_{2.5}$ y PM_{10}), tomando como referencia un cabello humano, el cual tiene un diámetro de 50 – 70 μm .

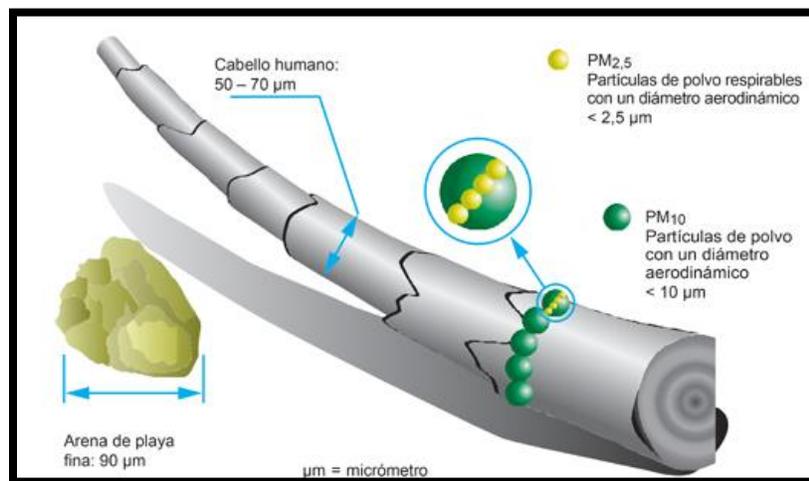


Figura 4. Comparación entre los tamaños de partículas.

Adaptado de Guía metodológica para la estimación de emisiones de $PM_{2.5}$ Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y el Instituto Nacional de Ecología, 2011

Esta clasificación juega un papel muy importante en las partículas, ya que mientras menor sea dicho diámetro, mayor será la capacidad de introducirse profundamente en los pulmones e inducir la reacción de la superficie y las células de defensa, por tal motivo las

partículas menores que 2.5 μm y las partículas menores que 10 μm se encuentran reguladas por la NOM-025-SSA1-2014 (SEMARNAT, 2012).

- Fracción Gruesa: corresponde a las partículas con un diámetro aerodinámico entre 2.5 y 10 μm ($\text{PM}_{2.5-10}$).
- Fracción fina: compuesta por partículas de un diámetro aerodinámico menor que 2.5 μm .
- Ultrafinas: son las partículas menores que 1 μm de diámetro aerodinámico.

Por otra parte, el diámetro aerodinámico está relacionado con el proceso de formación de las partículas que se puede llevar a cabo por los mecanismos observados en la figura 5. Cada tamaño de partícula tiene diferentes propiedades químicas, por tanto tendrá mecanismos de formación y deposición distintos (SEMARNAT, 2012).

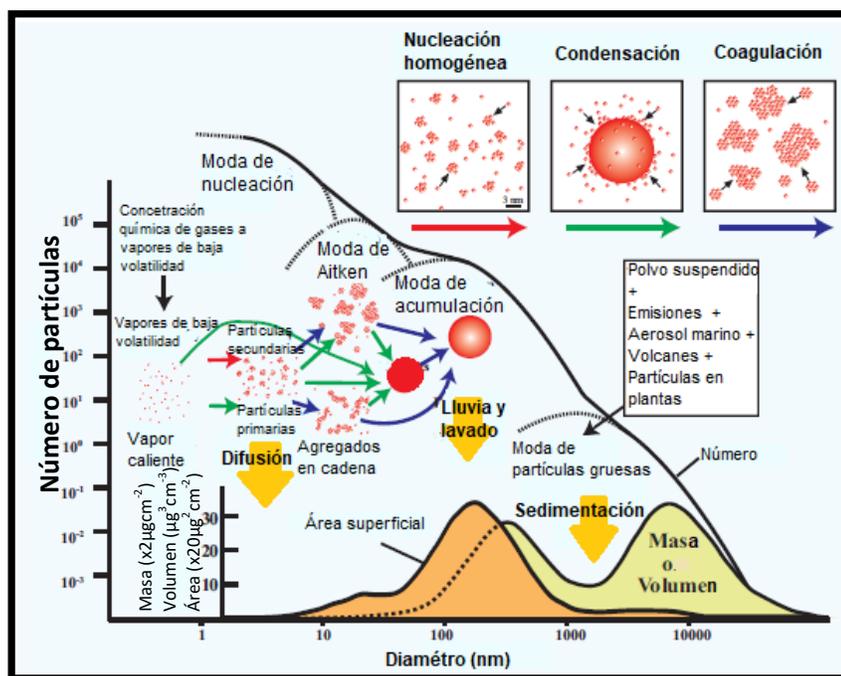


Figura 5. Clasificación de partículas por su proceso de formación y tamaño.
Tomado de Buseck, P. R., & Adachi, K. (2008). Nanoparticles in the atmosphere.

En la figura 5 también se observan los modos o modas en los que se han clasificado las partículas por su proceso de formación y tamaño. En la curva superior se puede ver que mientras mayor sea el número de partículas en la atmósfera, éstas tendrán un diámetro más pequeño, es ahí donde sucederá la formación de partículas secundarias por nucleación a partir de partículas que provienen de la condensación de vapores de baja volatilidad, esta

formación depende de variables como: la humedad relativa y la temperatura, ya que el movimiento de las moléculas es directamente proporcional al aumento de la temperatura, favoreciendo el choque entre ellas y asimismo llevar a cabo dicha formación por condensación, coagulación y nucleación. En cuanto, a las partículas que se forman por nucleación homogénea están compuestas principalmente de sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos (Buseck y Adachi, 2008).

Posteriormente las partículas originadas por la coagulación y condensación de partículas nucleadas dan lugar a la formación de partículas de modo Aitken, su permanencia en la atmósfera es más prolongada en comparación con las partículas por nucleación, por otra parte su concentración depende de las actividades antropogénicas (Buseck y Adachi, 2008).

La moda de acumulación y la moda de partículas gruesas están conformadas por el resto de los tamaños de las partículas, la primera corresponde a las partículas originadas por el crecimiento de las partículas de moda Aitken y la segunda se forma principalmente por procesos mecánicos (por ejemplo: la erosión de la superficie terrestre). Ambas se caracterizan por elevadas masas y volúmenes, además de afectar la visibilidad debido a sus efectos ópticos dominantes, igualmente se utilizan para el estudio de partículas de aerosol (Baird, 2001; Buseck y Adachi, 2008). En la tabla 2, se resumen las características de las partículas de fracción fina.

Tabla 2. Características de las $PM_{2.5}$

	Fracción Fina
Estado físico	Sólido
Mecanismo de formación	Reacción química, nucleación, coagulación, evaporación de niebla y gotas en las que los gases se han disuelto y reaccionado.
Composición	Iones (sulfato, nitrato, amonio, hidronio), carbón elemental, compuestos orgánicos y metales.
Solubilidad	Solubles e higroscópicas
Fuentes de emisión	Combustión de carbón, aceite, gasolina, diesel, madera, transformación atmosférica de NO _x , SO ₂ y compuestos orgánicos incluyendo especies biogénicas, procesos a altas temperaturas, etc.
Período de vida media	De días a semanas.
Distancia recorrida	Cientos a miles de kilómetros.

Nota. Adaptado de World Health Organization, 2002.

Origen de partículas: PM_{2.5}

El origen de las partículas puede ser primarias, emitidas directamente por la fuente, o secundarias, es decir, se forman en la atmósfera a través de procesos químicos (Gallego *et al.*, 2012). De acuerdo con los datos registrados en el Inventario Nacional de Emisiones de México en 2012 se extrae la siguiente información (SEMARNAT, 2012) para emisiones de PM_{2.5}:

- Fijas: Industria alimentaria y bebidas, generación de energía eléctrica, industria cementera y cal, metalurgia y siderúrgica, petróleo y petroquímica.
- Área: Quema de combustible en fuentes estacionales, agropecuaria, fuentes misceláneas, fuentes industriales ligeras y comerciales.
- Móviles: Vehículos, maquinaria para construcción y de uso agropecuario, embarcaciones marinas.

De acuerdo a lo establecido por la EPA (2009) las principales fuentes de emisión de las partículas de fracción fina son:

-Combustión fósil y combustible de biomasa, temperatura alta de procesos industriales, fundidoras, refinerías, acereras, etc.

-Oxidación atmosférica de NO₂, SO₂ y compuestos orgánicos, incluidos especies orgánicas biogénicas, por ejemplo, terpenos.

De acuerdo con estudios realizados en ciudades mexicanas, las emisiones de partículas por contaminación natural fueron volcanes y material geológico. De origen antropogénico las fuentes corresponden al tráfico vehicular, la quema de combustibles fósiles, basura y residuos agrícolas, procesos industriales y plantas de generación eléctrica, principalmente (Canales *et al.*, 2007, Campos *et al.*, 2011, Ramos *et al.*, 2010, Vega *et al.*, 2004).

Composición Química de las PM_{2.5}

De acuerdo a su composición las partículas se pueden clasificar en inertes (compuesto por residuos orgánicos e inorgánicos, tales como la arcilla, el hollín, sílice metales y diversos minerales) y vivas (granos de polen, esporas y bacterias y con menor porcentaje semillas, huevos de insecto, insectos y algas) (Gallego *et al.*, 2012). Su composición depende del origen de las mismas y de sus mecanismos de formación; así como también la morfología de las partículas (Piña, 2011).

Por otra parte, la importancia de conocer la composición reside en que ciertos compuestos son trazadores para indicar las fuentes de origen, como se menciona a continuación (Vega E., *et al.* 2011):

La presencia de carbón orgánico y carbón elemental corresponde principalmente a procesos de combustión incompleta (Gray *et al.* 1986).

Por otra parte, el zinc (Zn) y plomo (Pb) provienen de las emisiones de la quema de combustibles fósiles, igualmente el Zn puede originarse de lubricantes de vehículos motores, patillas de freno y neumáticos (Thorpe & Harrison, 2008).

En cuanto, al manganeso (Mn) y cromo (Cr) son trazadores de las emisiones de la industria de acero, por otra parte el cobre (Cu) es el principal contaminante emitido por la industria de la fundición y los principales trazadores de procesos industriales son el hierro (Fe) y cromo (Cr) (Wang *et al.* 2020).

Por otro lado, para el material geológico podemos encontrar el magnesio (Mg) y calcio (Ca) pertenecientes al polvo del suelo y como parte de la corteza terrestre se encuentran en conjunto los siguientes elementos: aluminio (Al), silicio (Si), calcio (Ca), hierro (Fe), cloro (Cl) y potasio (K), de manera particular, este último (K), sirve como trazador de la quema de biomasa y el Cl de la combustión del carbón (plantas de energía térmica, industrial y calefacción) (Li *et al.* 2017)

De acuerdo con lo reportado por Vega *et al.* (2011) en estudios realizados en la ciudad de México, las fracciones que conforman principalmente a las partículas PM_{2.5} son aerosoles secundarios (sulfato, nitrato y amonio), carbono elemental y orgánico, material geológico, oligoelementos y sales, siendo las especies carbonosas que se compone de 31% de carbono orgánico y 16% de carbono elemental.

En cuanto a los elementos traza con mayor porcentaje se encuentran el Zn y Pb en sitios industriales. Como ya se mencionó, la composición de las partículas depende de varios factores y uno de ellos es la estacionalidad en la que se realiza el estudio, en lo reportado por los autores, los elementos traza: Al, Cr, Ni, Pb y V se presentan en mayor concentración en la estación de invierno (Vega *et al.*, 2011).

Aerosoles Secundarios

Los aerosoles secundarios son una fracción de las $PM_{2.5}$, los cuales determinan el tipo de interacción entre las especies gaseosas, dicha composición permite conocer su tiempo de residencia en la atmósfera y los mecanismos de remoción de las partículas (Vega E. & Martínez G, 2004).

El papel más importante que juegan estos aerosoles está estrechamente relacionado con uno de los principales fenómenos provocados por la contaminación atmosférica: la lluvia ácida, donde la principal participación es de los aerosoles secundarios inorgánicos (Vega E. & Martínez G, 2004).

- **Óxidos de Azufre**

En la atmósfera, el azufre es emitido en varios estados de oxidación, se puede encontrar en su forma gaseosa como dióxido y trióxido de azufre, igualmente el ácido sulfhídrico, sin embargo, este último se oxida rápidamente convirtiéndose en dióxido de azufre (SO_2) (Vallero, 2014).

Las especies en las que se presenta el azufre en la atmósfera son las siguientes:

- Dióxido de azufre (SO_2): Gas incoloro, de olor acre, no inflamable, es un contaminante muy soluble en agua y precursor del ion sulfato. Las principales fuentes antropogénicas del SO_2 son la quema de carbón, uso de derivados del petróleo en centrales eléctricas, quema de biomasa, ya que en la combustión, los compuestos de azufre se oxidan dando lugar la formación de SO_2 , igualmente la fundición de metales y la de fabricación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Saxena y Naik, 2018; EPA, 2019, Strauss *et al.*, 1990).
 - De acuerdo a lo reportado por la ATSDR (2016) en niveles de alta concentración, el SO_2 es tóxico, causando la inflamación de vías respiratorias y daño celular en los seres humanos.
- Trióxido de azufre: Normalmente es emitido en conjunto con el SO_2 en una concentración menor, también puede formarse por la reacción del SO_2 y el oxígeno de la atmósfera (Saxena y Naik, 2018).

- Sulfatos: En cuanto a las partículas atmosféricas se relacionan principalmente con la presencia de sulfatos, los cuales dispersan la radiación solar, esta fracción proviene principalmente de la sal marina, suelos desérticos y también se forma por la oxidación del SO_2 en fase acuosa y gaseosa. Especies como el ácido sulfhídrico (H_2S) y sulfuro de dimetilo (DMS) provenientes de fuentes biogénicas, al ser oxidadas por el radical $-\text{OH}$ producen sulfatos, el H_2S también puede ser emitido por procesos químicos y tratamiento de aguas negras. (McMurry *et al.*, 2004; Strauss *et al.*, 1990). También se ha encontrado un porcentaje pequeño de bisulfato de amonio en las partículas (McMurry *et al.* 2004).

De acuerdo a lo reportado por McMurry *et al.* (2004) existen tres vías para la transformación de SO_2 a sulfatos:

- En fase gaseosa, ocurre una reacción fotoquímica donde el SO_2 es oxidado por el radical $-\text{OH}$, el cual es generado por reacciones fotoquímicas del O_3 estratosférico, esta reacción ocurre esencialmente durante el horario diurno y produce ácido sulfúrico (H_2SO_4), este último reacciona rápidamente y forma sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (Vega E & Martínez G, 2004; Gallego *et al.* 2012).
- En fase acuosa se lleva a cabo la disolución del SO_2 en las nubes o gotas de lluvia, esta reacción se realiza aproximadamente en una hora. Los sulfatos se encontraran en las partículas, depositándose en la superficie a través de la precipitación. El SO_2 es muy soluble, por lo cual puede reaccionar con sustancias disueltas o iones metálicos en transición como el hierro y manganeso.
- En las partículas de aerosol, el SO_2 también se oxida reaccionando con el agua y formando sulfatos, igualmente en superficies de carbón negro se puede observar esta reacción. También puede reaccionar con partículas compuestas de óxidos metálicos, tales como hierro, titanio, zinc (Gallego *et al.* 2012).
- **Óxidos de Nitrógeno**

De acuerdo con lo reportado por Vallero (2014) gran porcentaje de los NO_x emitidos, conformados por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), provienen de la quema de combustibles fósiles, principalmente, y forman parte de la oxidación troposférica.

Respirar aire con una alta concentración de NO_2 puede irritar las vías respiratorias del sistema respiratorio humano. Estas exposiciones, durante períodos cortos, pueden agravar las enfermedades respiratorias, en particular el asma, provocando síntomas respiratorios (ATSDR, 2016).

Además, los compuestos nitrogenados juegan un papel importante en el ciclo del nitrógeno, donde el nitrógeno atmosférico (N_2) se convierte en especies de nitrógeno disponible donde interactuara con bacterias fijadoras de nitrógeno. La cantidad de nitrógeno biodisponible está directamente relacionada con el aumento de la producción de biomasa de los ecosistemas (Vallero, 2014).

En dicho ciclo, existen tres formas en las que el nitrógeno se encuentra soluble en agua en condiciones ambiente, en el catión amonio (NH_4^+) y en los aniones: nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-), estos dos últimos pueden combinarse con compuestos orgánicos e inorgánicos, siendo el nitrato más soluble que los nitritos (Vallero, 2014).

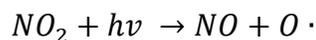
Los compuestos de nitrógeno que se pueden encontrar presentes en la atmósfera son los siguientes (Saxena and Naik, 2018):

- Óxido nitroso (N_2O) es un gas no tóxico, no inflamable e incoloro, antropogénicamente proviene del uso de fertilizantes nitrogenados y naturalmente por la desnitrificación. Además se forma por la oxidación del NO. Su importancia recae en que es un precursor de la formación de ozono troposférico (Saxena and Naik, 2018)
- Óxido nítrico (NO) es un gas tóxico, no inflamable e incoloro, siendo los incendios forestales, procesos anaeróbicos, descargas eléctricas sus fuentes principales de emisión (Vallero, 2014).
- Amoníaco (NH_3) emitido por rellenos sanitarios, combustión de carbón y petróleo, plantas de tratamiento de agua residual (Saxena and Naik, 2018).
- Dióxido de nitrógeno (NO_2) es un gas muy tóxico y no inflamable, proviene principalmente de la quema de combustibles y se forma a partir de emisiones de automóviles, autobuses y centrales generadoras de energía (Saxena and Naik, 2018).

- Nitratos: se forman por reacciones fotoquímicas de los NO_x con radicales OH en el horario diurno, mientras que en el horario vespertino se lleva a cabo por la presencia de ozono y agua (McMurry *et al.*, 2004). El NO₃⁻ se encuentra principalmente en los fertilizantes comerciales (Vallero, 2014). Estos nitratos pueden reaccionar con el amoníaco, aerosol marino o material geológico (Vega Rangel & Martínez Villa, 2004)

Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno

El ciclo fotolítico, como se muestra en la figura 6, comienza con la emisión del dióxido de nitrógeno (NO₂) proveniente de la quema de combustibles fósiles, posteriormente mediante una reacción fotoquímica el NO₂ en presencia de la radiación solar con longitudes de onda menores de 420 nanómetros, dan lugar a la formación de oxígeno atómico (O[·]) y monóxido de nitrógeno (NO), como lo muestra la siguiente reacción (Gallego *et al.* 2012):



(Ec. 2.3.1)

Posteriormente se da la formación de ozono (O₃) al reaccionar el oxígeno atómico (O[·]) con el oxígeno molecular (O₂) que se encuentra en el aire. Al mismo tiempo, esta reacción se lleva a cabo con la presencia de una molécula atmosférica (M), tal como el N₂, partículas o moléculas de gases traza, siendo esta molécula la que absorbe la energía de la reacción como calor y sin ella la formación de O₃ no podría completarse; finalmente se forma nuevamente NO₂ (Jaimes, 2017).

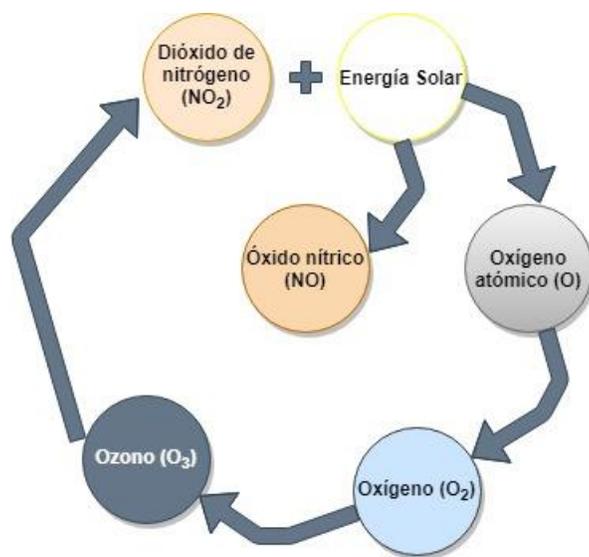
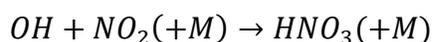


Figura 6. Ciclo fotoquímico del dióxido de nitrógeno. Adaptado de U.S. EPA. Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants

Si la atmósfera se encuentra limpia, las concentraciones de NO, NO₂ y O₃ se encontrarán en equilibrio, sin embargo esto se puede ver modificado por la presencia de compuestos orgánicos volátiles, desencadenando una serie de reacciones diferentes y desbalanceando el ciclo (Gallego *et al.* 2012).

Por otra parte, en la atmósfera hay presencia de radicales libres, tales como OH, HO₂, éstos reaccionan con el NO₂ y dan lugar a la formación del ácido nítrico (HNO₃), el cual se eliminará posteriormente por el depósito atmosférico, puede ser absorbido por las partículas y consecutivamente provocar la acidificación en el medio ambiente, mostrándose a continuación la reacción (Jaimes, 2017):



(Ec. 2.3.2)

2.4 Legislación

Con el objetivo de proteger la salud de la población por la exposición a contaminantes presentes en la atmósfera, en 1971 en México se publicó la primera ley referente al tema ambiental, la “Ley Federal para prevenir y controlar la contaminación ambiental” donde el

ejecutor correspondía a la Secretaría de Salubridad y Asistencia (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2018).

Posteriormente, el Diario Oficial de la Federación (DOF), órgano del Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos encargado de publicar las leyes, reglamentos, circulares, órdenes, etc.; publicó en enero de 1982 la Ley Federal de protección al ambiente. Cinco años después, en enero de 1988, emitió la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al ambiente (LGEEPA), la cual sería ejecutada por la ex Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) por conducto del Instituto Nacional de Ecología (INE) (SEMARNAT, 2018).

Acorde a la LGEEPA, en materia de aire se establece que los contaminantes atmosféricos emitidos se deben reducir, prevenir y controlar. De esta manera la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en conjunto con la Secretaría de Salud gestiona una serie de normas que establecen los límites máximos permisibles emitidos por contaminante y fuente, aunado a la disposición de equipos de control de emisiones, asimismo se instruyen los ordenamientos certificados para medir las emisiones de los contaminantes atmosféricos y se desarrollan inventarios de dichas emisiones, estas normas se basan en fuentes existentes, nuevas o localizadas en ciertas zonas (SEMARNAT, 2018).

En la tabla 3 se mencionan las normas oficiales mexicanas vigentes en materia de calidad de aire.

Tabla 3. Normas oficiales mexicanas en materia de calidad del aire

	Contaminante	Dato base utilizado para la evaluación	Exposición	Frecuencia tolerada	Valor límite Indicador con el que se evalúa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NOM-025-SSA1-2014	PM ₁₀	Promedio 24 horas	Aguda	No permitida	75 Máximo
			Crónica	--	40 Promedio anual
	PM _{2.5}		Aguda	No permitida	45 Máximo
			Crónica	--	12 Promedio anual
NOM-020-SSA1-2014	O ₃	Dato horario	Aguda	No permitido	0.095
		Promedio móvil 8 horas			0.070
NOM-022-	SO ₂	Promedio 1 hora	Aguda	1 vez al año	0.075 ppm

SSA1-2019		Promedio 24 horas	Aguda	No permitido	0.04 ppm Máximo
NOM-023-SSA1-1993	NO ₂	Horario	Aguda	1 vez al año	0.210 ppm Segundo máximo
NOM-021-SSA1-1993	CO	Promedio móvil 8 horas	Aguda	1 vez al año	11 ppm Segundo máximo
NOM-026-SSA1-1993	Pb	Promedio aritmético de tres meses	Crónica	No permitido	1.5

Nota. Diario Oficial de la Federación

Aunado a esta normatividad, en México se emplea el Índice Aire y Salud que entró en vigor a partir del año del 2020, el cual es un instrumento analítico cuya finalidad es mantener informada de manera constante a la población sobre los niveles de contaminación diarios. Además, actúa como un indicador para que las autoridades tomen las medidas de prevención y control necesarias en una contingencia atmosférica (Dirección de Monitoreo Atmosférico, 2020). El funcionamiento de este indicador se reporta cada hora y consta de un cálculo de un indicador específico, como los intervalos promedio horario de cada uno de los contaminantes criterio, cada intervalo se posiciona en una categoría de acuerdo a la calidad de aire y el nivel de riesgo asociado a la salud de la población, posteriormente a cada categoría se le asignan las recomendaciones adecuadas para la población en general y los grupos sensibles (niños y mayores de 60 años) (Dirección de Monitoreo Atmosférico, 2020).

Capítulo III: Zona de Estudio

3.1 Ubicación geográfica del sitio de estudio

La posición geográfica de la ZMVM da lugar a condiciones meteorológicas de sistemas anticiclónicos que son zonas de alta presión y por lo tanto, provocan situaciones de tiempo estable y poca nubosidad, lo que a su vez provoca que gran cantidad de radiación solar entre a la superficie terrestre, esto contribuye a mayores reacciones fotoquímicas en la atmósfera (SEDEMA, 2007).

Igualmente la topografía del ZMVM corresponde a una cuenca cerrada rodeada de montañas y en conjunto con su elevación y latitud contribuyen a efectos negativos en la calidad del aire (SEDEMA, 2007).

Además, es importante mencionar que la ZMVM es una de las regiones más densamente pobladas de América Latina (Figura 7), formada por 59 municipios del Estado de México, 1 municipio del Estado de Hidalgo y 16 alcaldías de la Ciudad de México, a la cual se le atribuye esta alta densidad poblacional ya que es una de las ciudades más habitadas del mundo (CONAPO, 2018).

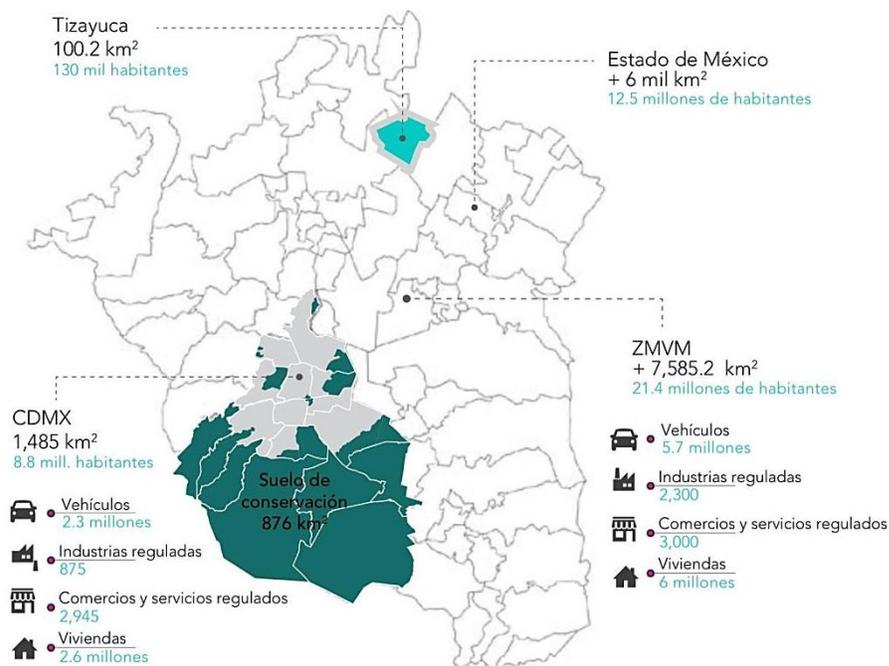


Figura 7. Características generales de la CDMX y su zona metropolitana. Tomado del Inventario de Emisiones de la CDMX, SEDEMA (2016)

La Ciudad de México se encuentra en el Valle de México, el cual se ubica a 2240 metros sobre el nivel del mar (msnm), contribuye con aproximadamente 9, 000, 000 habitantes de los 21 millones registrados en la ZMVM (INEGI, 2017). En cuanto a su orografía se ubica en la parte sur de la sierra La Muerta, al oeste de la sierra Nevada, al norte de la sierra Ajusco - Chichinautzin y al este de la sierra Las Cruces presentando alturas que van desde los 2240 hasta los 4000 msnm.

Por otra parte, el clima depende de factores como las elevaciones del relieve, distancia entre cuerpos de agua, latitud y altitud, por lo cual en la ciudad de México se presenta seis tipos de climas, destacando principalmente los siguientes (INEGI, 2001):

- El clima templado subhúmedo con lluvias en verano, el cual se presenta al sur de la ciudad de México.
- El clima templado subhúmedo con lluvias en verano y de humedad media.
- El clima semiseco templado con lluvias en verano se presenta en las alcaldías de la parte norte de la ciudad de México.

De acuerdo con lo reportado en el Informe Anual de Calidad de Aire en la CDMX (2018) la temperatura presenta los mayores valores en primavera (32.8 °C), y los menores durante el invierno (-6.2 °C), registrando un promedio anual de 16.7 (SEDEMA, 2018).

En relación con la meteorología, el parámetro de humedad relativa, de acuerdo a lo reportado por la REDMET (2017) las estaciones de monitoreo ubicadas dentro de la zona urbana de la Ciudad de México la media fue de 53%. En la ciudad de México se pueden observar dos temporadas, la primera es la de lluvia que inicia en junio y finaliza en octubre donde el promedio de la humedad oscila entre el 60% y 80%. La segunda temporada es la seca, inicia en noviembre y termina en mayo, presenta promedios entre 30% y 50%, justamente en este período la humedad está estrechamente relacionada con la química de la atmósfera, por la noche influye en la formación de aerosoles secundarios y por la mañana participa en reacciones fotoquímicas (SEDEMA, 2017).

En cuanto a la velocidad de viento se reportó un promedio anual de 2.1 m/s, siendo los meses de abril y octubre los de mayores promedios y los meses de julio y diciembre los de promedios más bajos. Un viento débil, provoca una ligera dispersión de los contaminantes,

lo que dará lugar a que los contaminantes criterio lleguen a altas concentraciones, sobrepasando los límites máximos permisibles establecido en las normas oficiales (SEDEMA, 2017).

Además, el área nororiental tiene una topografía casi plana, lo que da lugar a una dirección del viento predominante, del noreste hacia el suroeste. Aunado a lo anterior, se observó durante la temporada de lluvia que los vientos tenían una dirección predominante del norte (SEDEMA, 2007)

En cuanto a la radiación solar la Ciudad de México está expuesta a periodos de 11 a 13 horas dependiendo de la estación del año. En 2017 el promedio anual reportado fue de 880 W/m^2 (SEDEMA, 2017).

Aunado a lo anterior, las inversiones térmicas son fenómenos meteorológicos que ocurren en la tropósfera dando lugar al aumento de altas concentraciones de contaminantes debido a que no pueden dispersarse, en la ciudad de México se presentan principalmente durante los días del invierno, pero también tiene gran ocurrencia en horas diurnas en todo el año (SIMAT, 2014).

Adicionalmente, SEDEMA reportó en 2018 que las principales fuentes de emisiones de contaminantes criterio, compuestos tóxicos y gases de efecto invernadero (GEI) fue la flota vehicular aumentando su participación de contribución de vehículos a diesel y gasolina, comparado con años anteriores, igualmente la combustión y fugas de gas L.P., en conjunto con el sector industrial federal son las fuentes más representativas.

Un elemento central del inventario de emisiones de 2016 de la CDMX fue la ubicación de las principales industrias de jurisdicción federal y local, donde su mayoría se encuentran en la delegación Iztapalapa al oriente de la ciudad, Azcapotzalco y Gustavo A. Madero, es ésta última se ubica uno de los sitios de muestreo de este estudio (LAA-C5). Las industrias más representativas en estas delegaciones son: alimenticia, química, impresión, fabricación de productos metálicos, industria del plástico y hule. Además estas delegaciones colindan con el Estado de México, donde también hay un gran número de industrias, comercios y servicios como se muestra en la figura 8 (SEDEMA, 2017)

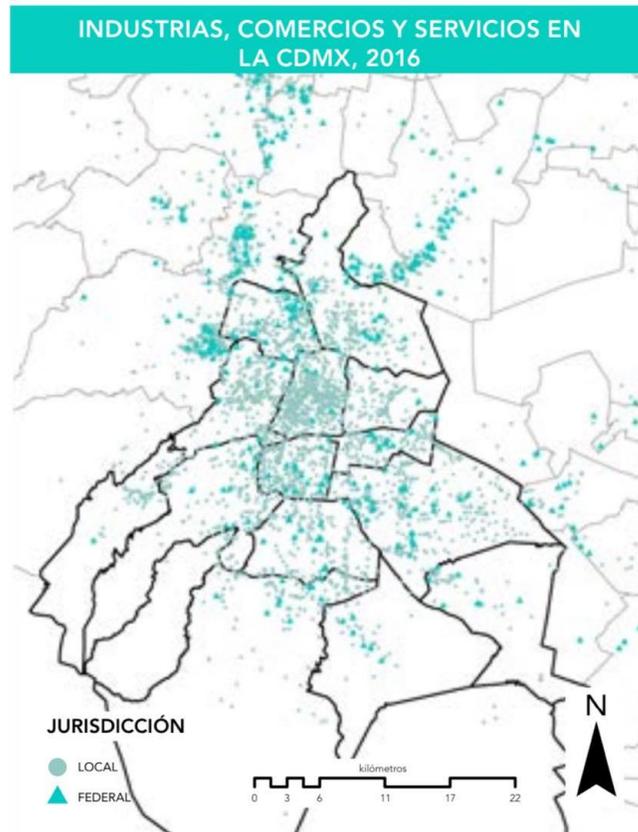


Figura 8. *Ubicación geográfica de industrias, comercios y servicios en la CDMX y EDOMEX. Tomado del Inventario de Emisiones de la CDMX, SEDEMA (2017)*

Capítulo IV: Metodología

4.1 Análisis histórico de gases precursores (SO₂ y NO_x) y PM_{2.5}

Para llevar a cabo el análisis histórico de los gases precursores, se recopilaron los datos de las concentraciones de los gases precursores de la lluvia ácida (SO₂ y NO_x) y las PM_{2.5} de la página de la SEDEMA. Los años con datos representativos fueron del 2014 hasta 2019.

De igual manera, se recopilaron las concentraciones de estos mismos gases precursores y partículas durante los días de muestreo establecidos en este estudio, de julio 2019 a marzo del 2020.

De acuerdo a lo establecido en el Protocolo de Manejo de Datos de Calidad del Aire publicado por el Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire (SINAICA, 2014) primeramente se realizó el procedimiento de limpieza de datos en Excel, colocando banderas que invalidaran los promedios diarios que no cumplieran con más del 75% del tiempo muestreado, posteriormente se calcula el promedio anual de los meses con más del 75% de los valores válidos. Los promedios anuales de PM_{2.5} fueron comparados con el límite máximo permisible de la NOM 025-SSA1-2014.

4.2 Sitios de muestreo de PM_{2.5}

El muestreo de las partículas se realizó durante dos temporadas: la primera correspondiente al período de lluvias del mes de julio a octubre del 2019 y la segunda que corresponde al período de seca-fría del mes de noviembre del 2019 a enero del 2020. Las campañas de muestreo se realizaron en dos sitios (figura 9). Un sitio en la zona norte de la CDMX, en el Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) con coordenadas geográficas correspondientes a una latitud de 19° 29' 01 " N, longitud de 99° 08' 50 " O y a 2243 m sobre el nivel del mar, el colector de muestreo se colocó en la azotea a una altura de 5.4 m. El segundo sitio de muestreo se ubica en la zona sur de la CDMX en el Centro de Ciencias la Atmósfera (CCA), actualmente Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICACC), con coordenadas geográficas: latitud 19° 19' 31" N, longitud 99° 10' 51" O y a 2280 m sobre el nivel del mar. Es importante destacar que los sitios se encuentran dentro de zonas habitacional (norte) y académica (sur), ambos rodeados por zonas habitacionales, vialidades con alto tráfico vehicular, comercios y servicios.

Adicionalmente se midieron los parámetros establecidos por la Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET) y la Red de Depósito Atmosférico (REDDA) que son humedad relativa, temperatura, velocidad y dirección del viento por parte de la primera red y para la segunda es el depósito atmosférico húmedo, donde se tomaron muestras de lluvia semanalmente. El muestreo de $PM_{2.5}$ se realizó cada seis días con una duración de 24 horas de acuerdo a lo establecido en la NOM-035-SEMARNAT-1993.

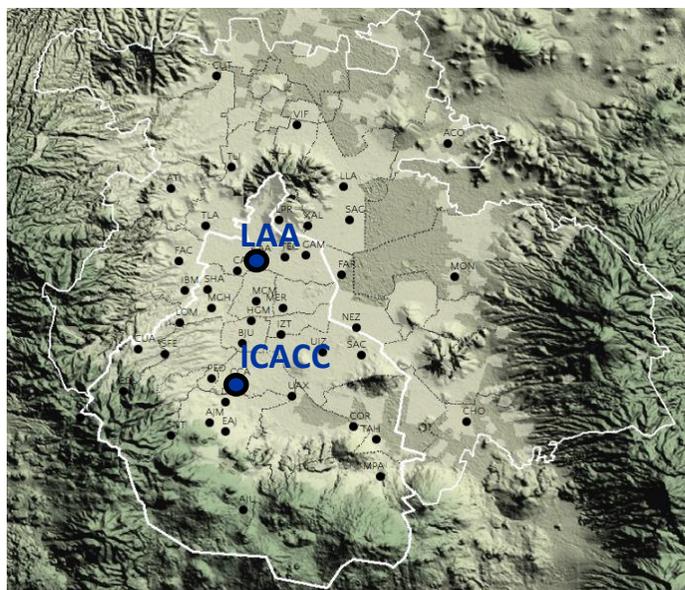


Figura 9. Ubicaciones de estaciones LAA (Norte) e ICACC (Sur)

4.2.1 Equipo de Muestreo para $PM_{2.5}$

En las dos estaciones se utilizaron muestreadores de $PM_{2.5}$, BGI modelo PQ200 de volumen medio como se muestra en la figura 10, los cuales muestrean el aerosol en un tamaño específico de partícula, en este caso de $2.5 \mu m$ ($PM_{2.5}$) con un flujo de 16.7 L/min. Las muestras fueron colectadas en la zona norte y zona sur de la Ciudad de México, con un total de cuatro equipos de muestreo. Los equipos de muestreo fueron calibrados previamente, mediante el método de calibración de flujo volumétrico, el cual consiste, en realizar tres mediciones del caudal repartidas equitativamente en un rango de $\pm 10\%$ del caudal de operación de 16.7 L/min. Además de cumplir con los requisitos operacionales estipulados

en el Título 50 CFR apéndice L por la EPA, es decir, siendo equipos de referencia¹ para la determinación de $PM_{2.5}$ en la atmósfera.



Figura 10. Muestreadores BGI en la estación del CCA, UNAM

En cada sitio de muestreo se emplearon dos equipos de manera simultánea, y cada equipo con una membrana de 47 mm de diámetro, uno de microfibras de cuarzo (AQFA04700, Merck Millipore®) y otro de teflón (Gelman Scientific).

Previo al muestreo, los filtros de cuarzo se precalentaron a temperaturas mayores a $900^{\circ}C$ por más de 4 horas para eliminar el carbono adsorbido, posteriormente se almacenaron individualmente en cajas Petri y se mantuvieron en un desecador. Por otro lado, los filtros de teflón se estabilizaron durante un período de 48h con una humedad relativa $35 \pm 5\%$ y una temperatura de $20 \pm 2^{\circ}C$. Posteriormente se procedió al pesado de los filtros de teflón antes y después del muestreo de las $PM_{2.5}$ para determinar la masa de partículas en cada muestra, una vez pesados los filtros se refrigeraron a una temperatura $<4^{\circ}C$. El análisis gravimétrico se realizó en el laboratorio de análisis ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente utilizando una microbalanza electrónica (BA2015, Sartorius, Alemania), con resolución de 0.01 mg.

Una vez colectadas las muestras de $PM_{2.5}$, los filtros se conservaron en refrigeración a una temperatura de $-4^{\circ}C$ hasta llevar a cabo los análisis químicos (como se visualiza en la figura 11).

¹ Equipo de referencia es aquel que para medir $PM_{2.5}$ debe cumplir con los requisitos especificados en el apéndice L de la parte 50 del capítulo y en la subparte. A y E, los muestreadores deben fabricarse en una instalación registrada en ISO 9001, contar con un rango de medición de 2 a $200 \mu g/m^3$ junto con el volumen de muestra de aire total nominal de $24 m^3$, un rango de Temperatura ambiente de -30 a $45^{\circ}C$, una Humedad relativa ambiente de 0 a 100%, un rango de presión barométrica de 600 a 800 mm Hg.



Figura 11. Lote de filtros correspondiente a la estación LAA

4.3 Caracterización química de partículas $PM_{2.5}$

Para llevar a cabo los análisis químicos, los filtros se dividieron de la siguiente manera, como se ilustra en la figura 12, esto debido a que cada material del filtro es adecuado para ciertas técnicas analíticas.

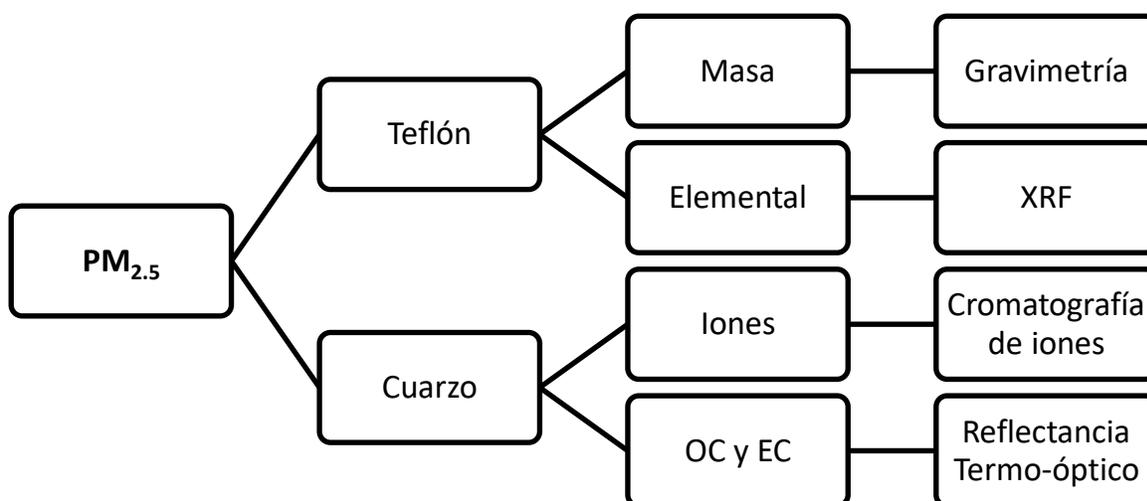


Figura 12. Diagrama de metodología para la caracterización química de las $PM_{2.5}$

1) Gravimétrico

Análisis gravimétrico: Los filtros fueron estabilizados a temperatura y humedad, antes y después del muestreo con una microbalanza, se restó el valor del pre-pesado al post-pesado, con el fin de conocer la masa de las partículas y para obtener la concentración de las partículas se dividió entre el volumen muestreado por el equipo BGI P200 de acuerdo a la siguiente ecuación. La concentración se expresará en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

$$C_{PM_{2.5}} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = \frac{\text{Peso}_f [\text{mg}] - \text{Peso}_i [\text{mg}]}{V_m [\text{m}^3]} * \frac{1000 [\mu\text{g}]}{1 [\text{mg}]}$$

(Ec. 4.3.1)

Donde:

$C_{PM_{2.5}}$ corresponde a la concentración de $PM_{2.5}$ expresado en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Peso_f es el peso final obtenido después del muestreo expresado en mg

Peso_i es el peso inicial obtenido antes del muestreo expresado en mg

V_m corresponde al volumen muestreado por el equipo BGI PQ200 expresado en m^3

2) Elemental

El análisis de los elementos traza se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), para este análisis se utilizaron los filtros de teflón. Los elementos analizados fueron: aluminio, sodio, magnesio, silicio, azufre, cloro, potasio, calcio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, fósforo, bario, bromo y plomo.

El análisis se realizó en el Instituto de Física de la UNAM, donde se utilizó el detector tipo Si-PIN con resolución de 160 eV a 5.9 keV de la marca Amptek como se muestra en la figura 13. Para la calibración del equipo se utilizó el material de Referencia Certificado por el *National Institute of Standards and Technology* (NIST), SRM-2783, correspondiente a “*Air Particulate on Filter Media*”.

Los filtros de teflón fueron colocados en la cámara de análisis de alto vacío (10^{-6} torr) perpendicularmente al tubo de rayos X y el detector fue colocado a 45° del tubo,

posteriormente las muestras fueron irradiadas por rayos X de alta energía durante 900s los cuales expulsan de la capa interna a los electrones de cada elemento y el espectro emitido fue registrado en el programa Quantitative X-ray Analysis System (QXAS). Adicionalmente, se analizaron tres filtros blancos para restar el promedio de su señal a las muestras. Las concentraciones finales de cada elemento se calcularon mediante la siguiente ecuación, expresadas en $\mu\text{m}/\text{m}^3$:

$$C_i \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = \frac{N_{x,i} [\mu\text{g}]}{K_z \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] t [\text{s}]} \times \frac{A [\text{cm}^2]}{V [\text{m}^3]}$$

(Ec. 4.3.2)

Donde:

C_i corresponde a la concentración elemental medida por el SRM-2783 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$].

$N_{x,i}$ es el área bajo la curva del pico de rayos obtenido para cada elemento i en el espectro de rayos X del SRM.

K_z es la constante de respuesta del detector para el elemento Z, obtenido mediante la calibración.

t es el tiempo de irradiación del SRM en 900 [s].

A es el área del depósito de partículas sobre el filtro de teflón en [cm^2]

V es el volumen de aire muestreado por el BGI PQ200 durante el día de muestreo en [m^3]

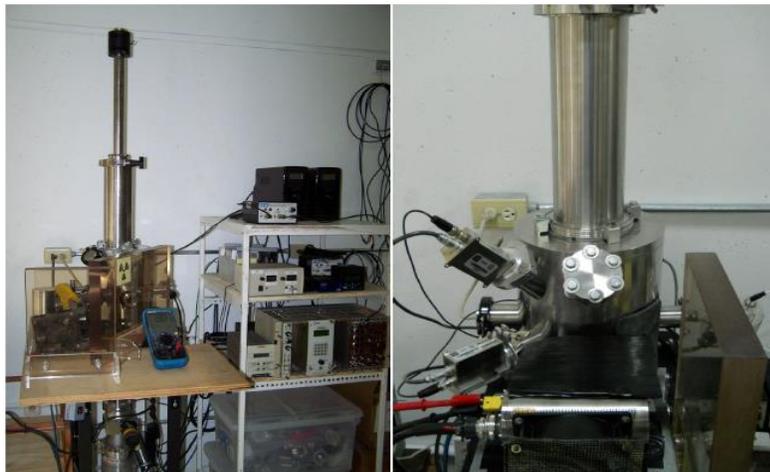


Figura 13. *Espectrómetro de Rayos X del Instituto de Física, UNAM*

3) Iones

Para conocer la composición iónica de las $PM_{2.5}$ se realizó el análisis de iones solubles en H_2O en el Laboratorio de Cromatografía de Iones de la Sección de Contaminación Ambiental del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM.

El procedimiento se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado por Chow y Watson, en 2017. Inicialmente, los filtros de cuarzo fueron horadados en siete círculos de un diámetro de 0.87cm como se observa en la figura 14. Posteriormente se realizó la extracción con agua desionizada de alta pureza en tubos de polipropileno (previamente etiquetados para la identificación de los filtros), con el fin de obtener los extractos acuosos por medio de sonicación (ultrasonido) durante un período de 60 minutos a 40 kHz en el equipo Witeg modelo WUC-D22H a una temperatura máxima de 35° C. A continuación se realizó una agitación mecánica por 60 minutos y se llevó a refrigeración por 12 horas previo a su análisis.

Después se determinó la conductividad a los extractos con un volumen de aforo de 14 mL mediante el detector de conductividad Horiba 580, el cual fue previamente calibrado con una disolución de KCl 700 y 23.8 certificada y trazable por el “*National Institute of Standard and Technology*” (NIST); todas las mediciones se realizaron a 25°C, la incertidumbre asociada a esta medición es de $\pm 1\%$ $\mu\text{s/cm}$. Por otra parte, el pH se determinó con equipo Metrohm 827 a una temperatura de 25 °C, previamente calibrado con disoluciones buffer de pH 4, 7 y 10, certificados y trazables por el NIST, la incertidumbre asociada a esta medición es de ± 0.02 unidades de pH.

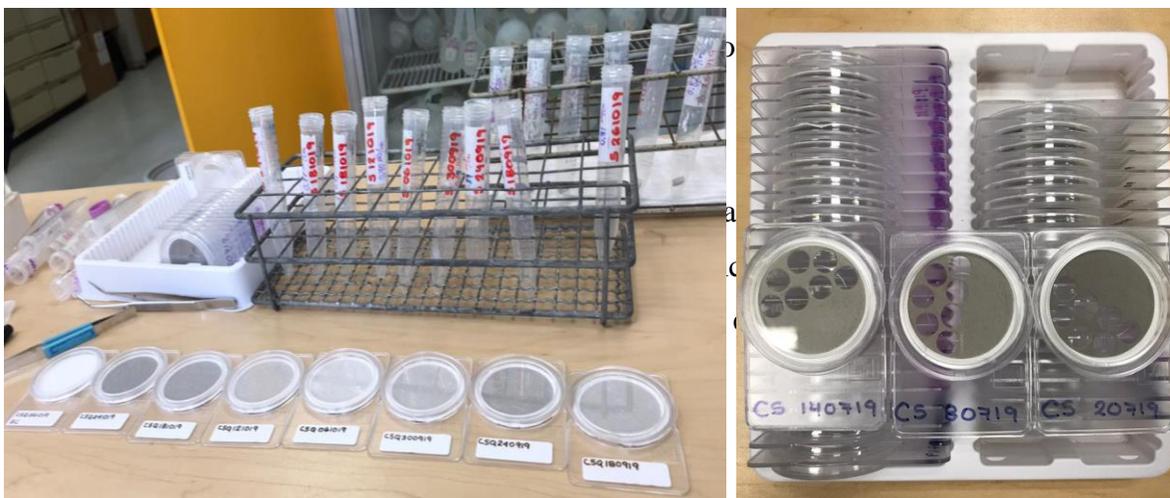


Figura 14. Extracción de filtros de teflón para análisis de iones en el Laboratorio de la SCA del ICACC

En este análisis se determinaron los iones: cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}); sodio soluble (Na^+), potasio soluble (K^+), amonio (NH_4^+), calcio soluble (Ca^{2+}) y magnesio soluble (Mg^{2+}).

4) Carbón orgánico y elemental

El análisis de las especies carbonáceas se realizó en el Laboratorio de Evaluación de Partículas del INECC, con un Analizador OCEC (Organic Carbon / Elemental Carbon) Carbon Aerosol desarrollado por Sunset Laboratory modelo 5L utilizando el método NIOSH 5040 establecido por la EPA para el estudio de carbono en $\text{PM}_{2.5}$ (Chow *et al.*, 2007; Vega E. *et al.*, 2011; Hernández-López, 2020). (Ver Figura 15).



Figura 15. Laboratorio de Evaluación de Partículas del INECC

El principio del análisis consiste en la diferenciación del carbón elemental y del carbón orgánico en partículas atmosféricas colectadas en los filtros de fibra de cuarzo. El método se basa en la descomposición de los carbonatos inorgánicos y oxidar los compuestos orgánicos a CO_2 mediante el calentamiento en un ambiente de helio en nitrógeno en varias etapas. Posteriormente el CO_2 generado se convierte a metano mediante un metanizador, y se realiza la medición con un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés).

El procedimiento inicia con la entrada de la muestra a la cámara, donde se purga con helio, aumentando gradualmente la temperatura de la cámara hasta llegar a 870°C (Figura 16). Posteriormente, el carbón desprendido se pasa a través de un catalizador, el cual convierte

el carbón desprendido a CO₂ reabsorbiendo térmicamente los componentes orgánicos y los productos de la pirólisis dentro de una cámara de oxidación de dióxido de manganeso (MnO₂). Los residuos de carbón desprendido fluyen a través de la cámara con MnO₂ y cuantitativamente son convertidos a CO₂, el cual es barrido de la cámara de oxidación por una corriente de Helio, mezclada con Nitrógeno. Esta mezcla fluye a través de un catalizador de níquel calentado, donde se convierte cuantitativamente a metano. El metano se mide posteriormente utilizando un detector FID. Una vez que la cámara de medida alcanza la temperatura de 900 °C, se enfría a 600°C y el flujo de gas de arrastre se cambia por una mezcla de Helio/Oxígeno. Finalmente, se inicia una segunda rampa de temperatura de 800°C, la cual corresponde a la oxidación del carbón elemental.

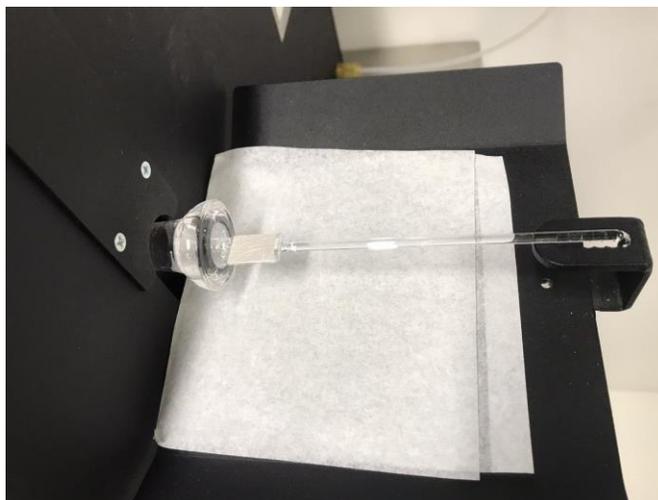


Figura 16. Entrada de la cámara del Analizador OCEC

Adicionalmente se calculó el carbono orgánico secundario mediante la siguiente ecuación (Castro et al. 1999), debido a que no se puede determinar de manera directa:

$$SOC = TOC - EC \times \left(\frac{OC}{EC}\right)_{min}$$

(Ec. 4.3.4)

Donde:

SOC corresponde al Carbón orgánico secundario

TOC es el carbón orgánico total

EC es el carbón elemental

$(OC/EC)_{min}$ es la relación mínima observada

4.4 Muestreo de depósito atmosférico húmedo

El muestreo del depósito atmosférico húmedo (lluvia) se realizó en los mismos sitios donde se llevó a cabo el muestreo de partículas: LAA (zona norte) y ICACC (zona sur) de manera semanal y durante el período de lluvias que fue de julio 2019 a octubre 2019.

Previo al muestreo, los recipientes de colecta fueron acondicionados, ya que se debe usar material inerte para no contaminar las muestras. Las botellas de un volumen de 500 mL y las cubetas de polietileno de alta densidad de un volumen de 6 L fueron lavadas y enjuagadas con agua desionizada. Posteriormente, se verificó su limpieza, midiendo que la conductividad del agua contenida fuera menor a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de acuerdo con lo establecido por la Organización Mundial Meteorológica (WMO, por sus siglas en inglés). El muestreo se realizó semanalmente siguiendo el protocolo que se presenta en la figura 17:

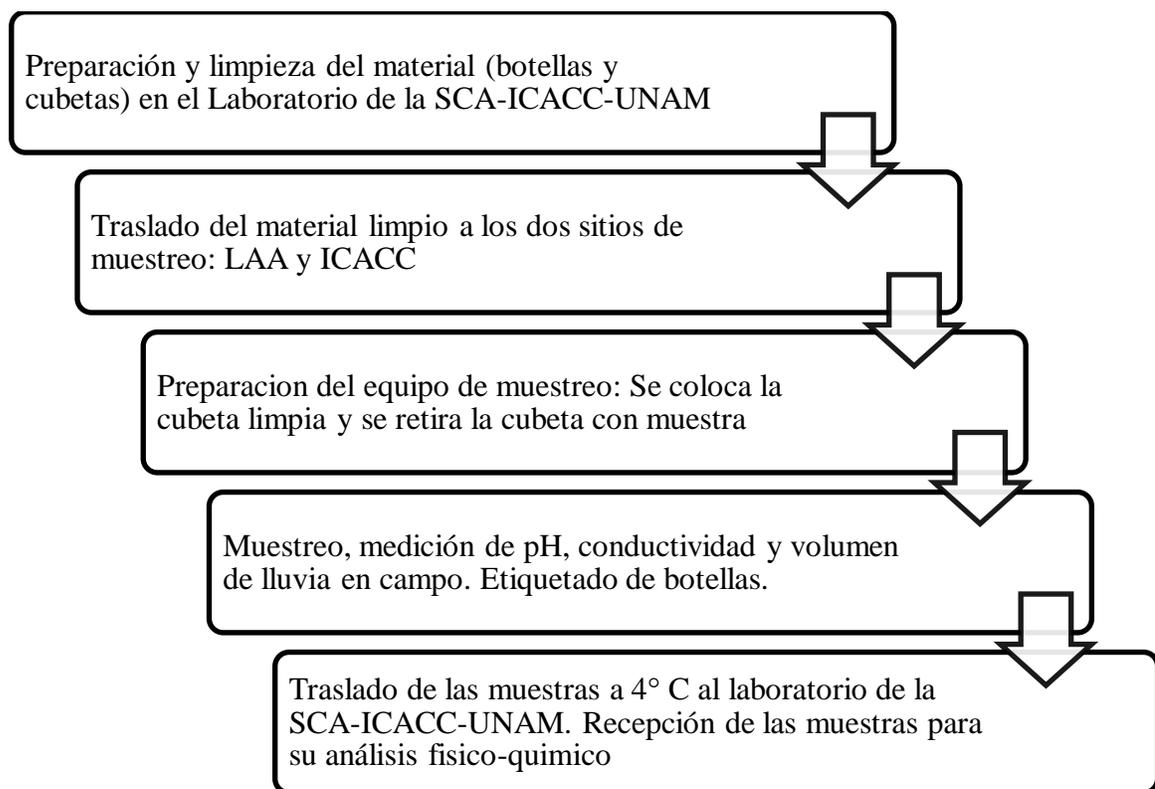


Figura 17. Protocolo de muestreo del depósito húmedo, de acuerdo a la WMO.

4.4.1 Equipo de muestreo del depósito atmosférico húmedo

Las muestras fueron colectadas mediante el sistema de muestreo del depósito atmosférico húmedo recomendado por el NADP, Aerochem Metrics, modelo 301, el cual está conformado por dos contenedores, en uno se colectó el depósito seco (partículas sedimentables) el cual quedó descubierto durante los períodos de ausencia de lluvia para la colecta de la muestra. Por otro lado, el segundo contenedor colectó el depósito húmedo (lluvia). El equipo tiene un sensor automático que detecta las gotas de lluvia, destapando el contenedor al momento que inicia el evento pluvial y vuelve a cubrirlo al momento de finalizar la lluvia (Figura 18).

Adicionalmente se realizó el muestreo y análisis de acuerdo al Programa de aseguramiento y control de calidad (QA/QC, por sus siglas en inglés), el cual define los objetivos del muestreo, obtención de datos fiables y un control de calidad para obtener la exactitud y precisión en la medición mediante la operación, mantenimiento, calibración de los equipos, validación de datos y cadena de custodia en la colección de muestras (WMO, 2004; NADP, 2014).



Figura 18. Sistema de muestreo del depósito atmosférico, marca Aerochem Metrics, Modelo 301.

4.5 Análisis fisicoquímico del depósito atmhúmedo.

Posterior a la recolección de muestras, las botellas fueron llevadas al laboratorio de la sección de Contaminación Ambiental del ICACC-UNAM para el análisis fisicoquímico, en el cual se determinó pH, conductividad y se realizó el análisis de iones por cromatografía

de iones basado en el Método EPA 300.1 En la figura 19 se describe el protocolo que se llevó a cabo desde la recepción de muestras:

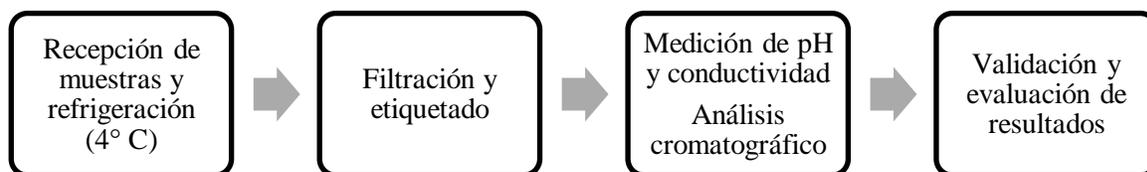


Figura 19. Protocolo para el análisis de muestras de depósito atmosférico húmedo

1) Determinación de pH (acidez y alcalinidad).

La medición de pH se realizó con dos equipos (Orion 960 y Metrohm 827) con una incertidumbre de ± 0.02 unidades de pH, estos instrumentos fueron previamente calibrados con tres soluciones buffer de pH 4, 7, 9 y 10 certificadas por NIST a temperatura de 25°C. La determinación de alcalinidad se realizó mediante el método de titulación de Gran; el cual permite determinar el punto de equivalencia de la valoración de un ácido débil con un ácido fuerte, considerando el volumen de dilución por el ácido agregado. Se expresa en concentración de bicarbonato ($\mu\text{Eq/L}$ de HCO_3^-)

2) Determinación de conductividad.

Para la determinación de conductividad (expresada en $\mu\text{s/cm}$) se utilizaron dos equipos (YSI 32 y Horiba 580) con un intervalo de medición 0.01 a 199.9 $\mu\text{s/cm}$ y una incertidumbre de $\pm 1\%$ $\mu\text{s/cm}$, los cuales fueron previamente calibrados con una disolución estándar de Cloruro de Potasio (KCl) trazable por NIST (de una conductividad de 23.8 $\mu\text{s/cm}$ a 25 ° C); todas las mediciones se realizaron a 25°C.

3) Determinación de iones.

La técnica analítica instrumental utilizada para la identificación y cuantificación de cationes y aniones para las muestras de depósito húmedo (lluvia) fue por el método de cromatografía de intercambio iónico (CI) basada en el Método EPA 300.1 para determinar los siguientes iones: fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), nitrito (NO_2^-), bromuro (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato

(PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), sodio (Na^+), amonio (NH_4^+), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}) y calcio (Ca^{2+}) (US EPA,1997).

La medición se realizó en equipos adaptados con detectores de conductividad y columnas de intercambio iónico (Metrohm 850, Metrohm 883, Waters 432, Perkin Elmer 250). Los equipos fueron previamente calibrados con disoluciones estándar certificadas por NIST en diferentes concentraciones, para el caso de aniones fue de 0.05 hasta 10 ppm y para cationes de 0.025 a 4 ppm, la elección de estas concentraciones es debido a que muestras anteriormente analizadas del depósito húmedo se encuentran en estos intervalos, posteriormente se realizó la curva de calibración. Las condiciones cromatografías que se emplearon fueron las siguientes:

- Fase móvil: para aniones: 6 mM $NaCO_3$ y para cationes 1 mM EDTA/1 mM HNO_3
- Empaque de la Columna: En aniones fue de alcohol polivinílico con grupos de amonio cuaternario, tamaño de partícula 4 μm y en cationes de silica gel con grupos carboxilo, tamaño de partícula 4 μm .

Se inyectó la muestra en un loop de 20 μL a un flujo de 0.7 mL/min, el análisis tiene una duración de 20 minutos. Cada analito fue identificado con base en su tiempo de retención y cuantificado mediante interpolación en una relación de estándar externo, obteniendo finalmente un cromatograma, donde cada pico indicó los iones presentes y el área de éstos correspondía a la concentración.

4) Validación de datos

Mediante un balance iónico se asegura que los análisis se realizaron de manera adecuada, el cual debe ser de 1 ± 0.05 y se calcula mediante la siguiente ecuación, las unidades empleadas son $\mu eq/L$

$$Concetración \left[\frac{\mu eq}{L} \right] = \frac{Concetración \left[\frac{mg}{L} \right]}{Peso Molecular \left[\frac{g}{mol} \right]} \times Valencia \left(\frac{\mu eq}{mol} \right) \times \frac{1[g]}{1000[mg]}$$

(Ec. 4.5.1)

Posteriormente, se realiza una relación entre la suma de las concentraciones de los aniones presentes y la sumatoria de los cationes, como se describe en la siguiente ecuación:

$$\text{Balance iónico} = \frac{\sum \text{Concetración Aniones } [\mu\text{eq/L}]}{\sum \text{Concetración Cationes } [\mu\text{eq/L}]}$$

(Ec. 4.5.2)

Por otra parte, se validan los datos de conductividad, comparando la teórica con la medición de la muestra, de acuerdo a la WMO la teórica debe ser menor que la medida por el conductímetro y el cálculo se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conductividad teórica} \left[\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right] = \sum \frac{\text{Conductividad equivalente} \left[\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right] \times \text{Concentración de ion } [\text{mol/L}]}{\text{Peso Molecular del ion} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

(Ec. 4.5.3)

Además, como parte del aseguramiento y control de calidad, la SCA-ICACC lleva acabo programas de intercomparación de análisis de laboratorio con muestras de lluvia artificial con la WMO de manera semestral y con el NADP-USGS, mensualmente.

Capítulo V: Resultados

5.1 Análisis Histórico

- **Dióxido de Azufre (SO₂)**

Para conocer la correlación entre los gases precursores de lluvia ácida, SO₂ y NO_x, se realizó un análisis histórico de estos gases con los iones sulfato y nitrato presentes en el depósito húmedo, respectivamente. Se utilizó como referencia las estación XAL, debido a que es la estación más cerca al sitio de muestreo de este estudio (LAA-C5) en el norte y la que cuenta con el historial de emisiones de SO₂ y NO_x desde el año 2014 y la suficiencia de datos.

En el inciso A) de la figura 20 podemos observar el comportamiento del SO₂ desde el año 2014 hasta el 2019, se puede observar que en el sitio de XAL, el cual se encuentra al norte de la ciudad, las concentraciones son mayores. En segundo lugar, en el gráfico del inciso B), correspondiente al ion sulfato, se encuentra en mayor concentración en el sitio sur correspondiente al ICACC. Por lo cual, se puede relacionar que en la zona norte se emite el contaminante primario (SO₂) y debido al transporte y las reacciones fotoquímicas, este contaminante se transforma llegando a la zona sur como sulfato.

En la ciudad de México, entre las estrategias de mitigación que se han implementado, se encuentra el uso de combustibles con un bajo contenido de azufre, sin embargo, a partir del año 2018 se observa un aumento en la concentración del ión sulfato, lo que sugiere una contaminación regional, ya que fuentes externas, como el corredor industrial Tula-Vito-Apasco pueden contribuir a este aumento (Vega, E. *et al.* 2021; SEDEMA, 2017).

Además, se ha observado en estudios de Europa que la reducción de SO₂, conduce a una disminución de sulfato, dejando al NO_x y NH₃ reaccionar, con lo cual se forma nitrato de amonio (NH₄NO₃), sin embargo, esta reacción puede estar controlada por la presencia de ácido nítrico y amoníaco, lo cual también influiría en el pH tanto de partículas como del depósito húmedo (Clappier, 2021).

Es importante mencionar que en 2017 debido al sismo ocurrido algunas instalaciones donde se encontraban estaciones de monitoreo sufrieron grandes daños, algunas dejaron de operar, por lo cual no se pudieron recabar los datos suficientes, lo cual probablemente influyó a una

disminución de las concentraciones. Además la Red Meteorológica y Radiación Solar reportó condiciones favorables a la inestabilidad atmosférica por la presencia de lluvias y altas velocidades de viento que contribuyeron al lavado de la atmósfera y dispersión de contaminantes (SEDEMA, 2017).

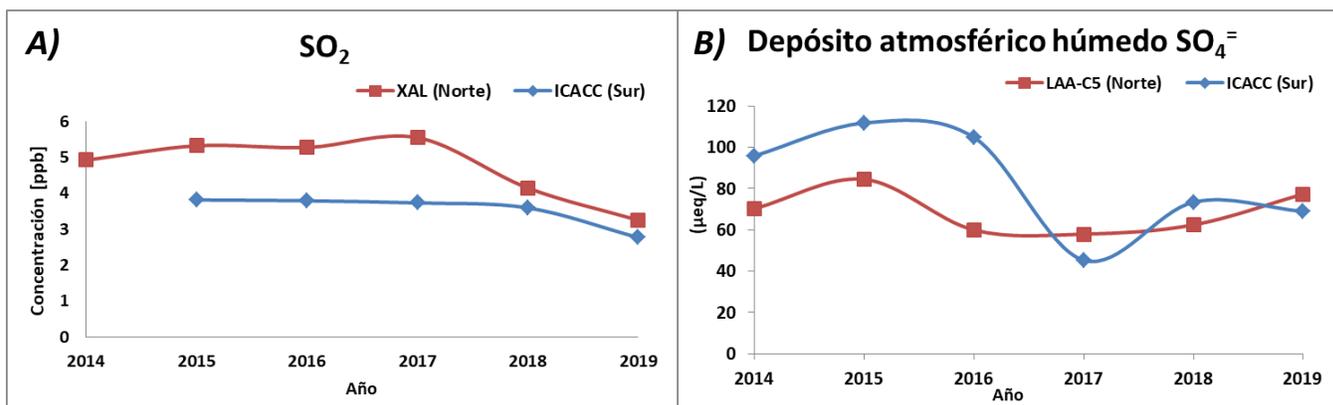


Figura 20. Análisis histórico A) Concentración de SO₂ B) Concentración de ion SO₄⁼ en depósito húmedo del 2014 al 2019

- **Óxidos de Nitrógeno (NOx)**

De manera similar para los óxidos de nitrógeno, conformados por NO₂ y NO, se encuentra la misma relación que el SO₂, el contaminante primario (NOx) se emite en la zona norte (XAL) y llega a la zona sur como ion nitrato (NO₃⁻) como se observa en la figura 21. Los NOx se emiten principalmente por la flota vehicular. Además, en la zona norte hay mayor emisión de NOx de acuerdo a lo reportado por SEDEMA 2018, los NOx son generados principalmente por fuentes móviles pero esta zona también se suman emisiones de actividades industriales y en conjunto con fuentes de área, aumenta la concentración emitida de NOx. Como se mencionó anteriormente, en 2017 debido al sismo ocurrido algunas instalaciones dejaron de operar, por lo cual no se pudieron recabar los datos suficientes, influyendo en la disminución de las concentraciones en depósito húmedo. Igualmente en este año se presentaron condiciones favorables a la inestabilidad atmosférica por la presencia de lluvias y altas velocidades de viento que contribuyeron al lavado de la atmósfera y dispersión de contaminantes (SEDEMA, 2017).

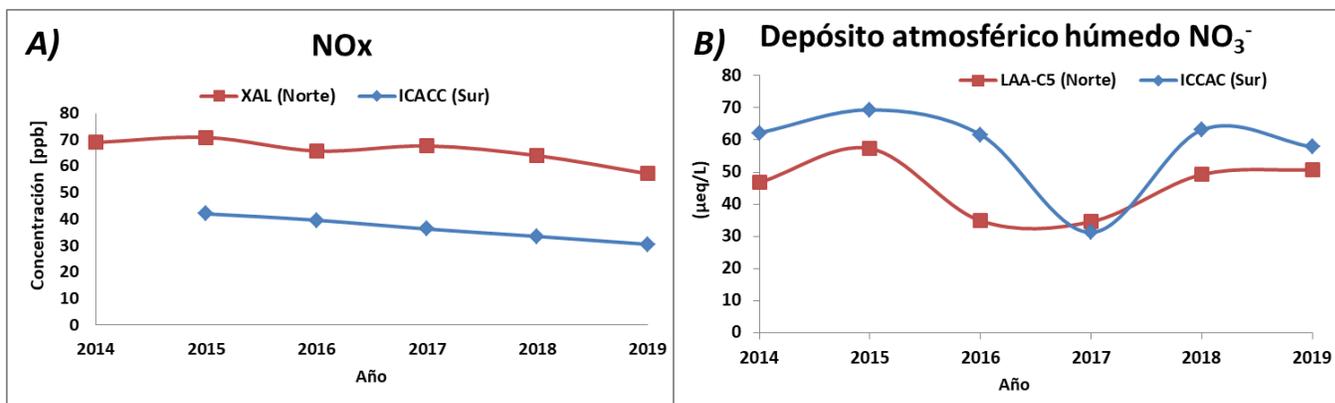


Figura 21. Análisis histórico A) Concentración de NOx B) Concentración de ion NO₃⁻ en depósito húmedo del 2014 al 2019

- **Concentración de PM_{2.5}**

En cuanto al análisis histórico de la fracción fina correspondiente a PM_{2.5} desde el año 2014 ha excedido el promedio anual del límite máximo permisible regulado por la NOM-025-SSA1-2014 correspondiente a 12 µg/m³ como se observa en la figura 22, esto se debe a que la Norma ha implementado límites más estrictos. Además, la zona norte presenta concentraciones más altas que la zona sur, debido a que pertenece a una zona industrial, sin embargo, el arrastre de estas partículas se dirige hacia el sur. El conocer las concentraciones de las partículas es sustancial, sin embargo, comprender la composición química juega un papel importante para identificar el origen de las partículas.

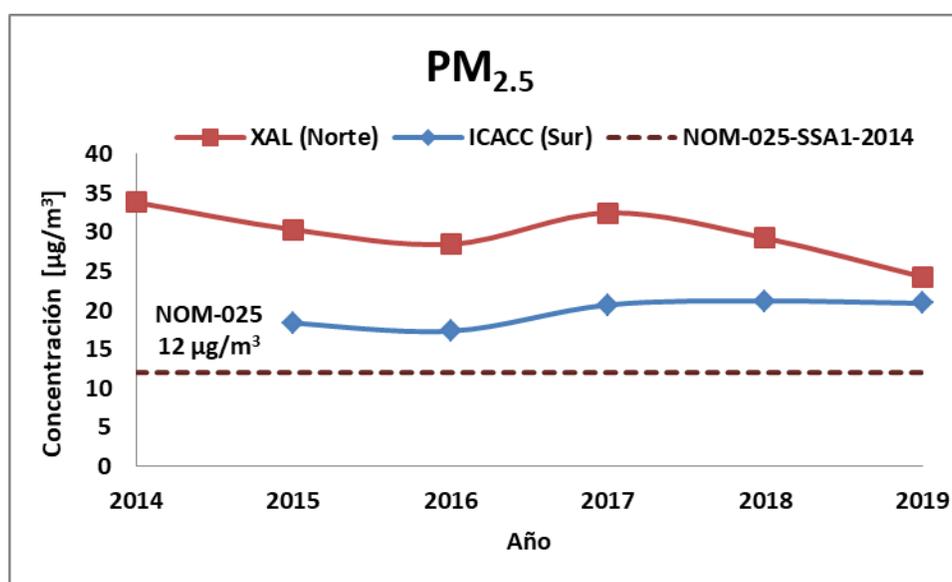


Figura 22. Análisis histórico de concentración de PM_{2.5} del 2014 al 2019

5.2 Análisis de concentraciones SO₂ y NO_x durante el período de muestreo

Se realizaron series de tiempo de los gases precursores (SO₂ y NO_x) correspondientes a los días de muestreo de este estudio. Estos datos fueron obtenidos de SIMAT, sin embargo, algunos promedios no cumplieron con el 75% de los valores válidos establecidos en el Protocolo de Manejo de Datos de Calidad del Aire (SINAICA, 2014), en otros casos, las estaciones se encontraban en mantenimiento por lo cual no hubo reporte de concentraciones en esos días, es por ello que las series de tiempo presentan datos incompletos.

En primer lugar, en la figura 23 para el SO₂ se muestran comportamientos distintos en ambas zonas, lo cual sugiere que las emisiones de SO₂ provienen de fuentes distintas. Las concentraciones de la zona norte pueden deberse a una contaminación regional proveniente del corredor Tula-Vita-Asasco, donde se encuentra la central termoeléctrica que emite grandes concentraciones de este contaminante, se ha señalado en estudios anteriores que masas de aire con altas concentraciones de SO₂ entran desde el NNE del estado de México provenientes de Tula a lo que se puede atribuir los altos picos del mes de octubre, probablemente asociados a una alta emisión de este contaminante por la refinería y central termoeléctrica.

De acuerdo a lo reportado por SEMARNAT e INECC (2020) las plumas de viento de las estaciones de Tula-Tepeji en 2019 mostraron el Sureste como dirección predominante durante este año. Además que en números estudios se ha citado la contribución de altas concentraciones de SO₂, NO_x y PM_{2.5} de este complejo a la CDMX (Almanza, VH., *et al.* 2012; Almanza, VH., *et al.* 2014; García-Escalante, J. S. *et al.* 2014)

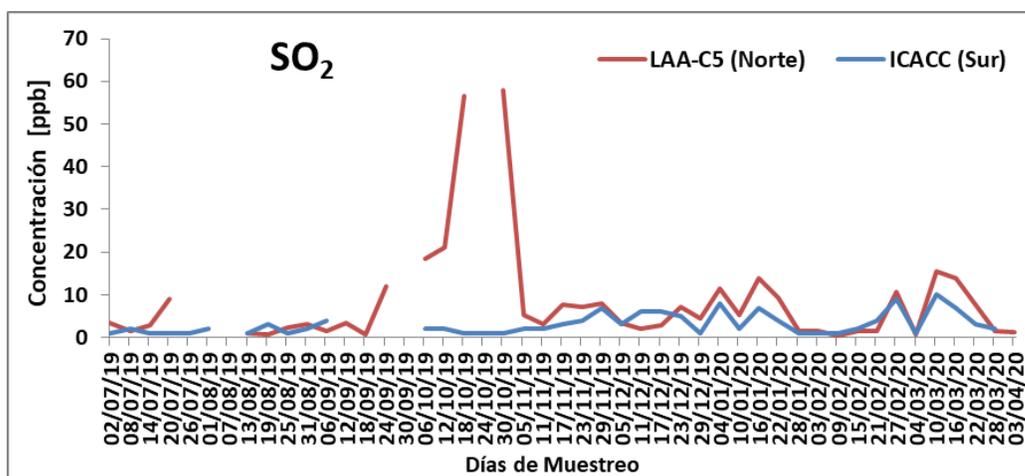


Figura 23. Concentraciones de SO₂ en ambos sitios: LAA y ICACC durante los días de muestreo

En la figura 24 se observa que durante los días de muestreo el NOx de la zona norte se presentan mayores concentraciones, esto puede deberse a que por ser una zona que colinda con cruces viales como carreteras y avenidas, la principal fuente son las emisiones de vehículos automotores que circulan por éstas vías como se ha mencionado en estudios anteriores (Vega *et al.* 2011).

Otro elemento que influye en las concentraciones de NOx en la zona norte, es la industria, SEDEMA (2017) reportó que la delegación de Azcapotzalco y Cuauhtémoc emiten altas cantidades NOx por actividades industriales, por otra parte, en la delegación Gustavo A. Madero corresponde a la fabricación de fibras de vidrio.

En ambas zonas se comporta de manera similar por lo cual provienen de una misma fuente que son los vehículos motores, añadiendo que en 2016 e reportó que el 86% del transporte contribuye a estas emisiones (SEDEMA, 2017).

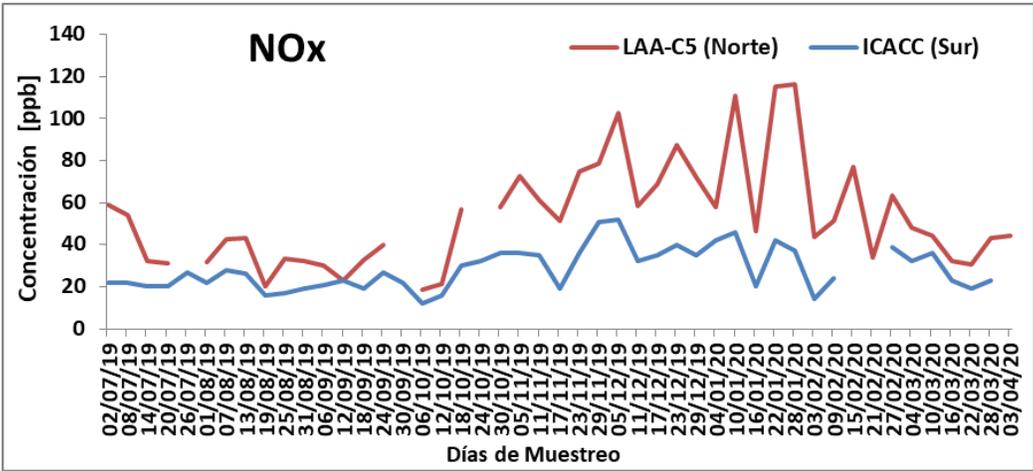


Figura 24. Concentraciones de NOx en ambos sitios: LAA y ICACC durante los días de muestreo

5.3 Concentración y Composición Química de las PM_{2.5}

Para este estudio se realizaron las series de tiempo de la concentración de las PM_{2.5} para ambos sitios de muestreo. Se obtuvieron 44 muestras en total para ambos sitios LAA (norte) y ICACC (sur). Como se muestra en la figura 25, las concentraciones se elevaron durante la temporada seca-fría. Cabe destacar que en un estudio realizado anteriormente se obtuvieron concentraciones similares en esta temporada debido a las fiestas decembrinas que se caracterizan por la quema de fuegos pirotécnicos y el alto tráfico vehicular (Retama *et al.* 2019). Sin embargo, SEDEMA reportó en el informe anual de calidad del aire 2018 altas concentraciones para PM_{2.5}, excediendo el límite máximo permisible en repetidas ocasiones (SEDEMA, 2018).

Adicionalmente, se comparó con los límites máximos permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), teniendo valores más estrictos que las normas oficiales mexicanas, debido a los estudios que han relacionado las enfermedades cardiovasculares con las altas concentraciones de partículas (<10µm), igualmente, la OMS mencionó que tanto la exposición a altas como bajas concentraciones tienen efectos negativos en la salud humana, resaltando que el aspecto clave es conocer las características físico-químicas de las partículas, por lo cual estableció el valor más bajo posible (LMP = 25 µg/m³) en un promedio de 24 horas (WHO, 2021). Se puede observar que las concentraciones más altas se encuentran en la zona norte (LAA), siendo 9 días los que sobrepasaron los límites de la OMS.

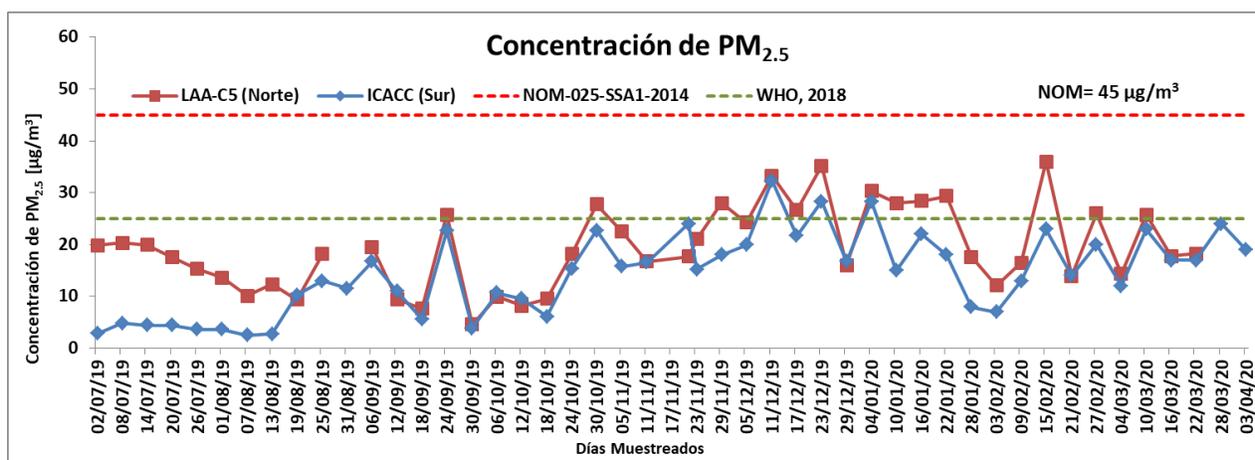


Figura 25. Concentración de PM_{2.5} durante el período de muestreo (julio 2019 a abril 2020)

En comparación, se obtuvieron las concentraciones de PM_{2.5} más bajas durante la época de lluvias (julio-octubre) con un promedio de $15 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en LAA y de $9 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para ICAYCC, debido al proceso de lavado de la atmósfera. En cambio, en la temporada seca-fría (octubre-febrero) se observa un aumento de las concentraciones diarias, esto se debe posiblemente a las inversiones térmicas por bajas temperaturas (Retama *et al.* 2019), obteniendo un promedio de $28 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en LAA y de $19 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para ICAYCC, observando una alta variación de concentraciones durante esta temporada en la zona norte a diferencia de la zona sur, como se observa en la tabla 4:

Tabla 4. Promedios de 24h de las concentraciones de los sitios LAA e ICACC en ambas temporadas

Temporada	Sitio	Promedio	Mínimo	Máximo	Variación
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
Lluvias	LAA	15	5	28	6
	ICACC	9	3	23	6
Seca-Fría	LAA	24	12	36	7
	ICACC	19	6	32	6

Además, la concentración promedio total de los días de muestreo de PM_{2.5} para el sitio de LAA fue de $19 \pm 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de $14 \pm 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para ICACC con alta variabilidad durante el período de muestreo, observándolo en la figura 26. Estos valores son más bajos que los reportados anteriormente en otros estudios para la Ciudad de México (Vega *et al.* 2004, SEDEMA 2020).

Las altas concentraciones que se presentan en la zona norte se deben a su cercanía con el corredor Tula-Vita-Apasco, donde se encuentra la refinería Miguel Hidalgo y la termoeléctrica Francisco Pérez Ríos, siendo uno de los complejos más grandes. El sitio es clasificado como una zona crítica por la NOM-085-SEMARNAT-2011, ya que por sus condiciones topográficas y meteorológicas se dificulte la dispersión o se registren altas concentraciones de contaminantes a la atmósfera. De acuerdo a lo reportado por Vega E. (2021) la dirección del viento se presenta del norte a sur, arrastrando los contaminantes de este corredor a la CDMX, además la zona norte de la CDMX es considerada una zona industrial por el gran número de empresas e industrias que se ubican en esta área, lo cual

contribuye a las altas concentraciones de $PM_{2.5}$ y otros contaminantes criterio (SEDEMA, 2018).

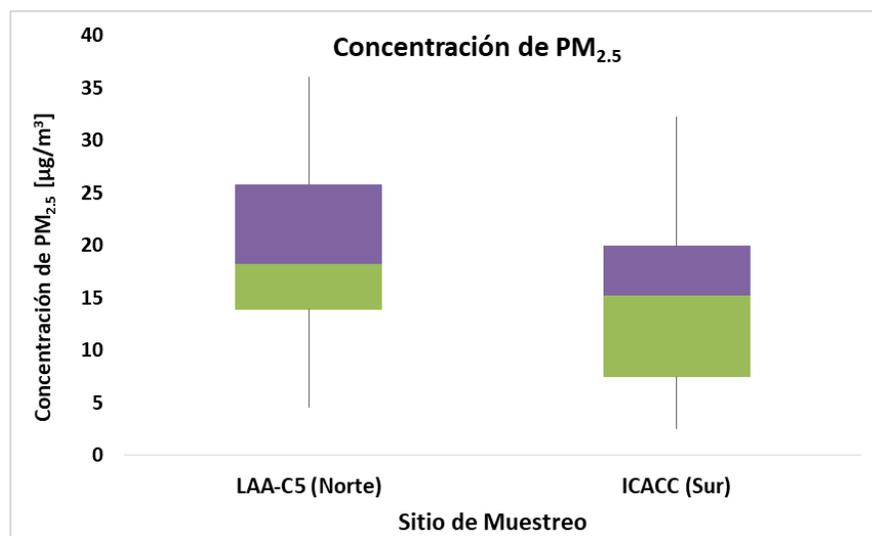


Figura 26. Diagrama de caja y bigotes para las concentraciones de $PM_{2.5}$ en ambos sitios (LAA y ICACC)

- **pH en muestras de $PM_{2.5}$**

La importancia del pH en el aerosol reside en los procesos químicos y físicos, tales como la activación de halógenos, oxidación de compuestos orgánicos y volátiles, oxidación de S y formación de ozono (Hennigan *et al.* 2015). Por otra parte, la acidez de las partículas participa en la solubilidad y concentración de elementos traza en forma tóxica, como metales pesados y de transición, los cuales pueden afectar la salud humana (Pye *et al.* 2020.)

De acuerdo con lo anterior, en la figura 27 se muestran los valores del pH en $PM_{2.5}$ durante el periodo de muestreo, en donde se observan valores similares para ambos sitios, la mayoría de los valores son < 5.6 , lo que corresponde a un valor de pH ácido.

De 44 muestras, solo en 11 se observa un comportamiento distinto entre los dos sitios, esto puede deberse a algún evento como mayor emisión de gases ácidos (SO_2 y NO_x) en los días con los valores de pH más bajos, por lo cual se comparó con las concentraciones de las figuras 23 y 24, para el sitio LAA los días 19/08/2019, 25/08/2019, 21/02/2020 y 04/03/2020 coinciden con altas emisiones de NO_x , en cambio, para el 17 y 23 diciembre del 2019 hubo altas emisiones de SO_2 , especialmente para la fecha del 27/02/2020 hubo

altas concentraciones de ambos gases. Por otro lado, en ICACC en los días 28/01/2020, 03/02/2020 y 28/03/2020 se presentaron altas concentraciones de NO_x, mientras que para el 16 y 22 de marzo del 2020 se observaron concentraciones altas de SO₂, sugiriendo que estos días con pH más ácidos se relacionaron con los aerosoles secundarios de estos gases.

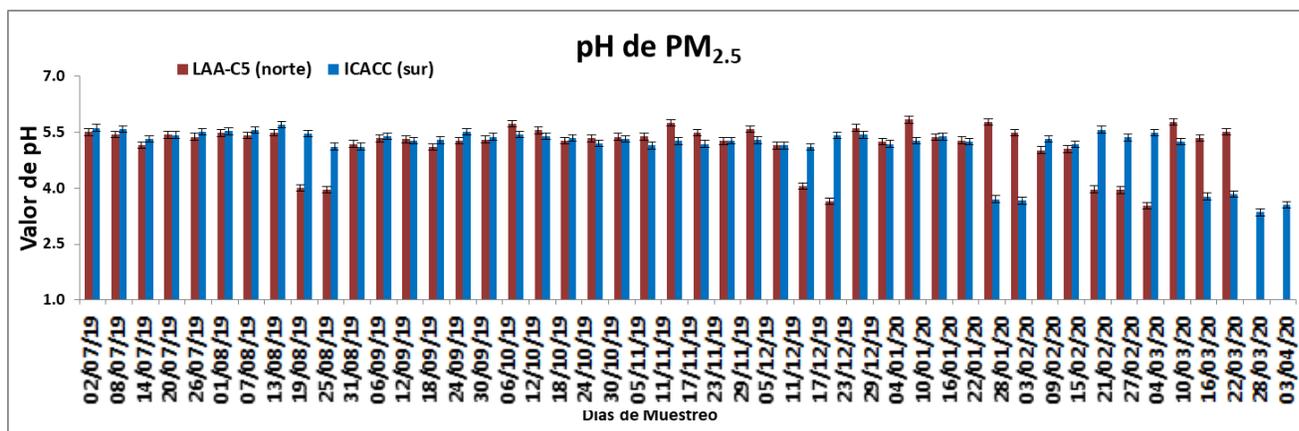


Figura 27. Valores de pH de las partículas en ambos sitios: LAA y ICACC por cada día de muestreo

En la figura 28 se puede observar que hay un comportamiento diferente del pH en cada uno de los sitios muestreados. En la zona sur (ICACC) se mantuvo un pH constante durante el período de lluvias, sin embargo, en la temporada de seca-fría se determinaron valores de pH bajos, esto puede deberse a que aumentó la concentración de iones sulfato y nitrato en las partículas por la relación directa del aumento de las concentraciones de sus gases precursores (SO₂ y NO_x), además que en la temporada seca-fría no hubo proceso de lavado en la atmósfera, lo cual también aumentó la concentración de iones y con esto provocó mayor acidez en las partículas. De acuerdo con los informes de calidad de aire en donde se reporta que este aumento de concentraciones se debe a inversiones térmicas que se presentan durante la temporada seca-fría. (SEDEMA, 2020)

Los pH más bajos en ambos sitios que oscila de 3.5 a 4.5 pueden asociarse a una alta concentración de ion sulfato y nitrato y una baja concentración de ion amonio, específicamente en estos días la neutralización de los dos primeros iones no se logró por la baja concentración del NH₄⁺, en el caso de la temporada seca-fría, también influyó la ausencia de eventos de lluvia, por lo cual más adelante se realizó el cálculo de neutralización de los iones mencionados anteriormente con el fin de conocer la disponibilidad del NH₄⁺ para neutralizar los iones sulfato y nitrato (Vega E. *et al.* 2021)

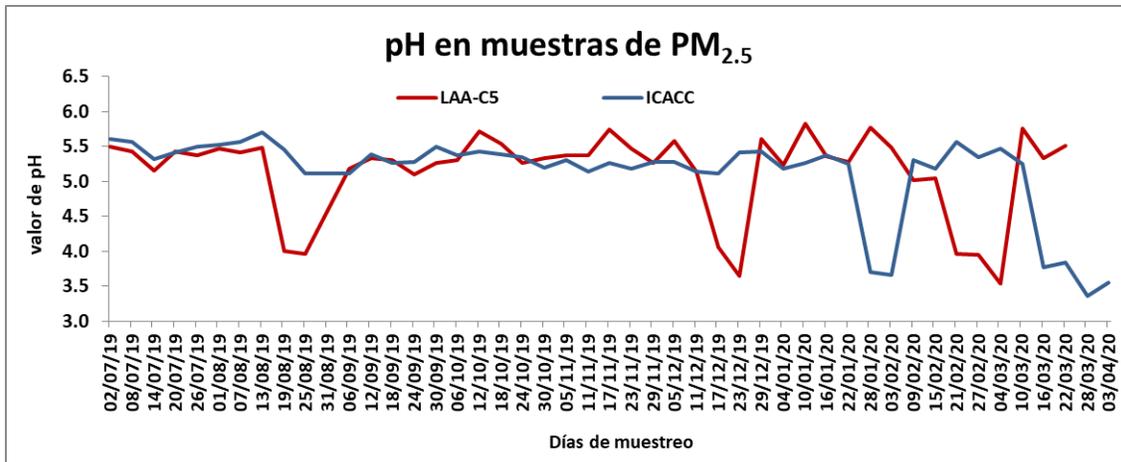


Figura 28. Serie de tiempo de los valores de pH en muestras de PM_{2.5}

De las muestras obtenidas en la zona norte, el 86% de ellas corresponde a muestras con un pH ácido. El en caso de la zona sur, fue de 96%, como se observa en la figura 29, esto puede deberse al aumento de ion sulfato y nitrato que contribuyen con la acidificación de las partículas (Pye *et al.* 2020), debido a que la zona norte corresponde a un área industrial, además de encontrarse cerca del corredor Tula-Vito-Apasco de donde pueden provenir los gases precursores (SO₂ y NO_x) transformándose y transportándose a la zona sur en sus correspondientes iones (Vega, E. *et al.* 2021). SEDEMA (2020) ha reportado en años anteriores altas concentraciones de amonio y calcio en la zona noroeste, los cuales neutralizan los iones sulfato y nitrato, estos dos últimos contribuyen a la acidificación de las partículas, por esto, pueden encontrarse partículas con menor acidez en la zona norte.

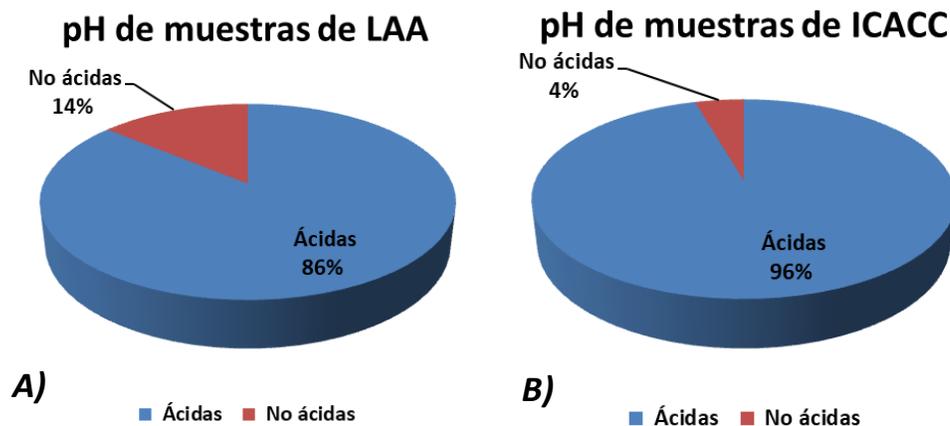


Figura 29. Porcentaje de muestras ácidas en A) LAA y B) ICACC en PM_{2.5}

- **Elementos Traza**

Mediante el análisis por XRF se determinaron las concentraciones de 20 elementos (Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb y Hg) que conforman la fracción elemental de las PM_{2.5}. En la figura 30 se puede observar que los elementos presentes mayoritariamente son: Na, Al, Si, S, K, Ca, Fe, Zn, presentándose en concentraciones más altas en la zona norte.

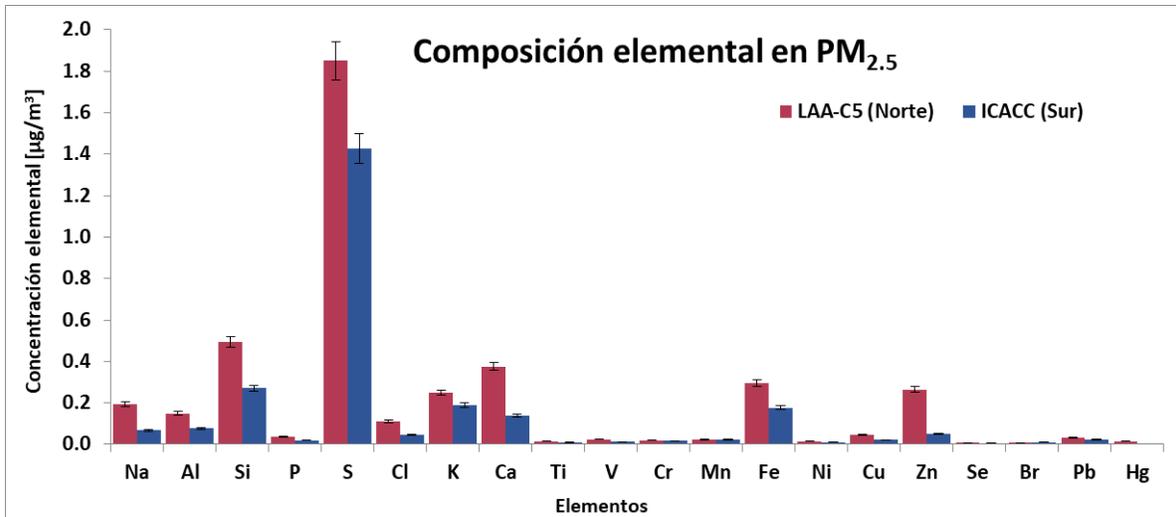


Figura 30. Promedios de las concentraciones elementales de PM_{2.5}

Como se observa en la Tabla 5, el elemento más abundante corresponde al S, lo cual es similar a un estudio realizado por Johnson *et al.* (2006) en la ZMVM. El S puede conducir a la bioacumulación, contribuyendo a la metilación del mercurio, ingresando fácilmente a la cadena alimenticia (Greaver, T. L. *et al.* 2012). Aunado a lo anterior, es importante mencionar que se presentaron concentraciones de Hg únicamente un día (17/12/2019) en el sitio LAA.

En cuanto a los elementos Al, Si, Ca, Fe, Cl, K y Na corresponden a material geológico siendo una fuente natural, teniendo concentraciones más elevadas en el norte, debido a que es una zona deforestada, por lo cual hay más resuspensión de polvo y material geológico. Sin embargo, el Zn se puede atribuir a una fuente antropogénica. (Chow *et al.* 2017; Vega E. *et al.*, 2009).

Las concentraciones más altas de Pb y Zn se observan en la zona norte donde se desarrollan actividades industriales, igualmente reportado en un estudio anterior (Vega E. *et al.*, 2009), concluyendo que el tráfico vehicular local no es una fuente importante de estos elementos. Asimismo, la concentración de Pb fue menor que en 2015 (0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y 2016 (0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), de acuerdo con lo reportado por Hernández (2020), igualmente este elemento se ha encontrado asociado en las emisiones de quema de biomasa (Atanacio y Cohen, 2016).

Tabla 5. Estadística Descriptiva de la composición elemental de $\text{PM}_{2.5}$

ELEMENTO	MIN [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		MAX [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		PROMEDIO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Variación	
	LAA	ICACC	LAA	ICACC	LAA	ICACC	LAA	ICACC
Na	0.07	0.00	0.43	0.35	0.19	0.07	0.09	0.08
Al	0.01	0.00	0.51	0.38	0.15	0.08	0.10	0.08
Si	0.16	0.01	1.09	0.96	0.49	0.27	0.22	0.19
P	0.01	0.00	0.09	0.16	0.04	0.02	0.02	0.02
S	0.25	0.06	4.55	7.80	1.85	1.43	1.05	1.32
Cl	0.00	0.00	1.14	0.15	0.11	0.04	0.18	0.05
K	0.06	0.04	0.54	0.47	0.25	0.19	0.12	0.12
Ca	0.07	0.00	1.17	0.38	0.38	0.14	0.23	0.10
Ti	0.00	0.00	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
V	0.00	0.00	0.14	0.09	0.02	0.01	0.03	0.02
Cr	0.00	0.00	0.13	0.07	0.02	0.02	0.02	0.01
Mn	0.00	0.00	0.05	0.12	0.02	0.02	0.01	0.02
Fe	0.08	0.00	0.54	0.46	0.29	0.18	0.11	0.10
Ni	0.00	0.00	0.07	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01
Cu	0.01	0.00	0.12	0.06	0.05	0.02	0.03	0.01
Zn	0.04	0.00	1.08	0.16	0.26	0.05	0.18	0.03
Se	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Br	0.00	0.00	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Pb	0.00	0.00	0.21	0.15	0.03	0.02	0.04	0.03
Hg	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00

En ICACC (sur), el elemento que presentó máximas concentraciones fue el S como se observa en tabla, dicho elemento puede provenir de vehículos a diésel (Calvo *et al.* 2013). Sin embargo, específicamente para el mes de septiembre en la zona sur se elevaron las concentraciones de S, lo cual puede estar asociado a que el volcán Popocatepetl tuvo continuas exhalaciones y explosiones menores, por lo que se activó el semáforo amarillo en

fase 2 en septiembre de 2019, siendo este mes el de mayor número de exhalaciones (CENAPRED, 2019).

El día 24/09/2019 se obtuvieron las concentraciones máximas de los siguientes elementos $S > Fe > Na > P > Zn > Pb > Mn > V > Cr > Ni > Cu$ que de acuerdo al estudio realizado por Shruti, V. C. *et al.* (2018) reportó la presencia de estos mismos elementos en muestras de ceniza del volcán Popocatepetl.

La problemática de las altas concentraciones de metales reside en su biodisponibilidad y en la acidificación de ecosistemas terrestres y acuáticos o sistemas inertes como lo son los inmuebles patrimoniales (Pye *et al.* 2020)

– Factor de Enriquecimiento (FE)

El factor de enriquecimiento (FE), se ha utilizado en otros estudios para determinar si los elementos presentes en las partículas son de origen geológico o antropogénico (Hernández 2020). Los valores de $FE < 10$ se consideran de origen geológico, y los $FE > 10$ provienen de fuentes distintas. Lawson y Wichester (1979) emplearon la siguiente ecuación para determinar el Factor de Enriquecimiento:

$$FE = \frac{[X_i/Si]_{PM2.5}}{[X_i/Si]_{Corteza}}$$

(Ec. 5.2)

Donde:

FE corresponde al Factor de Enriquecimiento de la corteza terrestre.

$[X_i/Si]_{PM2.5}$ es la relación de concentración del elemento i a la del Si en las partículas menores a $2.5\mu m$ promedio.

$[X_i/Si]_{corteza}$ es la relación de concentración del elemento i a la del Si e la corteza terrestre promedio.

En la figura 31, se puede observar que para ambos sitios los elementos P, S, Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb y Hg; tienen valores mayores que 10, lo que sugiere que pueden

provenir de fuentes no geológicas. También se puede observar que los elementos Al, Ca, Ti, Fe para ambos sitios presentan valores menores que 10, por lo que se concluye que son elementos provenientes de la corteza terrestre en ambos sitios, ya que Al y Si corresponden a minerales asociados a aluminosilicatos en conjunto con Ti, Fe y Ca (Calvo *et al.* 2003).

Particularmente, para el Norte (LAA) los elementos Na, K se encuentra por debajo del valor de 10, lo que indica que su origen es geológico, ya que el K insoluble, generalmente se encuentra presente en minerales de aluminosilicatos. Además Na y K en conjunto con Cl-, corresponde a sales que se han encontrado proveniente de lagos secos, en el caso de la CDMX, se encuentra el ex-lago de Texcoco cercano a la zona norte (McMurry, P. H., *et al.* 2004, Vega E. *et al.* 2011). Sin embargo, en el Sur (ICACC) estos dos elementos se encuentran mayor que 10 lo que sugiere que es una fuente no geológica, por estudios anteriores, han sugerido que el K y K⁺ se emiten a la atmósfera por la quema de carbón, mientras que el Na proviene de la cocción de alimentos, esto puede concordar con la ubicación del sitio ya que es una zona residencial (Yu J. *et al.* 2018).

En el caso del fósforo que proviene de origen antropogénico, en la industria se utiliza “fósforo blanco” para producir ácido fosfórico el cual se utiliza en abonos, aditivos para alimentos y productos de limpieza (ATSDR, 1997). De acuerdo a lo reportado por SEDEMA (2018) el fósforo se emite por resuspensión de polvos en vialidades y actividades de construcción.

Además se ha encontrado que compuestos derivados del cloro provienen de la quema de desechos municipales, de la combustión de plásticos y metales que forman cloruros volátiles (Delgado, M. 2002).

De acuerdo con otros estudios (Vega *et al.* 2009), se le puede atribuir la emisión de S, V, Ni a la fuente antropogénica de la quema de combustibles fósiles, principalmente el uso de combustóleo. En un estudio realizado en Francia (Leblond *et al.* 2020) se informó que en la parte noroeste presenta grandes concentraciones de Ni y V originadas por la industria petroquímica, por lo que en este estudio la presencia de estos elementos se puede atribuir a la contaminación proveniente del complejo Tula-Vito-Apasco donde se encuentra una unidad petroquímica, dando lugar a una contaminación regional (Vega *et al.*, 2021). El V se

puede emplear como ferrovanadio que sirve como aditivo en aceros (Barrera Cifuentes, A. & Rojas Pérez, A. 2009).

En la atmosfera, el cromo puede encontrarse en sus valencias III y VI los cuales se usan en cromado, colorantes y pigmentos de los textiles, curtido de cuero y preservación de madera (ATSDR, 2012). También en la fabricación de cemento. Recubrimiento de cobre, cromados galvánicos (Barrera Cifuentes, A. & Rojas Pérez, A. 2009).

El Mn proviene de emisiones de centrales eléctricas de carbón y también de actividades mineras (McMurry *et al.* 2004) en México se pueden encontrar tres carboeléctricas localizadas en Petacalco, Guerrero y Piedras Negras, Coahuila (Sosa Echeverría, R. *et al.* 2017). En conjunto con el Fe se utiliza en la producción de acero, por otra parte, los electrolíticos del dióxido de manganeso se usan en baterías, catalizadores y fungicidas. (Barrera Cifuentes, A. & Rojas Pérez, A. 2009).

El Zn proviene de los neumáticos del coche y se emite al momento de frenar (Lin *et al.*, 2005), también se ha encontrado en las emisiones de incendios forestales (Leblond *et al.* 2020). Además, en el Estado de México se encuentran superficies agrícolas al noroeste, siendo el Cu y Zn elementos trazadores en el uso de productos agrícolas, ya que se emplea el sulfato de cobre como fungicida y el fosforo de zinc como insecticida, respectivamente (Leblond *et al.* 2020). También se han reportado emisiones de Cu por la industria metálica (SEDEMA, 2018)

El polvo de selenio se puede encontrar en la atmósfera al quemar carbón y petróleo, además parte del selenio que se procesa es utilizado en la industria electrónica y de vidrio, componente de fungicidas y pesticidas, pigmentos en plásticos, pinturas y esmaltes (ATSDR, 2003). Además de volatilizarse a altas temperaturas durante la combustión de combustibles fósiles, posteriormente se condensan y se depositan sobre la superficie de partículas (Delgado, M. 2002)

El Br en conjunto con el K son marcadores de la combustión de biomasa, también puede proceder de los motores de vehículos (Calvo A., *et al.* 2013)

De acuerdo a lo reportado por SEDEMA (2018) el Pb es el metal que más se emite, proveniente de la industria metálica. También puede utilizarse en baterías de plomo,

pigmentos, cerámica, soldadura (Barrera Cifuentes, A. & Rojas Pérez, A. 2009). Además de ser un elemento trazador de la incineración a cielo abierto (Lucarelli *et al.*, 2019).

El Hg se presentó específicamente en una sola muestra, este elemento proviene principalmente de la producción de energía a partir de combustibles fósiles, principalmente carbón, como lo son las centrales carboeléctricas, como se mencionó anteriormente en el país existen 3 (Calvo A. *et al.*, 2013; Sosa Echeverría, R. *et al.* 2017)

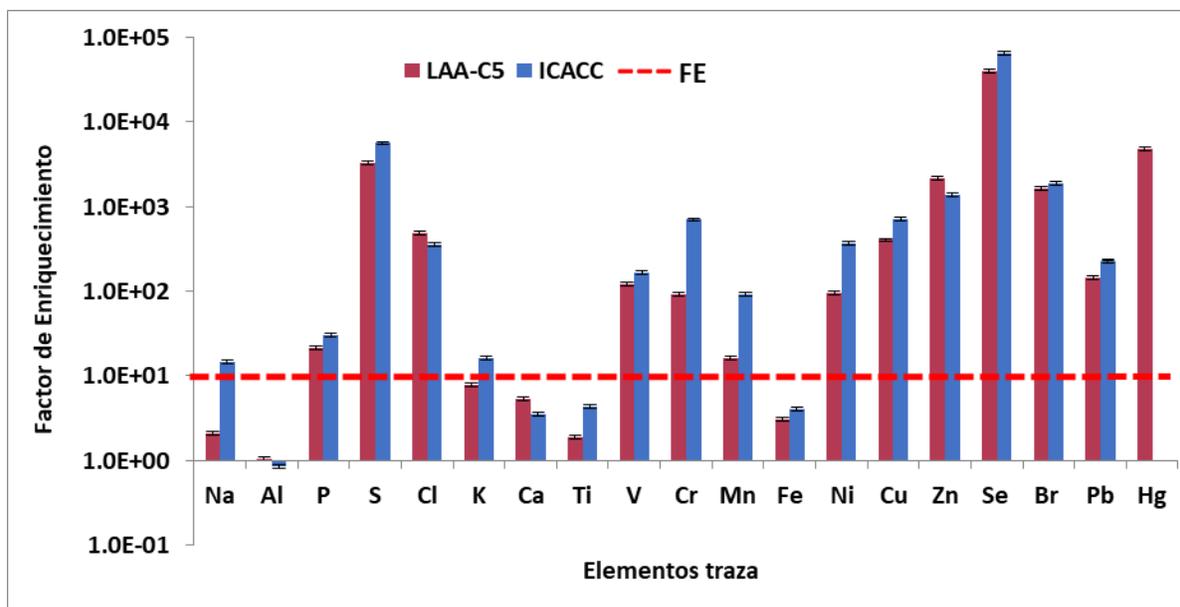


Figura 31. Factor de Enriquecimiento de elementos traza

- Composición Iónica de PM_{2.5}
- Cationes

La composición iónica es otra de las fracciones importantes de las partículas. En la figura 32, podemos observar que el catión más abundante fue el NH₄⁺ en ambos sitios, el cual puede provenir del amoníaco emitido a la atmósfera por rellenos sanitarios, el ganado, que se ubican principalmente en la zona norte de la CDMX, y también las emisiones vehiculares y el uso de fertilizantes en la agricultura que contribuyen a las emisiones del NH₃ (Chow *et al.* 2017).

En la zona norte (LAA) el K⁺ presentó una gran concentración, como se ha mencionado en un estudio previo por Chow *et al.* (2017) esto puede deberse a la quema de biomasa, ya que

este elemento es un trazador correspondiente a esa fuente, anteriormente se mencionó que también está relacionado con la combustión de carbón (Yu J. *et al* 2018).

Además se observa la presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} mayoritariamente en la zona norte, la presencia de estos cationes en partículas favorece la adsorción del SO_2 debajo del nivel de la nube (Keresztesi, Á., *et al.* 2019).

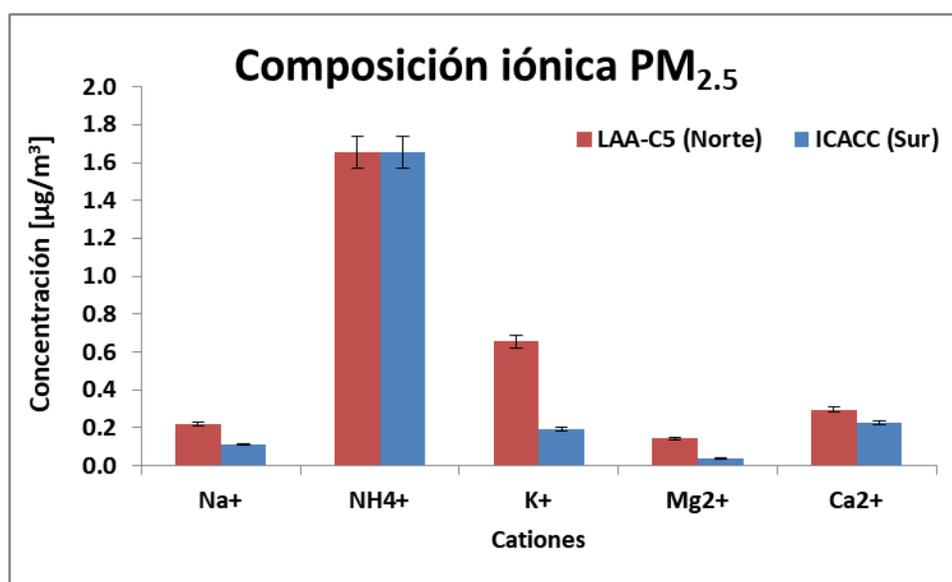


Figura 32. Composición iónica de las $\text{PM}_{2.5}$: Cationes

La Figura 33 muestra las series de tiempo de días de muestreo con las concentraciones de los cationes en el A) norte y B) sur de la ciudad. En ambos sitios no se presentaron tendencias similares entre los cationes, a lo que se le puede atribuir que provienen de fuentes distintas.

Se observa que en la zona norte (LAA) que tanto NH_4^+ y Ca^+ elevan sus concentraciones en la temporada seca-fría, NH_4^+ puede provenir del relleno sanitario que se localiza en el municipio de Nezahualcóyotl. De acuerdo al FE, Ca^{2+} es de origen geológico (figura 29), como se mencionó anteriormente se le puede atribuir a la resuspension del polvo del ex lago de Texcoco cercano a LAA, sin embargo, es importante mencionar que en el corredor Tula-Vito-Aspasco hay plantas cementeras y se realiza la extracción de piedra caliza que también pueden influir en las concentraciones de éste catión (Vega E. *et al.* 2021)

Además, se observa una alta concentración de K^+ , durante la temporada de lluvias, éste ión también contribuye a la neutralización del SO_4^{2-} y NO_3^- , en conjunto con el NH_4^+ , a lo que se puede atribuir partículas más alcalinas en la zona norte. (Keresztesi, Á., *et al.* 2019)

Por otra parte, el Na^+ y Mg^{2+} presentaron concentraciones bajas, sin embargo en la zona norte se observa mayores concentraciones de éstos iones, se ha reportado que el sodio y el magnesio soluble puede provenir de lagos secos, lo que sugieren que las concentraciones de estos dos iones sean originarias del Ex Lago de Texcoco (Chow *et al.* 2017).

De manera similar en ICACC los iones NH_4^+ y Ca^+ elevan sus concentraciones en la temporada seca-fría, sin embargo en la figura 31 B) se puede observar una alta concentración de NH_4^+ específicamente para el día 26/07/19, correspondiente a la temporada de lluvias que coincide con la temporada de siembra y cosecha, sugiriendo este pico ser el resultado del uso de fertilizantes, además que la zona sur se encuentra cerca del Valle de Toluca que es de los principales suelo para uso agrícola y ganadero (Sotelo Ruíz, E. D., *et al.* 2011)

En cambio para Ca^+ , el pico se observa el día 24/09/19, anteriormente se mencionó que la caracterización química de $PM_{2.5}$, este día se vio influenciada por las exhalaciones del volcán Popocatepetl, que de acuerdo a reportado por Shruti, V. C. *et al.* (2018) este ion forma parte de la composición de las cenizas del volcán.

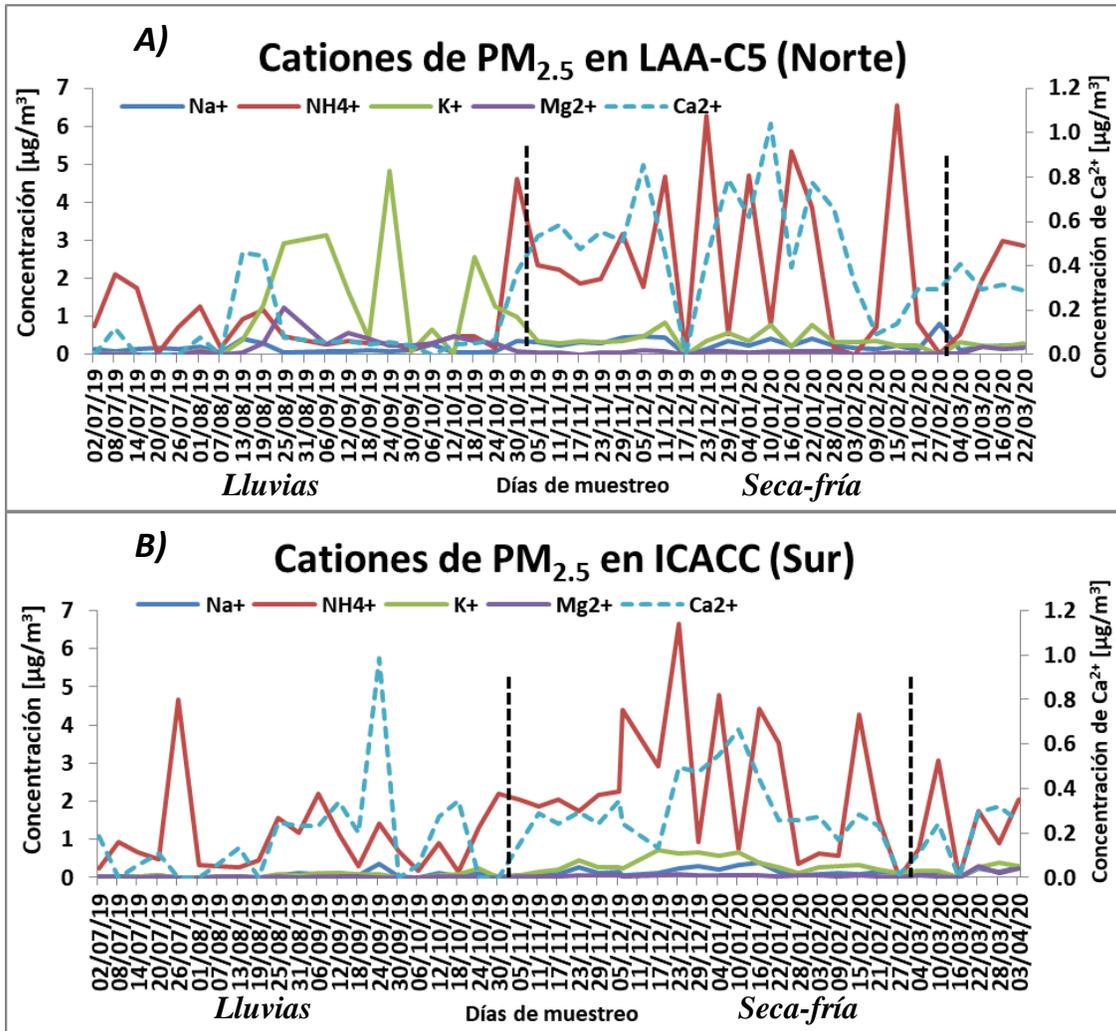


Figura 33. Series de tiempo de concentraciones de cationes en A) LAA y B) ICACC

- **Aniones**

En cuanto a los aniones que conforman la composición iónica de las $PM_{2.5}$ en la figura 34 se puede observar que el anión más abundante en ambas zonas es el sulfato (SO_4^-). Las partículas con alta concentración del ion sulfato participan en la disolución de partículas metálicas insolubles que son emitidas por los vehículos, aumentando la toxicidad de las partículas (Fang *et al.* 2017).

El nitrato, el cual puede provenir de vehículos de motor de acuerdo a lo reportado por otros autores (Vega *et al.* 2009), es el segundo con concentración alta, seguido del ion cloruro, el cual puede provenir de la resuspensión del polvo o la quema de basura a cielo abierto y

finalmente el nitrito en menor concentración puede provenir de fertilizantes (Chow *et al.* 2017).

La presencia de Na^+ y Cl^- en la zona norte es un trazador de sales, además en el análisis de XRF, el factor de enriquecimiento el Na^+ tiene un valor <10 lo cual corresponde a que es de origen geológico (Borlaza *et al.* 2021; Johnson *et al.* 2006), su presencia puede deberse al ex lago de Texcoco, mencionado anteriormente.

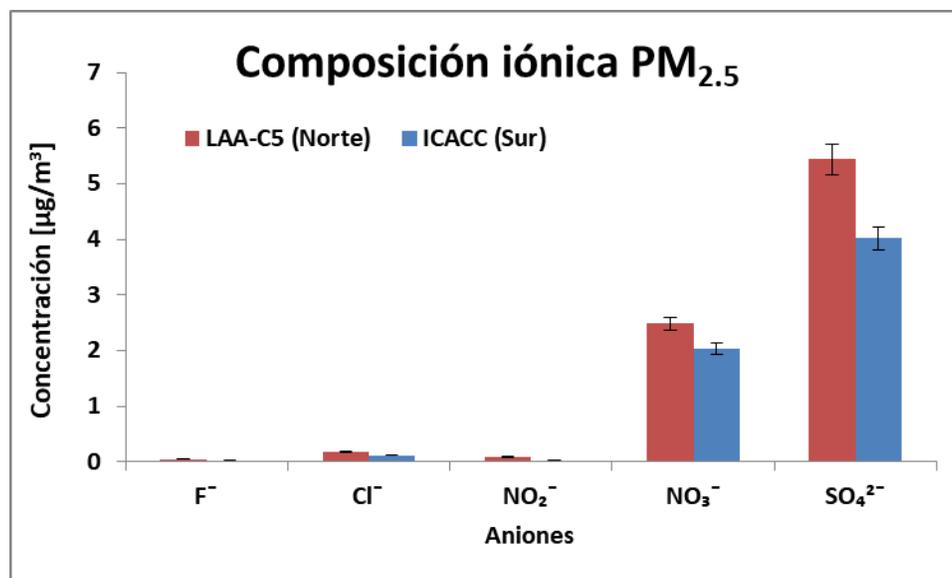


Figura 34. Composición iónica de $\text{PM}_{2.5}$: Aniones

El gráfico de la figura 35 muestra las concentraciones en el período de lluvias, observando la mezcla de altos y bajos picos, correspondientes al efecto de lavado que ejerce la lluvia en la atmósfera. En la temporada de lluvias, debido a que una mayor insolación y humedad acelera las reacciones homogéneas y heterogéneas da lugar a un aumento de la concentración de sulfato (McMurry *et al.* 2004). Sin embargo no se muestra una tendencia similar entre los aniones en ambos sitios.

En estudios anteriores se sugiere la presencia de cloruro de amonio NH_4Cl proveniente de la quema abundante de basura y biomasa (Chow *et al.* 2015). Otro aspecto importante de mencionar es que la mayor concentración de Cl^- en LAA se encontró el día 17/12/2019 coincidiendo con el mismo día que se presentó una concentración de Hg en el XRF, sugiriendo la formación del cloruro mercuríco, considerado un compuesto tóxico (ATSDR, 1999).

Además, la presencia del ion NO_3^- implica la presencia de sus precursores en fase gaseosa de NH_3 y HNO_3 . De manera similar a estudios realizados en América del norte, en verano las concentraciones de NO_3^- son más bajas que las de SO_4^{2-} , sugiriendo que la disponibilidad del NH_3 limita las concentraciones de NO_3^- , ya que el amoníaco reacciona principalmente con H_2SO_4 , dando lugar a que el HNO_3 sea el determinante para las concentraciones de NO_3^- , además para llevar a cabo las reacciones del nitrato se requieren temperaturas bajas, siendo la temporada seca-fría la que favorece las concentraciones más elevadas de este ion (McMurry *et al.* 2004).

Mencionado anteriormente el día 24 de Septiembre del 2019 en el ICACC (sur) se rebotaron constantes fumarolas del volcán Popocatepetl con dirección al noreste, concluyendo que los picos tanto de Cl^- y SO_4^{2-} , en conjunto con la alta concentración de S elemental resultaron de las emisiones de ceniza del Popocatepetl, ya que los principales gases eruptivos emitidos son HCl y SO_2 (CENAPRED, 2019).

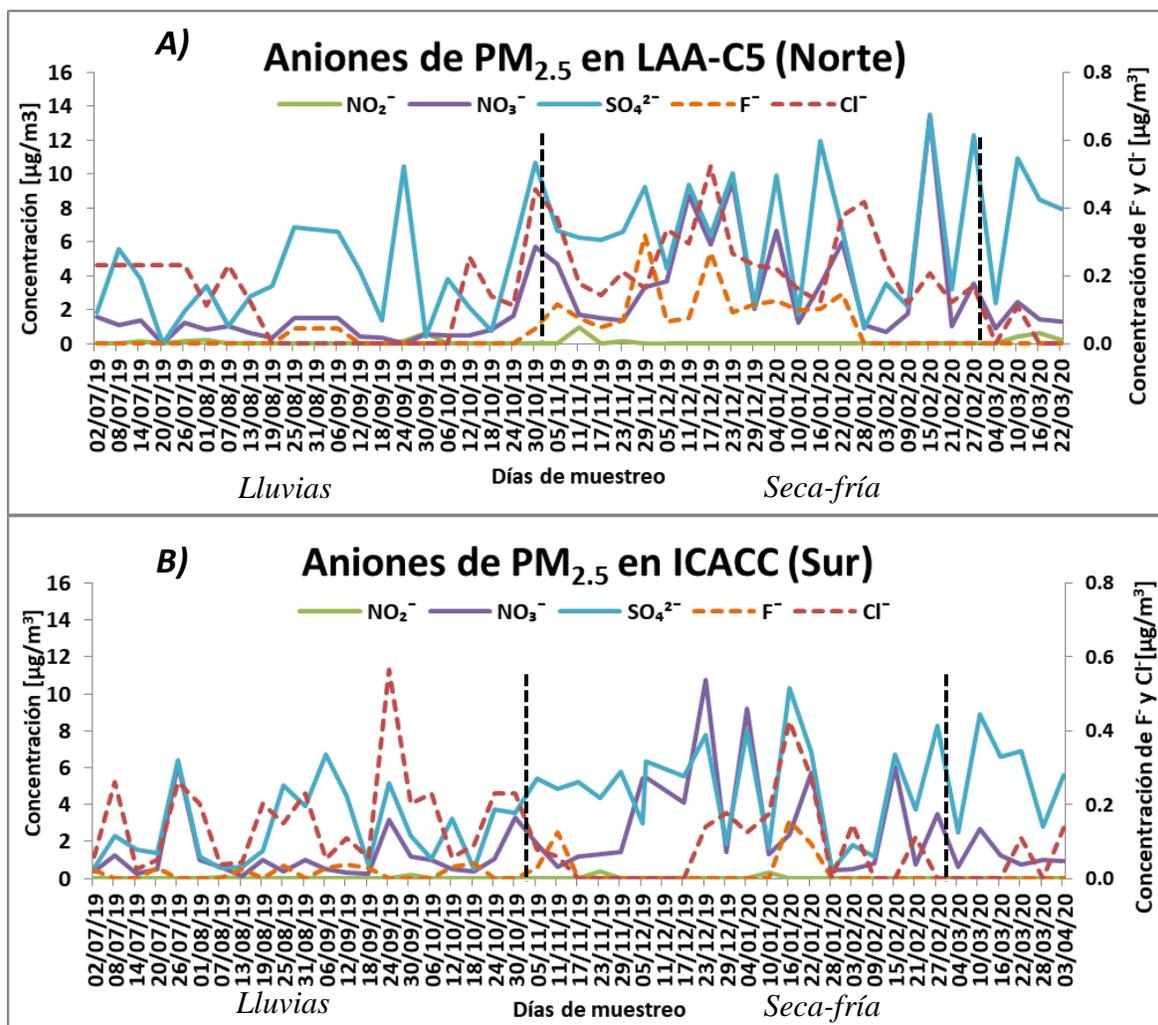


Figura 35. Series de tiempo de concentraciones de aniones en A) LAA y B) ICACC

Además, en un estudio realizado en China (Liu *et al.* 2021) se demostró que durante el período de octubre a febrero (temporada seca-fría) la humedad relativa aumentó y afectó directamente a las especies inorgánicas, las cuales aumentaron sus concentraciones, especialmente el sulfato.

A continuación se enlistan las concentraciones de los iones de manera descendente en la zona norte (LAA): $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Cl^- > Mg^{2+} > NO_2^- > F^-$ y en la zona sur (ICACC) fueron: $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > Na^+ > Mg^{2+} > NO_2^- > F^-$.

La alta concentración de sulfatos sugiere una reacción heterogénea en fase líquida del gas precursor SO_2 en la ZMVM. La presencia, de NH_4^+ proviene de su gas precursor NH_3 , el cual juega un papel importante en la acidificación de partículas (Su *et al.* 2021)

- **Neutralización**

Para examinar el grado de neutralización del sulfato con amonio se realizó la siguiente correlación que se muestra en la figura 37. Primeramente se calculó la cantidad de amoníaco libre de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FA = NH_4 - 2 * SO_4$$

(Ec.5.3.2)

Donde:

FA = Concentración de amoníaco libre

NH_4 = concentración de amoníaco total en el ambiente en [moles]

SO_4 = Concentración de sulfato total en el ambiente en [moles]

Si FA tiene valores positivos indica que existe suficiente amoníaco en el ambiente para neutralizar el sulfato presente en las partículas y el resto queda disponible para reaccionar con el HNO_3 , formando nitratos (Vega E., & Martínez G., 2004).

En la figura 36 A) se observa una correlación positiva en ambos sitios con una $R^2 = 0.52$ en LAA (norte) y $R^2 = 0.69$ en ICACC (sur), lo que sugiere que no había suficiente amonio para neutralizar el sulfato, dando lugar a la presencia de bisulfato de amonio y ácido sulfúrico. Este mismo comportamiento fue observado por Moya M. *et al.* 2003 indicando que se encontraron partículas ácidas durante la temporada de lluvias. La correlación del ICACC puede estar relacionada con los eventos de exhalaciones del volcán que se presentaron durante esta temporada, sugiriendo que la emisión de S influyó directamente en el aumento de SO_4^{2-} , resultando en partículas más ácidas. Además, esto sugiere una contaminación local, ya que un tiempo de residencia más prolongado (contaminación regional) permite que el sulfato reaccione con el amoníaco (Vega, E. *et al.* 2021).

En comparación con la temporada seca-fría, la correlación aumentó en ambos sitios, logrando una mayor neutralización del sulfato, por lo cual, en las partículas, el sulfato predominará en forma de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) o bisulfato de amonio (NH_4HSO_4), siendo de naturaleza no ácida, este mismo comportamiento se vio observado por Moya M. *et al.* 2003.

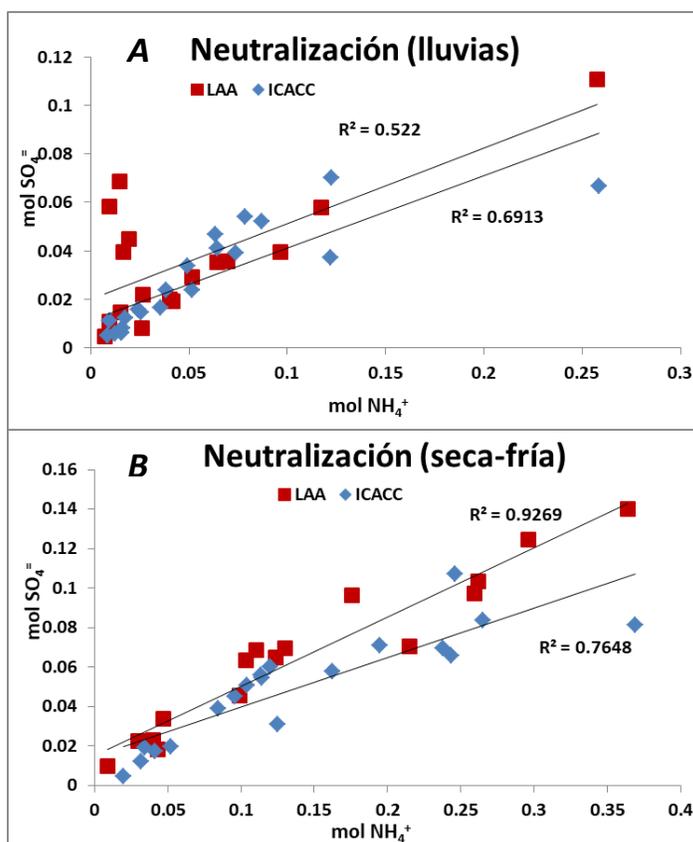


Figura 36. Correlación de mol SO_4^{2-} vs. mol NH_4^+ A) Lluvias y B) Seca-fría

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, durante la temporada de lluvias (figura 37 inciso A) en LAA (norte) se muestra la relación entre FA y la concentración de nitratos, observando mayoritariamente valores negativos, lo cual sugiere una deficiencia del ion amonio para neutralizar el sulfato completamente, teniendo como consecuencia la supresión de la formación de nitratos (Vega E., & Martínez G., 2004).

En el caso B) durante la temporada seca-fría se observó que predominaron valores positivos para FA, por lo cual, hubo suficiente amoniaco para neutralizar el sulfato en las $PM_{2.5}$ y dejando el resto para reaccionar con HNO_3 y formar nitratos (Vega E., & Martínez G., 2004).

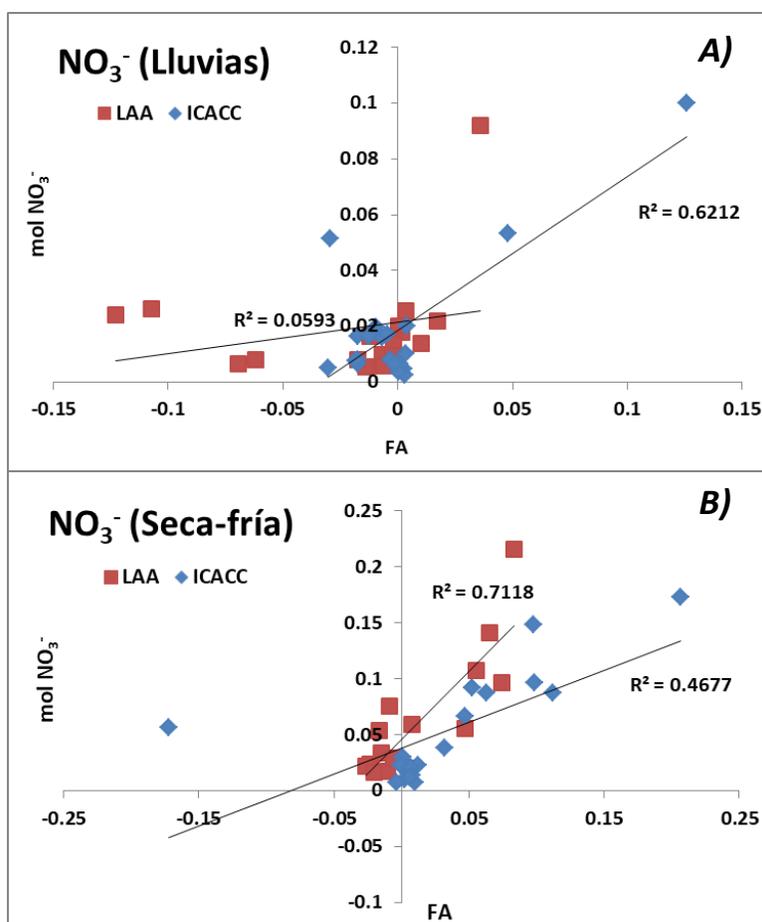


Figura 37. Relación entre la concentración de ion nitrato y amonio libre en $PM_{2.5}$ A) Lluvias y B) Seca-fría

- **Correlación entre los iones de PM_{2.5}**

Se realizó una correlación de Spearman entre los iones de cada sitio para identificar las posibles fuentes de origen de los mismos. En la figura 38 se muestra que la correlación más alta que se encontró en LAA (Norte) fue entre Ca²⁺ y Na⁺ ($r=0.7$), el Na⁺ puede provenir de polvo salitroso que se conjunta con el polvo de las cementaras y construcción donde el trazador es el Ca²⁺ (Chow, J.C. *et al.* 2015; Vega E. *et al.* 2021).

En segundo lugar se observó la correlación entre NO₃⁻ y F⁻ ($r=0.66$) puede estar relacionado con la combustión de carbón con alto contenido de flúor y también con la producción de ladrillos y tejas a partir de arcilla con alto contenido flúor (Wu, Y., *et al.* 2016).

Posteriormente los iones SO₄²⁻ y NO₃⁻ presentaron una correlación de ($r=0.65$) lo que puede sugerir una misma fuente como lo son los vehículos a diésel y gasolina (Calvo A. *et al.* 2003).

En cuanto a la correlación entre Mg²⁺ y K⁺ ($r=0.64$) estos iones fueron identificados por Vega *et al.* 2001 como trazadores del perfil del lago seco de Texcoco.

La correlaciones menores fueron entre el SO₄²⁻ y NH₄⁺ ($r = 0.57$) y NO₃⁻ y NH₄⁺ ($r = 0.57$) puede deberse a las posibles reacciones con los ácidos (H₂SO₄ y HNO₃) y el compuesto alcalino NH₄⁺, en la formación de (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄ y NH₄NO₃, sin embargo, la formación de estos aerosoles secundarios se origina por sus respectivos gases (SO₂, NO_x y NH₃) (Han Y., *et al.* 2019).

El dendrograma mostró el grupo más cercano Ca²⁺ y Na⁺, lo que indica un grado de similitud alto en cuanto a la fuente de origen. El siguiente nivel de distancia muestra que la fuente de origen del Mg²⁺ y K⁺ es completamente distinta a los demás grupos. Finalmente un tercer nivel agrupó al SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, F⁻ con una similitud en la fuente de origen, los tres primeros iones corresponden a los aerosoles secundarios y esta relación puede deberse a que sus gases precursores son emitidos de fuentes antropogénicas.

Gráfica de Correlación Spearman LAA PM_{2.5}

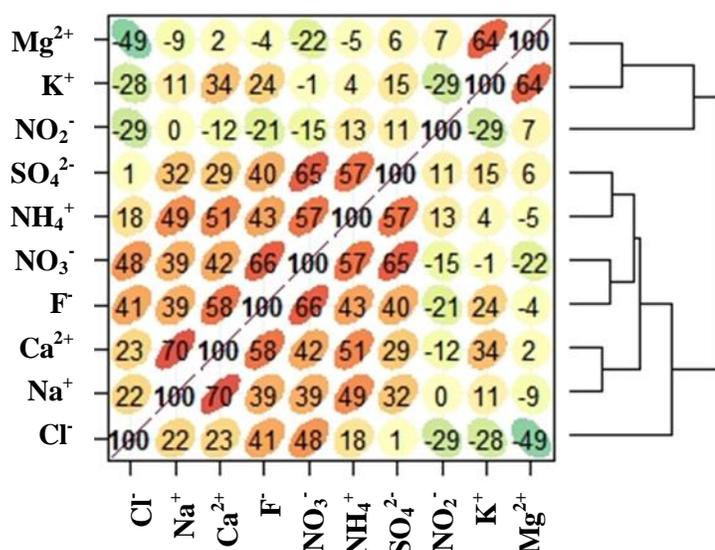


Figura 38. Correlación entre los iones de PM_{2.5} en LAA (Norte)

En cuanto a las correlaciones del ICACC (Sur), las más alta corresponde a Mg²⁺ y K⁺ ($r=0.85$) y Na⁺ y K⁺ ($r=0.84$) correspondiente al polvo del lago seco, lo que sugiere un transporte de la resuspensión de polvos de norte a sur, sin embargo, estos sólo son trazadores de polvo en ausencia de OC, Na⁺ también es emitido durante la cocción de alimentos y K⁺ de la quema de biomasa (Vega et al. 2001).

Igualmente se encontró una correlación entre Ca²⁺ y Na⁺ ($r=0.76$), el cual puede ser polvo proveniente de la zona norte, también hubo una buena correlación entre Ca²⁺ y Mg²⁺ ($r=0.71$) que corresponde a polvo representante de la corteza terrestre y Ca²⁺ y K⁺ ($r=0.69$) está asociación está relacionada con polvos de carretera y construcción (Yu, J., et al. 2018).

Las correlaciones entre el SO₄²⁻ y NH₄⁺ ($r = 0.74$), NO₃⁻ y NH₄⁺ ($r = 0.64$) tuvieron valores mayores que los comparados con la zona norte, esto sugiere una mejor reacción entre el NH₄⁺ y los iones sulfato y nitrato, lo cual es congruente con lo mencionado en el cálculo de neutralización. De igual manera que la zona norte, la correlación entre SO₄²⁻ y NO₃⁻ ($r=0.63$) proviene vehículos a diésel y gasolina (Calvo A. et al. 2003).

De acuerdo al dendrograma puede observarse en ICACC una mayor similitud de la fuente de origen entre Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺, correspondiendo principalmente a material geológico

y resuspensión de polvos, esto puede deberse a la falta de suelos pavimentados y deforestación. Un segundo grupo corresponde a SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , como se mencionó anteriormente, su similitud reside en las fuentes antropogénicas que emiten sus correspondientes gases precursores. El tercer grupo está conformado por Cl^- y F^- sin embargo, la correlación para estos dos aniones no es muy representativa, sugiriendo fuentes distintas de los otros grupos y entre ellos.

Gráfica de Correlación Spearman ICACC $\text{PM}_{2.5}$

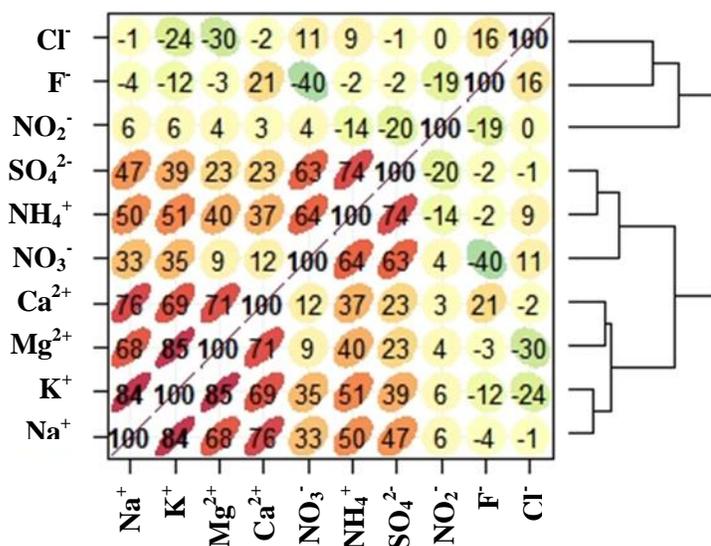


Figura 39. Correlación entre los iones de $\text{PM}_{2.5}$ en ICACC (Sur)

- **Carbón Orgánico (OC) y Carbón Elemental (EC)**

El carbón orgánico (OC) y carbono elemental (EC) u hollín (BC) que para este estudio se definirán similares ya que provienen de la combustión incompleta, constituyen una fracción importante en las $PM_{2.5}$, en estudios anteriores se ha mencionado que es la fracción que conforma mayoritariamente a las $PM_{2.5}$ de la Ciudad de México (Vega *et al.* 2004).

El EC proviene principalmente de la quema incompleta de combustibles fósiles y biomasa. Por otro lado, el OC puede ser de origen primario por la quema de combustibles fósiles, biomasa, la actividad agrícola y la resuspensión de polvos y de origen secundario, dando lugar a la formación de carbón orgánico secundario, proveniente de la conversión de gases a partículas y condensación de COV's (Witkowska, A. *et al.* 2016).

En el inciso A) de la figura 40 se observan las concentraciones correspondiente a la zona norte, en la temporada seca-fría hay una tendencia ascendente de las concentraciones, esto puede deberse a las fiestas decembrinas, en las cuales aumenta el tráfico vehicular y el uso de fuegos artificiales, elevando las concentraciones del EC (Limon *et al.* 2011, Retama *et al.* 2019, Flores *et al.* 2020). Por otra parte, en la figura B) se observa que existen tendencias similares entre la concentración de partículas y las especies de carbono, lo cual indica que provienen de una misma fuente. De acuerdo a lo reportado por SEDEMA las emisiones de EC son provenientes de las operaciones aeronáuticas del aeropuerto.

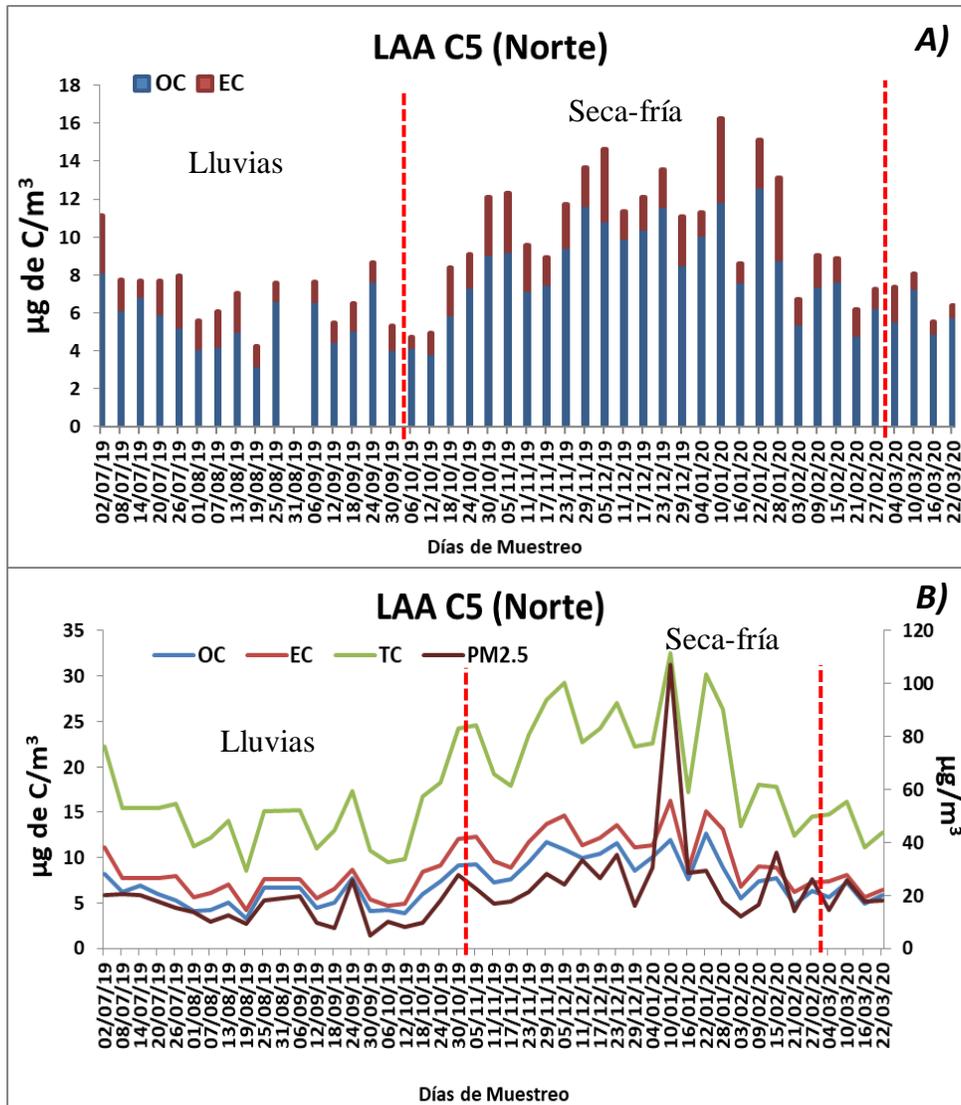


Figura 40. LAA-C5 A) Concentración OC y EC durante el período de muestreo B) Serie de tiempo entre la concentración de carbono y $PM_{2.5}$

Lo mismo ocurre en la zona sur, donde se observa una tendencia similar al aumentar la concentración en la época de seca-fría en el inciso A), sugiriendo que OC y EC presentan una estacionalidad con concentraciones altas en la temporada seca-fría (figura 41). Sin embargo, el comportamiento con la concentración de partículas es distinto, como se observa en el gráfico del inciso B), estos picos pueden ser atribuidos a los otros componentes, como iones o elementos traza.

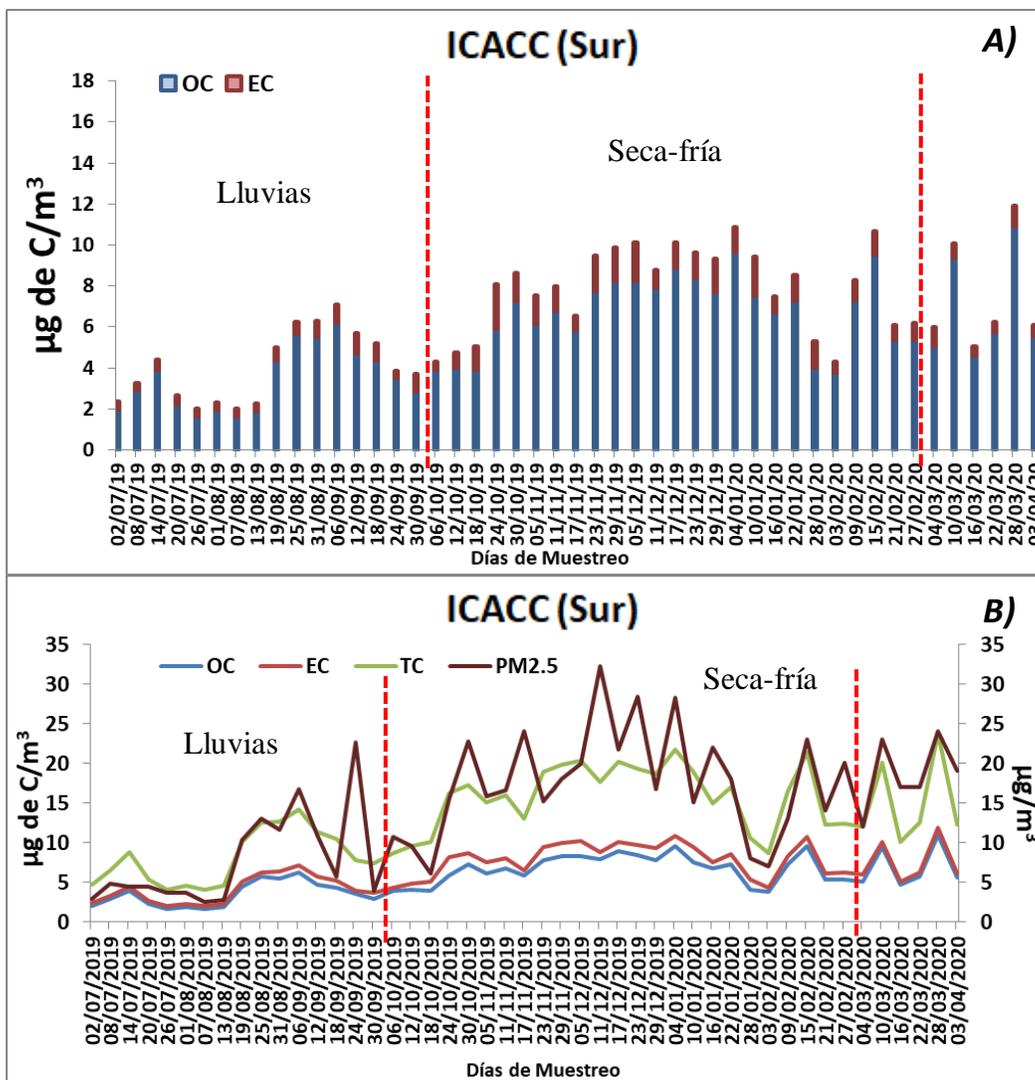


Figura 41. A) Concentración OC y EC durante el período de muestreo B) Serie de tiempo entre la concentración de carbono y PM_{2.5}

Las bajas concentraciones de OC y EC en la temporada de lluvias pueden deberse a la deposición húmeda que se lleva a cabo durante este periodo y la disminución de quema de biomasa en zonas de agricultura. Además, específicamente para OC las altas temperaturas durante esta temporada favorecen la partición de compuestos orgánicos semivolátiles en la fase gaseosa lo beneficia a una baja concentración de OC (Seinfeld y Pandis, 2016).

Tanto el OC como el EC presentaron una fuerte variación estacional de altas concentraciones durante la temporada seca-fría, de manera similar que otras megaciudades como Estambul y Beijing (Flores *et al.* 2020, Qui *et al.* 2018)

Para corroborar la presencia de aerosoles secundarios orgánicos se calculó la relación OC/EC, en donde resultados mayores que 2.0 se considera que existe la presencia de dichos aerosoles. En la zona norte LAA se obtuvo una relación de OC/EC de 4.5 y para ICACC de 6.0, lo cual indica la presencia de aerosoles secundarios orgánicos (Cao et al. 2003). (Figura 42)

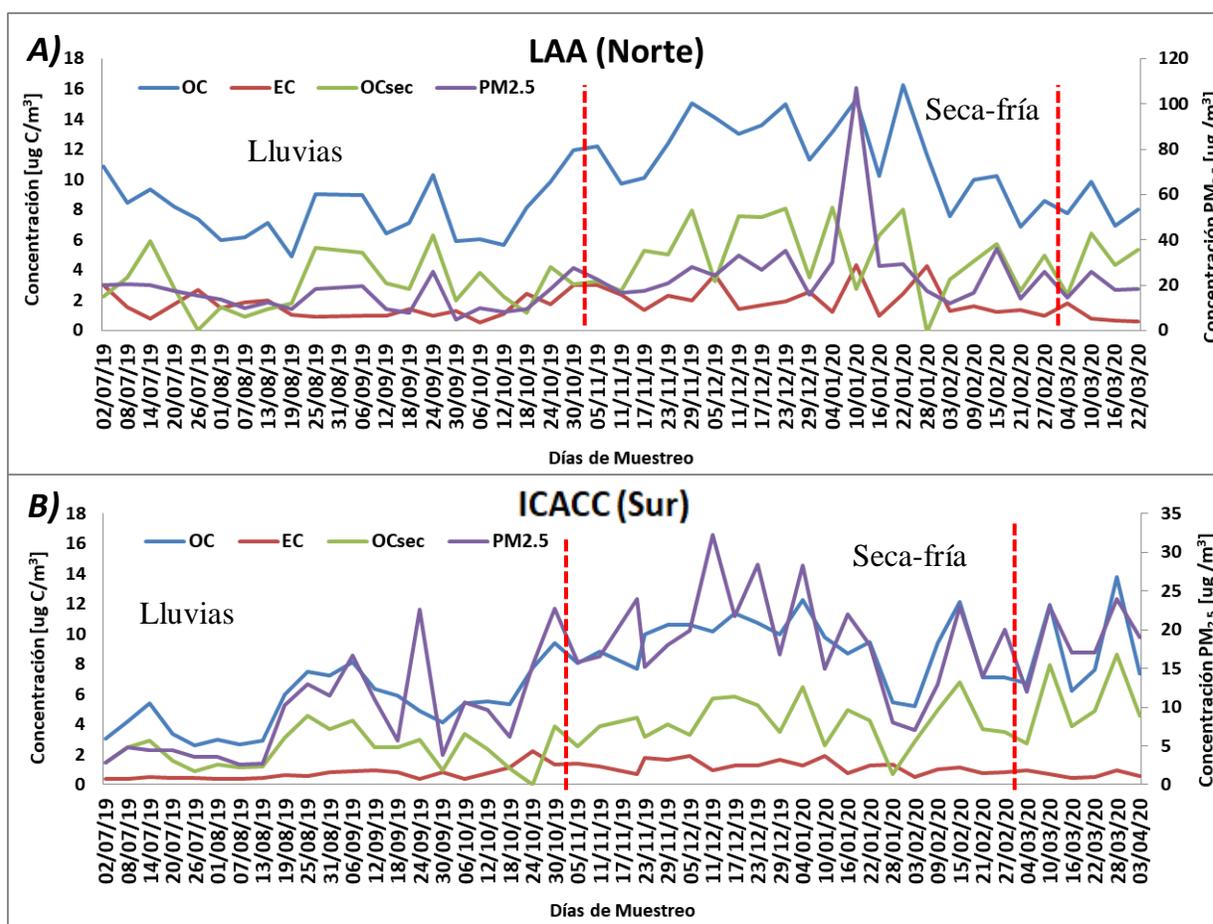


Figura 42. Series de Tiempo de OC, EC y OCsec en A) LAA-C5 (zona norte) B) ICACC (zona sur)

De acuerdo con los promedios reportados en la tabla 6, el EC se presenta en mayor concentración en la zona norte, el cual es emitido por vehículos que funcionan a diesel principalmente (Krecl et al. 2018, Flores et al. 2020), lo que es congruente debido a que el tráfico vehicular que proviene de los municipios del Estado de México transitan diariamente para llegar a sus trabajos ubicados en la CDMX en conjunto con el transporte de carga utilizado para la distribución de productos de las múltiples empresas ubicadas en EDOMEX.

Tabla 6. Valores de OC y EC

	LAA		ICACC	
	Lluvia	Seca-Fría	Lluvia	Seca-Fría
Masa Total	15	28	9	19
Tot OC%	53.2	42.3	55.8	49.0
Tot SOC%	28.9	25.2	32.6	26.5
EC%	10.6	7.5	7.9	6.5
TOT%	63.8	49.8	63.3	55.4
OC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	7.9	11.8	5.2	9.2
SOC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	3.6	6.0	2.7	4.9
EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1.6	2.1	0.7	1.2
POC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	4.3	5.8	2.5	4.3

Además, es importante mencionar que la fracción soluble de OC aumenta la acidez de las partículas (Battaglia, 2019). Por otro lado, se ve un aumento de Carbón Orgánico Primario (POC) en la temporada seca-fría el cual proviene de emisiones directas de la calefacción. La presencia de SOC es considerablemente alta y proviene de las reacciones fotoquímicas de los contaminantes (Seinfeld y Pandis, 2016).

El reducir las concentraciones de EC puede beneficiar al disminuir los efectos del cambio climático, ya que la disminución del EC se ve reflejada inmediatamente en la temperatura y precipitación de acuerdo a lo reportado por la OMS (2012).

- **Balance de materia para $\text{PM}_{2.5}$**

Se realizó una reconstrucción de la masa de las $\text{PM}_{2.5}$ con el objetivo de conocer los principales elementos que constituyen las partículas emitidas en mayor porcentaje en la CDMX. Esto nos permitirá comprender cuales son las principales fuentes de contaminación, además, de validar la masa medida por gravimetría de las $\text{PM}_{2.5}$, de acuerdo a lo establecido por Watson *et al.* (2004) se puede obtener un sesgo de error de $100 \pm 20\%$ entre la masa reconstruida y la medida.

El balance se realizó mediante la suma de las especies obtenidas en los análisis químicos (composición iónica, elemental y carbonácea). Previamente se realizó la validación de los datos, considerando algunos factores que pueden alterar el resultado, como el doble conteo

de especies, por ejemplo, elegir entre el S elemental o el SO_4^{2-} , el cloro elemental o el ion cloruro (Cl), es el mismo caso para K y K^+ (Vega et al., 2011). En el caso de elementos traza se eligen los resultados reportados por XRF, como cloro elemental o potasio elemental, ya que el elegir los resultados de cromatografía sólo se tomaría en cuenta la fracción soluble. En cuanto a los aerosoles secundarios, se elige la fracción soluble (resultados de cromatografía) por ser de interés para este estudio de trabajo para la correlación de iones tanto en depósito húmedo como en partículas (Chow *et al.* 2015).

Además, estudios realizados anteriormente han demostrado un mejor resultado aplicando “ecuaciones de masa de reconstrucción común” que tiene como objetivo multiplicar por factores a ciertas especies de acuerdo a estudios realizados (Chow *et al.* 2015), con el fin de tomar en cuenta que en el análisis de las especies no se toma en cuenta la presencia del hidrógeno y oxígeno presentes.

Los óxidos de material geológico se consideraron con los siguientes factores $1.89 \times \text{Al}$, $2.14 \times \text{Si}$, $1.4 \times \text{Ca}$ y $1.43 \times \text{Fe}$ para asumir los óxidos no medidos, como son: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO y Fe_2O_3 compuestos que se encuentra principalmente en la corteza terrestre. Las sales minerales se estimaron en $1.65 \times \text{Cl}$. En este estudio se aplicaron los siguientes factores para la reconstrucción de masa como se muestra en la siguiente tabla 7:

Tabla 7. Factores de elementos para reconstrucción de masa

ELEMENTO	FACTORES	JUSTIFICACIÓN	REFERENCIA
Al	1.89	Expresa la suma de los minerales en su forma oxidada (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , K_2O y Fe_2O_3)	Macías et al. (1981)
Si	2.14		
Ca	1.4		
Fe	1.43		
Cl-	1.65	Representa el contenido de sal	Harrison et al. (2003) y Joseph et al. (2012)

Específicamente para la temporada de lluvias en la zona norte (LAA) el OC ocupó el mayor porcentaje (38%) que sumando el porcentaje EC (11%) siendo un 49% del carbono total que conforma la composición química de las $\text{PM}_{2.5}$, emitidos principalmente por la quema de combustibles fósiles, en segundo lugar se encontraron los aerosoles secundarios (NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^-) que presentaron un porcentaje del 34%, esta zona también presenta las

mayores concentraciones de sus gases precursores SO_2 y NO_x , que se puede atribuir una alta reacción fotoquímica que da lugar a los aerosoles secundarios y aumenta la concentración de los iones. La tercera fracción con mayor aporte fueron los elementos traza (Figura 43 inciso A)

Mientras que en la temporada seca-fría se observó un aumento en la concentración de aerosoles secundarios del 47%, seguido del OC con un porcentaje que disminuyó al 31%, en tercer lugar el material geológico (10%). En el análisis histórico (figura 24), se observa el aumento de NO_x en la temporada fría, a lo que se le puede atribuir el aumento de aerosoles secundarios.

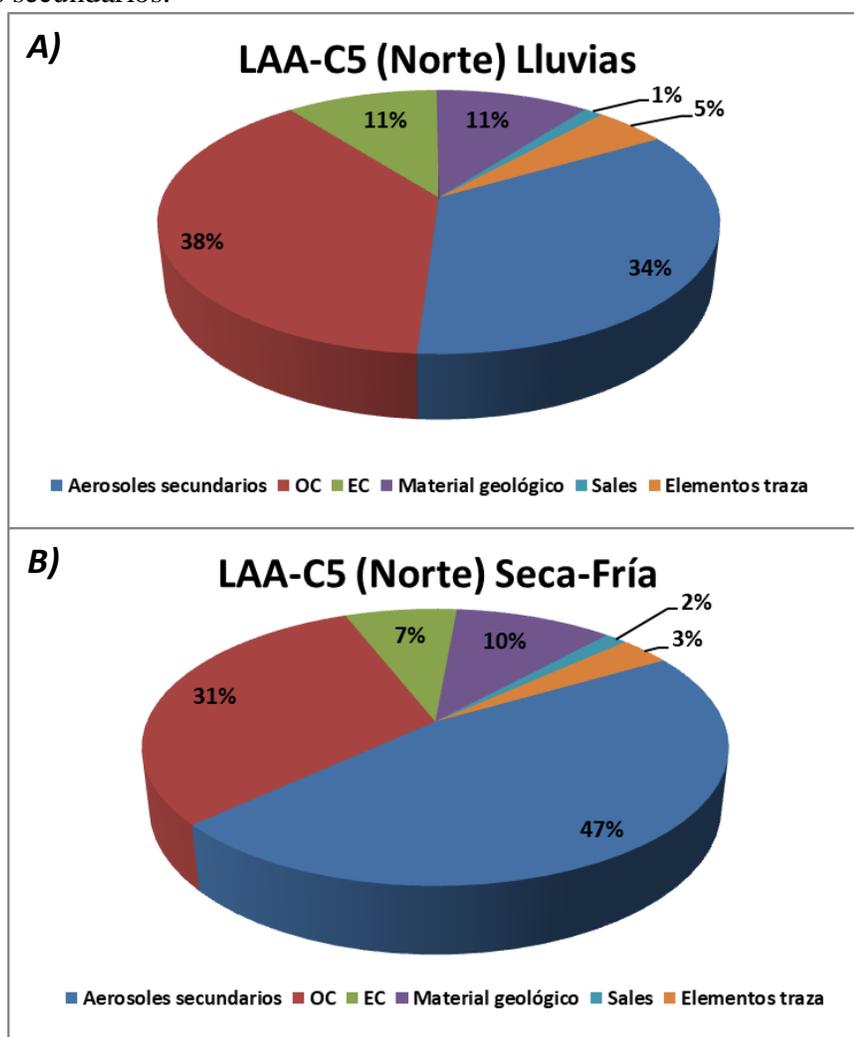


Figura 43. Balance materia de $\text{PM}_{2.5}$ (%) del promedio del muestreo de 24h en LAA-C5 (Norte) en la temporada A) Lluvias B) Seca-Fría

En ICACC la fracción de aerosoles secundarios aportó el mayor porcentaje a las $PM_{2.5}$ con 45% y 49%, consecutivamente el OC contribuyó con un 35% y 33% en la temporada de lluvias y seca-fría, respectivamente. Se puede concluir que la emisión de contaminantes primarios (SO_2 y NO_x) de la zona norte contribuye potencialmente, dando lugar a aerosoles secundarios como el ion sulfato y nitrato, ya que la zona sur es identificada como una zona residencial, a diferencia de la zona norte donde se encuentran la mayoría de las industrias. Además que tanto el ion sulfato como nitrato contribuyen al pH ácido de las partículas.

Igualmente se observa un aumento de los gases precursores, en el análisis histórico (figura 23 y 24), SO_2 y NO_x , principalmente éste último, el cual está relacionado con las emisiones de vehículos.

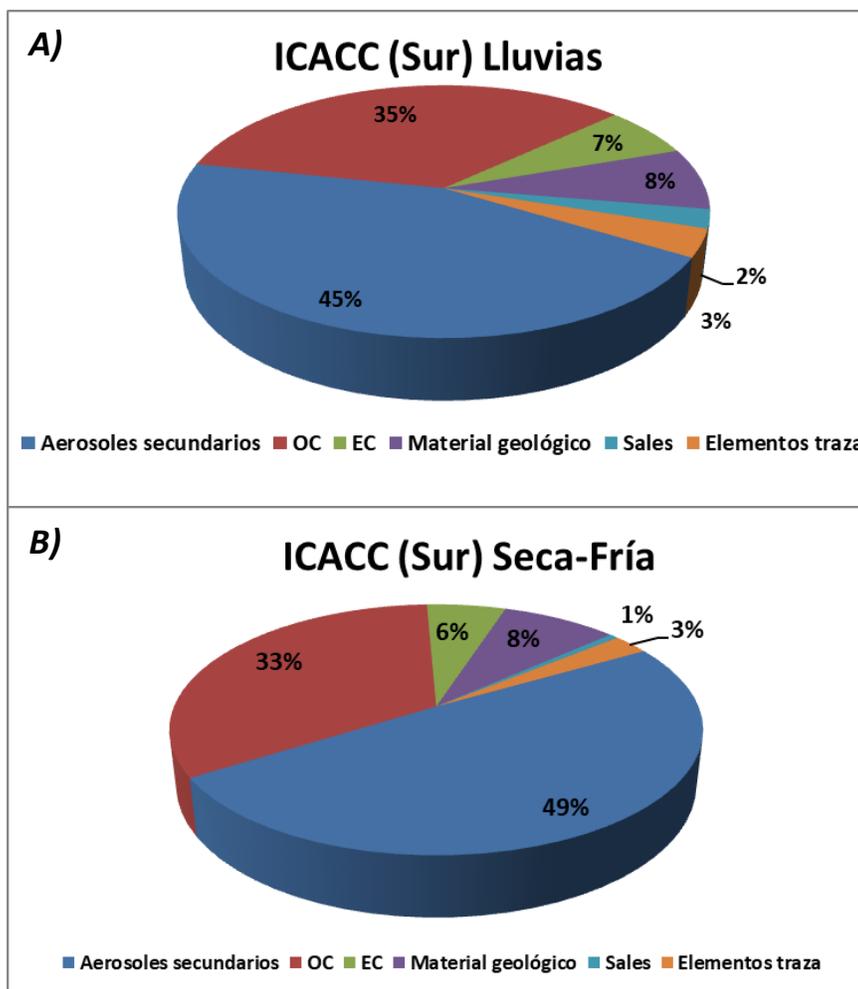


Figura 44. Balance de materia de $PM_{2.5}$ (%) del promedio del muestreo de 24h en ICACC (Sur) A) Lluvias B) Seca-Fría

5.4 Concentración Depósito Húmedo

La composición química de las muestras de lluvia se evaluó mediante el volumen medio ponderado de los iones, para considerar aceptable el conjunto de datos se utilizó como indicador de la integridad la relación equivalente de los aniones totales a los cationes totales ($\Sigma\text{aniones} / \Sigma\text{cationes}$). Los datos se consideran generalmente aceptables como la relación equivalente si esta relación se encuentra dentro del rango de $1 \pm 0,25$. (Keene et al., 1986; Al-Khashman, 2005; Li et al., 2007). En este estudio fue de 0.97, en ambos sitios, lo que sugiere que se midieron todos los componentes principales del agua de lluvia muestreada.

En la figura 45 se observan las concentraciones de iones en las muestras de lluvia, los iones más abundantes son NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- en comparación con lo reportado por SEDEMA (2018) donde los principales iones fueron NH_4^+ , SO_4^{2-} y Ca^+ . La presencia de amonio en la atmósfera neutralizará primeramente al sulfato y posteriormente al nitrato, éste último dependiendo de la cantidad de amonio restante, por lo cual, posteriormente se realizó el cálculo de neutralización.

En un estudio realizado en China se demostró que los componentes del agua de lluvia provienen principalmente del lavado de la atmósfera que actúa sobre las partículas (Yan Han, *et al.* 2019). Además las partículas interactúan con las nubes, participando en la formación de lluvia, ya que actúan como núcleos de condensación de nube, por lo tanto las propiedades físicoquímicas de las partículas modificará el desarrollo de la precipitación sugiriendo que las fracciones que componen a las partículas posteriormente formaran parte de las gotas de lluvia (Arlene M., *et al.* 2015).

En cuanto al depósito húmedo de la zona norte (LAA) las concentraciones en orden descendente fueron las siguientes: $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, principalmente, la presencia de los dos últimos cationes, influyen también en la neutralización del ion sulfato y nitrato.

Por otro lado, en la zona sur (ICACC) las concentraciones fueron las siguientes: $\text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+}$, a diferencia de LAA no hubo presencia del ion Mg^{2+} . Cabe mencionar que las concentraciones de los iones enlistados fueron mayores en comparación con la zona norte.

Además se observa la presencia de los siguientes iones: Na^+ , Cl^- y K^+ que en conjunto con Mg^{2+} , provienen principalmente del polvo mineral, fracción que conforma principalmente a las partículas gruesas (PM_{10}), estos iones pueden ser eliminados eficazmente por el lavado de la atmósfera (Tuncel y Urgor, 1996)

A diferencia de la composición iónica de las $\text{PM}_{2.5}$ donde los principales iones fueron NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- , las mayores concentraciones se encontraron en las partículas de la zona norte (figura 32 y 34)

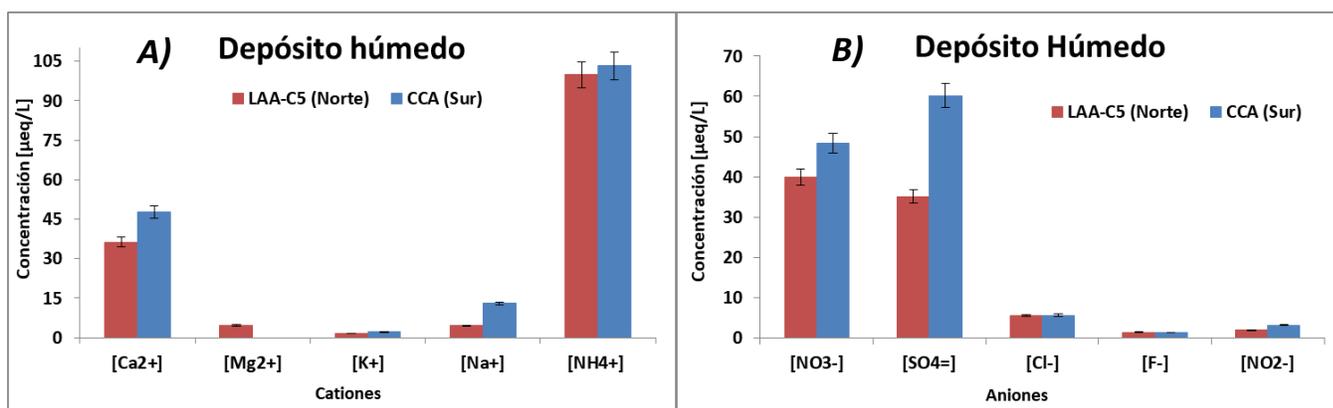


Figura 45. Composición iónica de las muestras de lluvia: A) Cationes y B) Aniones

En cuanto a la variación del pH de la precipitación, se observó el valor más bajo de 4.39 en ICACC (Sur) y el más alto de 6.86 en la zona Norte (LAA), como se muestra en la figura 46. En la serie de tiempo los valores de ambos sitios muestran una tendencia similar, sin embargo, temporalmente no se observa un comportamiento específico. La lluvia se considera ácida cuando tiene un $\text{pH} < 5.6$, el pH del promedio ponderado fue de 5.85 para LAA y de 5.45 para ICACC, considerándose éste último un pH de lluvia ácida (NADP, 2017).

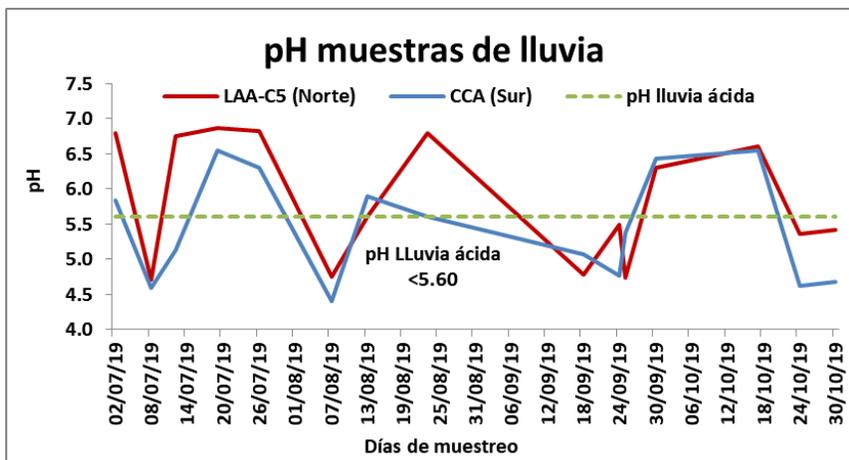


Figura 46. Valores de pH de las muestras de lluvia en: LAA y CCA por cada día de muestreo de $\text{PM}_{2.5}$

Por otro lado, en la figura 47 se puede observar que el 53% de las muestras tuvieron un pH <5.6 en ambos sitios, lo que corresponde a una lluvia ácida. Sin embargo con lo comparado en la serie de tiempo (figura 46) se observan muestras de lluvia con valores más ácidos en la zona sur (ICACC).

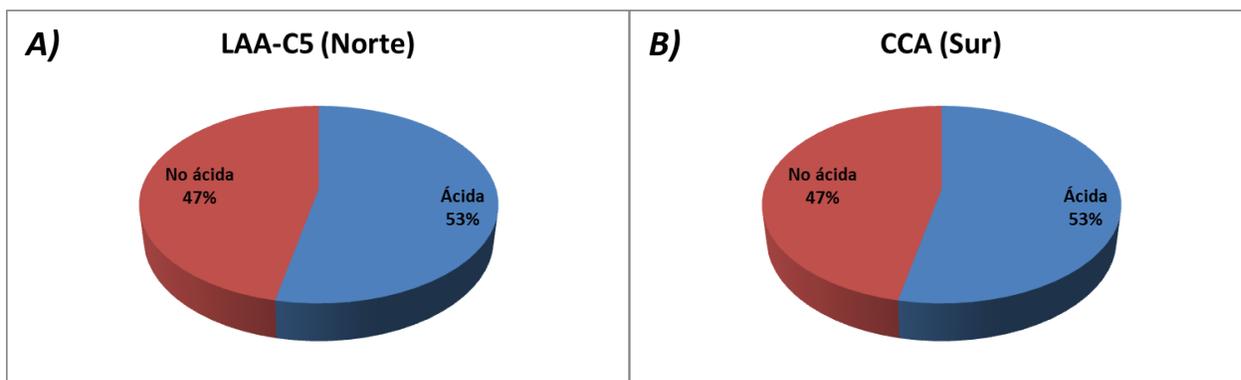


Figura 47. Porcentaje de muestras ácidas en A) LAA y B) ICACC en muestras de lluvia

Por lo cual se realizó una distribución de frecuencia de pH en ambos sitios, como se observa en la figura 48, en LAA (zona norte) predomina el pH entre 6.51 – 7.00, correspondiendo a muestras menos ácidas, sin embargo, en la zona sur (ICACC) predominaron muestras con un pH entre 4.51-6.00, en esta misma zona los aniones con predominantes fueron sulfato (SO_4^-) y nitrato (NO_3^-), lo que explica valores de pH más ácido en esta zona (Keresztesi, Á., *et al.* 2019), concluyendo que lluvia de la zona sur muestra una mayor acidificación.

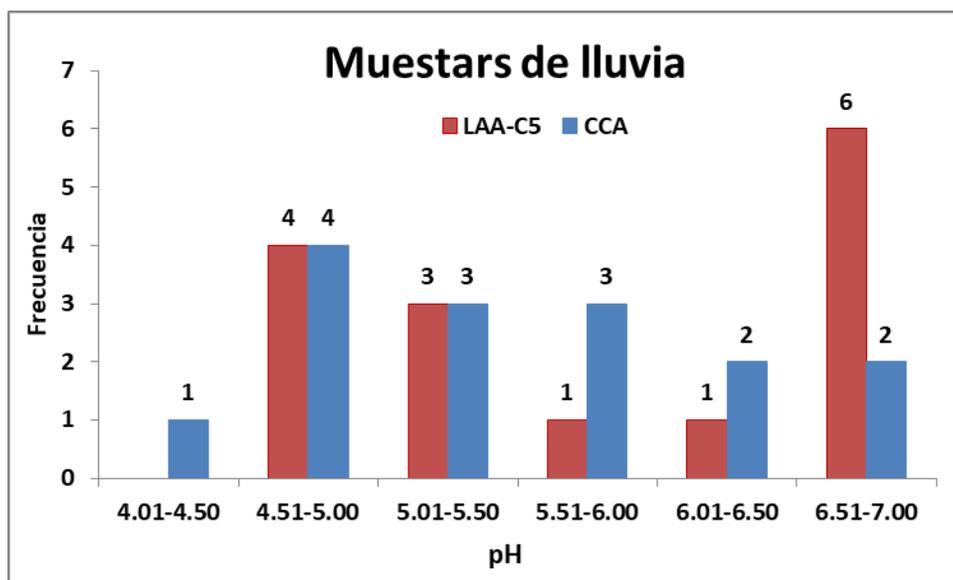


Figura 48. Distribución de los valores de pH en muestras de lluvia

Como se mencionó en capítulos anteriores, la acidez de la lluvia depende principalmente de dos gases precursores SO_2 y NO_x , los cuales reaccionan con iones hidronio, se solubilizan y se presentan en la lluvia como ion sulfato y ion nitrato, los cuales reaccionan con el amonio, calcio o magnesio para formar sales, sin embargo, si estos se encuentran en bajas concentraciones no podrán neutralizar a los iones sulfato y nitrato, por lo cual es importante calcular la neutralización y el factor neutralizante de cada catión mencionado anteriormente.

- Neutralización

Para asegurar si la acidez de la lluvia es causada principalmente por el ácido nítrico y ácido sulfúrico se calculó la acidez fraccional mediante la siguiente relación (Keresztesi, Á., *et al.* 2019):

$$FA = \frac{H^+}{SO_4^{2-} + NO_3^-}$$

Ec. (5.4.1)

Donde:

FA corresponde a la acidez fraccional

H^+ corresponde a la concentración de ion hidronio en [$\mu\text{Eq/L}$]

SO_4^{2-} corresponde a la concentración de sulfato en [$\mu\text{Eq/L}$]

NO_3^- corresponde a la concentración de nitrato en [$\mu\text{Eq/L}$]

Si la acidez fraccional (FA) llega a la unidad quiere decir que no se neutralizo por estos ácidos, en éste estudio se obtuvieron valores promedio de 0.08 y 0.07 para LAA e ICAyCC, respectivamente, por lo cual se concluye que la acidez estuvo controlada por los ácidos mencionados anteriormente.

En la figura 49 se observa que los resultados mostraron una función exponencial significativa positiva entre el FA y el pH, lo que concluye que se lleva a cabo una neutralización tanto en LAA (Norte), donde los pH son más alcalinos, como en ICAYCC (Sur), siendo la acidez controlada principalmente por el sulfato y nitrato.

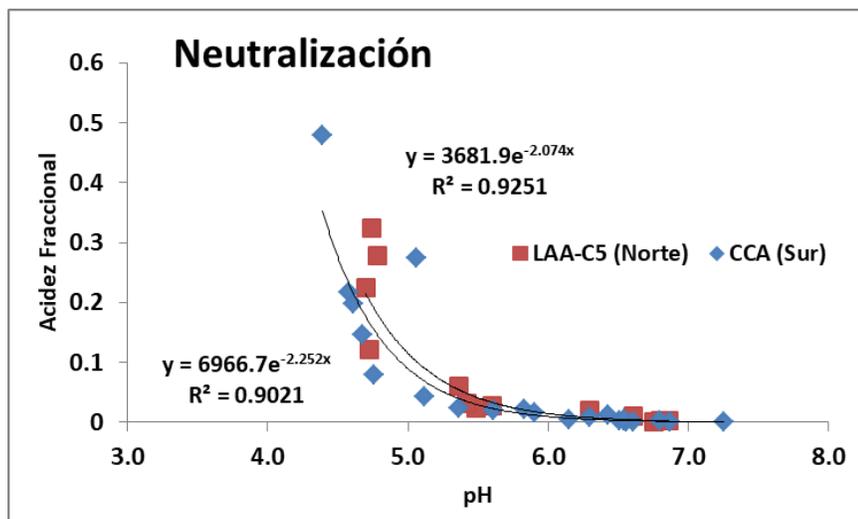


Figura 49. Relación entre FA y pH en muestras de agua de lluvia en los sitios: LAA (Norte) y ICACC (Sur)

Es importante mencionar que la neutralización por debajo del nivel de la nube ocurre debido al amoníaco, ya que tanto el NH_4^+ como en el NH_3 disminuye su concentración conforme aumenta la altura, también a este nivel ocurre la adsorción del SO_2 en partículas que contiene Ca^{2+} y Mg^{2+} , de acuerdo a lo reportado en la composición iónicas de las $\text{PM}_{2.5}$, existe la presencia de estos dos cationes, lo que sugiere que también participan en esta adsorción (Balasubramanian, R., *et al.* 2001).

La neutralización se puede dar por componentes alcalinos, tales como, NH_4^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , por lo cual se realizó el cálculo del efecto neutralizante de los cationes mencionados anteriormente, mediante la siguiente ecuación:

$$NF_{xi} = \frac{X_i}{\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-}$$

Ec. (5.4.2)

Donde:

NF_{xi} = Factor neutralizante del componente alcalino correspondiente en [$\mu\text{Eq/L}$]

X_i = Concentración del componente alcalino correspondiente en [$\mu\text{Eq/L}$]

$[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ = Suma de las concentraciones de sulfato y nitrato en [$\mu\text{Eq/L}$]

Por otro lado, para evaluar la disponibilidad de amoníaco para la neutralización de especies ácidas (H_2SO_4 , HNO_3) en la atmósfera, se determinó el índice de disponibilidad de amonio (AAI) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$AAI = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \times 100$$

Ec. (5.4.3)

Donde:

AAI = Índice de disponibilidad del amonio en porcentaje (%)

NH_4^+ corresponde a la concentración de amonio [mol]

$\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ corresponde a la suma de la concentración de sulfato y nitrato [mol]

Si $AAI < 100\%$, hay un déficit de amonio y no se podrá lograr la neutralización del sulfato y el nitrato; si $AAI = 100\%$, ocurre la neutralización de sulfato y nitrato; si el valor de $AAI > 100\%$, entonces hay suficiente amonio para neutralizar completamente los ácidos sulfúrico y nítrico.

Finalmente para poder asegurar cuál de estos dos iones contribuye más a la acidez de la lluvia, se determinó mediante la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ obteniendo un valor promedio de 1.19 y 1.10 en LAA-C5 y ICAyCC, respectivamente, lo cual demuestra que el ácido sulfúrico influye en mayor proporción a la acidez del depósito atmosférico húmedo que el ácido nítrico. Adicionalmente, se obtuvo en la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ valores que no exceden la unidad, por lo cual se puede inferir que el amonio no neutraliza completamente a las especies nitrosas, suprimiendo la presencia de nitratos como se observa en la Tabla 8.

De acuerdo al cálculo realizado para obtener el factor de neutralización se puede concluir que el NH_4^+ es el catión principal que neutraliza, posteriormente el Ca^{2+} sin embargo,

muestra una baja relación, en la zona norte (LAA) se obtuvo un promedio de 1.56, mientras que en la zona sur (ICAyCC) se observó un promedio de 0.99 (Tabla 8)

En cuanto al Índice de Amonio Disponible (AAI) la zona norte (LAA-C5) fue de 156%, por lo cual hubo suficiente amonio para neutralizar a los iones sulfato y nitrato. Además de tener una relación positiva con el Ca^{2+} y Mg^{2+} , los cuales también pueden influir en la neutralización de los iones, dando lugar a un pH de la lluvia más alcalino. Sin embargo, en la zona sur, el AAI fue menor del 100%, lo que sugiere que no hubo suficiente amonio para neutralizar los iones ácidos, a pesar de tener una relación positiva con el Ca^{2+} no fue lo suficientemente significativa para actuar como neutralizante.

Tabla 8. Neutralización de las muestras del depósito húmedo

Sitio	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$	Factor Neutralizante			AAI (%)
			$\text{Ca}^{2+}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$	$\text{Mg}^{2+}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$	$\text{NH}_4^+ / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$	
LAA	1.19	0.82	0.44	0.07	1.56	156
ICACC	1.10	0.66	0.46	0.00	0.99	99

- **Correlación de iones en el agua de lluvia**

Se aplicó una correlación de los iones presentes en la lluvia para determinar las posibles fuentes:

➤ En LAA (Zona Norte):

La correlación más significativa fue entre NO_3^- y NH_4^+ ($r = 0.82$) y SO_4^{2-} y NH_4^+ ($r = 0.64$) puede deberse a las posibles reacciones con los ácidos HNO_3 y H_2SO_4 , respectivamente, y el compuesto alcalino NH_4^+ . Lo que concuerda con lo obtenido en la neutralización que refleja el hecho de haber suficiente amonio para neutralizar los iones sulfato y el resto participar en la formación de nitratos.

Por otra parte, la correlación entre SO_4^{2-} y NO_3^- ($r = 0.77$), sugiere que provienen de una misma fuente, como lo es la quema de combustibles fósiles y actividades industriales provenientes de la emisión de sus precursores (SO_2 y NO_x)

La correlación entre Ca^{2+} y HCO_3^- ($r = 0.66$), sugiere la disolución del mineral CaCO_3 , correspondiente a la piedra caliza, durante el proceso de lavado de la atmósfera (Mouli y col., 2005), de acuerdo con lo reportado por Vega *et al.* 2021 la zona norte se encuentra próxima al complejo Tula-Tepeji donde hay cementeras y se realiza la extracción de piedra caliza o también proviene de construcciones o demolición de edificios.

Otra de las correlaciones que se encontró fue entre SO_4^{2-} y Cl^- ($r = 0.62$) estos iones en conjunto con K^+ pueden ser un indicador de la quema de biomasa (Vega E. *et al.* 2021). Finalmente, K^+ y Na^+ ($r = 0.60$) pueden indicar un origen de la corteza terrestre por la resuspensión del polvo de los suelos, como la presencia de feldspatos alcalinos (Keresztesi, Á., *et al.* 2019).

El dendograma muestra la asociación de dos grupos que provienen de una misma fuente, el primero corresponde a Ca^{2+} y HCO_3^- y K^+ y Na^+ , como se mencionó anteriormente, ambos corresponden a la resuspensión de polvo de material geológico. Un segundo grupo está conformado por SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y Cl^- , que corresponden a fuentes antropogénicas, sin embargo, la asociación de NH_4^+ y Cl^- no muestra una correlación de Spearman significativa.

Gráfica de Correlación Spearman en LAA Depósito Húmedo

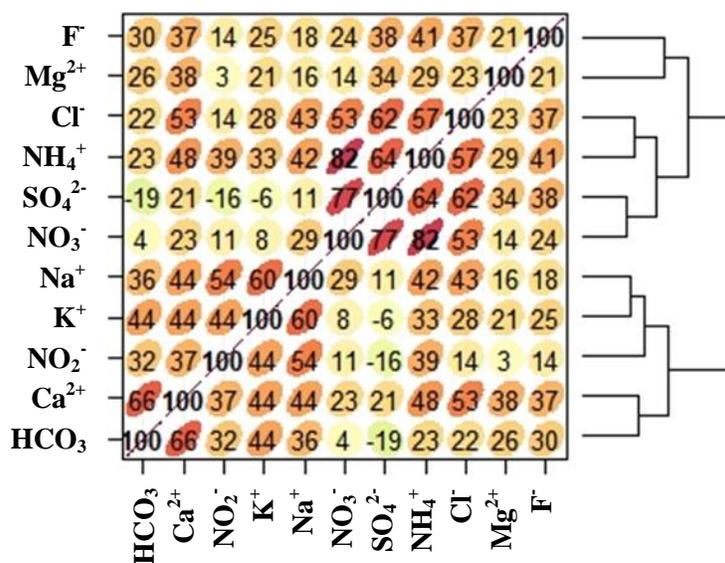


Figura 50. Correlación de iones en depósito húmedo en LAA-C5 (Norte)

➤ En ICAYCC (Zona Sur)

En la zona sur, la correlación más representativa fue entre el NO_3^- y NH_4^+ ($r = 0.78$) y SO_4^{2-} y NH_4^+ ($r = 0.73$), relacionado con las posibles reacciones con los ácidos (H_2SO_4 y HNO_3) y el compuesto alcalino NH_4^+ (Keresztesi, Á., *et al.* 2019). De igual manera, los iones SO_4^{2-} y NO_3^- ($r = 0.78$) están correlacionados significativamente, lo que sugiere una fuente común, como lo es la quema de combustibles fósiles y actividades industriales.

Se encontró una correlación significativa entre K^+ y Na^+ ($r = 0.70$) sugiriendo la presencia de feldespatos alcalinos (Keresztesi, Á., *et al.* 2019). También se mostró una correlación entre Ca^{2+} y K^+ ($r = 0.63$), esta asociación está relacionada con polvos de carretera y construcción (Yu, J., *et al.* 2018). La correlación entre Ca^{2+} y HCO_3^- ($r=0.64$) puede corresponder a la formación de CaCO_3 , originada en la zona norte y se transporte al sur.

K^+ y Cl^- ($r = 0.60$) pueden estar asociados a polvo mineral en conjunto con Mg^{2+} y Na^+ , el Cl^- relacionados con la quema de biomasa (Vega E. *et al.* 2021).

Gráfica de Correlación Spearman en ICACC Depósito Húmedo

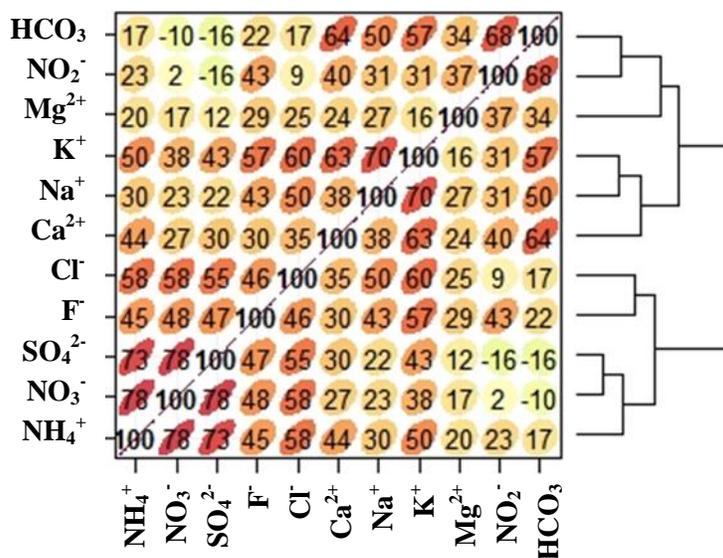


Figura 51. Correlación de iones en depósito húmedo en ICACC (Sur)

Las correlaciones que se encontraron tanto en el depósito húmedo como en las $PM_{2.5}$ fueron: (NO_3^- y NH_4^+), (SO_4^{2-} y NH_4^+) y (SO_4^{2-} y NO_3^-) en ambos sitios, lo cual sugiere el proceso de neutralización y su asociación con fuentes en común. Sin embargo, en la zona sur (ICACC) se observaron correlaciones tanto en partículas como en el depósito húmedo entre (K^+ y Na^+) y (Ca^{2+} y K^+) relacionados con la resuspensión de polvo y presencia de feldspatos.

Capítulo 6. Conclusiones

En este estudio se determinó la asociación de los contaminantes de la atmósfera, SO_2 y NO_x , los cuales son gases precursores de la lluvia ácida y el depósito húmedo (ion sulfato y nitrato) en las $\text{PM}_{2.5}$ de dos sitios de la Ciudad de México: zona norte (LAA) y sur (ICACC), el aumento de concentraciones de SO_2 y NO_x influyen directamente en el aumento de ion sulfato y nitrato en $\text{PM}_{2.5}$.

Se muestrearon las $\text{PM}_{2.5}$ en LAA e ICACC de la Ciudad de México durante dos temporadas: Lluvias (Julio a Octubre) y Seca-Fría (Noviembre a Febrero) del año 2019 y 2020 de acuerdo a lo establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2021. La colecta del depósito atmosférico húmedo se realizó diariamente durante el periodo de Julio a Octubre del 2019, seleccionando los días que hubo evento de lluvia y coincidieron con los días del muestreo de $\text{PM}_{2.5}$.

Se determinó la concentración de las $\text{PM}_{2.5}$ obteniendo un promedio de $15 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en LAA y de $9 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para ICACC en la temporada de lluvias, en cuanto a la temporada seca-fría se obtuvo un promedio de $24 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en LAA y de $19 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para ICACC que comparado con el LMP para un promedio de 24h de la norma ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$) las concentraciones se encontraron dentro de los valores permitidos. Aunado a lo anterior, se identificó la variabilidad estacional de las concentraciones, presentando los valores bajos durante la temporada de lluvias por el lavado de la atmósfera y los valores más altos durante la temporada seca-fría, debido al aumento de emisiones de SO_2 y NO_x y las inversiones térmicas por bajas temperaturas.

Posteriormente, se caracterizó la composición química de las $\text{PM}_{2.5}$ donde se determinaron las concentraciones de las fracciones: elementos traza, iones, carbón orgánico y carbón elemental durante las temporadas correspondientes y en ambos sitios de muestreo:

- LAA (Norte) durante la temporada de lluvias la fracción carbonosa (OC y EC) fue la más representativa, aportando 49% (OC 38% + EC 11%), seguido de los aerosoles secundarios (NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^-) que representaron el 34% de composición química de las $\text{PM}_{2.5}$ y con un menor porcentaje el material geológico (11%). En cambio en la temporada seca-fría se observó un aumento en los aerosoles

secundarios, obteniendo un 47%, seguido del OC con un porcentaje que disminuyó al 31% y el material geológico (10%). En ambas temporadas los elementos traza y sales aportaron <5%.

- ICACC (Sur) predominó la fracción de aerosoles secundarios aportó el mayor porcentaje a las $PM_{2.5}$ con 45% y 49%, consecutivamente la fracción carbonosa (OC 35% + EC 7%) y (OC 33% + EC 6%) en la temporada de lluvias y seca-fría, respectivamente y con una menor concentración el material geológico del 8%, mientras que los elementos traza y sales contribuyeron <4% en ambas temporadas de la composición de las partículas.

Se observó en ambos sitios una variabilidad estacional donde los aerosoles secundarios y la fracción carbonosa (OC y EC) aumentaron sus concentraciones durante la temporada seca-fría.

Otro aspecto importante que se determinó en las muestras de $PM_{2.5}$ fue la neutralización observando que durante la temporada de lluvias en ambos sitios (LAA e ICACC) no había suficiente amonio para neutralizar el sulfato teniendo como consecuencia la supresión de la formación de nitratos, mientras que durante la temporada seca-fría hubo suficiente amoniaco para neutralizar el sulfato en las $PM_{2.5}$ y dejando el resto para reaccionar con HNO_3 y formar nitratos.

Adicionalmente, el cálculo de factor de enriquecimiento logró determinar que la presencia de altas concentraciones de P, S, Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Br y Pb en ambas zonas de la Ciudad de México son de origen antropogénico. En cambio, K y Na se relacionaron con fuentes antropogénicas únicamente en la zona sur, también se observó la presencia de Hg solamente en un día de muestreo en la zona norte. La presencia de metales en la atmósfera también contribuye a la acidificación de las partículas.

Finalmente se correlacionaron las concentraciones del ion sulfato y nitrato, tanto en las $PM_{2.5}$ como en el depósito húmedo obteniendo correlaciones significativas entre el (NO_3^- y NH_4^+), (SO_4^{2-} y NH_4^+) y (SO_4^{2-} y NO_3^-) en ambos sitios; las dos primeras sugieren el proceso de neutralización y su asociación con fuentes en común, mientras que el último par esta relacionado con la quema de combustibles fósiles y actividades industriales que emiten

a los precursores (SO_2 y NO_x). En cambio, específicamente para la zona sur (ICACC) tanto en partículas como en el depósito húmedo se observaron correlaciones entre (K^+ y Na^+) y (Ca^{2+} y K^+) relacionados con la resuspensión de polvo y presencia de feldespatos.

El corredor Tula-Vita-Apasco es uno de los principales contribuyentes en la emisión de SO_2 y NO_x , junto con el Ca^{2+} , sugiriendo una contaminación regional. Sin embargo, las industrias ubicadas en la zona norte de la ciudad de México (industria química, alimentaria, papel, fabricación de vidrio) también emiten grandes cantidades de contaminantes, incluyendo metales. Además el sector automovilístico/transito vial, contribuyen a las altas concentraciones de OC y EC, por el uso excesivo de combustibles fósiles.

Referencias Bibliográficas

- Almanza, VH, Molina, LT y Sosa, G. (2012). Contribución de hollín y SO₂ a los supersitios de la campaña MILAGRO de antorchas elevadas en la Refinería de Tula. *Química y física atmosférica*, 12 (21), 10583-10599.
- Almanza, VH, Molina, LT, Li, G., Fast, J. y Sosa, G. (2014). Impacto de fuentes industriales externas en los niveles regional y local de SO₂ y O₃ de la megaciudad de México. *Química y física atmosférica*, 14 (16), 8483-8499.
- Arlene M. Fiore, Vaishali Naik & Eric M. Leibensperger (2015) Air Quality and Climate Connections, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65:6, 645-685, DOI: 10.1080/10962247.2015.1040526
- Ayres, J., Maynard, R., & Richards, R. (2006). *Air pollution and health* (3rd ed.). London: Imperial College Press.
- Atanacio, A. J. y Cohen, D. D., (2016.) The IAEA/RCA fine and coarse PMF receptor fingerprint database.s.l.:*Australian Nuclear Science and Technology Organisation*.
- ATSDR (1997). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña Toxicológica el fósforo blanco (versión actualizada) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- ATSDR (1999). Agency for Toxic Substances and Disease Registry Toxicological profile for mercury. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR (2003). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña Toxicológica del Selenio (edición actualizada)(en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- ATSDR (2012). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña Toxicológica del Cromo (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.

- Baird, C. (2001). “*Química ambiental*”. España. Editorial Reverté. Pp.116-129, 179-194
- Baklanov, A., Molina, L., & Gauss, M. (2016). Megacities, air quality and climate. *Atmospheric Environment*, 126, 235-249. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.11.059
- Balasubramanian, R., Victor, T. & Chun, N. Chemical and Statistical Analysis of Precipitation in Singapore. *Water, Air, & Soil Pollution* 130, 451–456 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1013801805621>
- Balti, E., Echouffo-Tcheugui, J., Yako, Y., & Kengne, A. (2014). Air pollution and risk of type 2 diabetes mellitus: A systematic review and meta-analysis. *Diabetes Research And Clinical Practice*, 106(2), 161-172. doi: 10.1016/j.diabres.2014.08.010
- Battaglia Jr., MA, Weber, RJ, Nenes, A. y Hennigan, CJ: Efectos del carbono orgánico soluble en agua sobre el pH del aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 14607–14620, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14607-2019>, 2019.
- Barrera Cifuentes, A. C., & Rojas Pérez, A. L. (2009). Evaluación de iones presentes en PM2.5, de las localidades de Fontibón y Kennedy en ambientes intra y extramurales. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/74
- Benítez-García, S.-E., Kanda, I., Wakamatsu, S., Okazaki, Y., & Kawano, M. (2014). Analysis of Criteria Air Pollutant Trends in Three Mexican Metropolitan Areas. *Atmosphere*, 5(4), 806–829. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/atmos5040806>
- Borlaza, L. J. S., Weber, S., Uzu, G., Jacob, V., Cañete, T., Micallef, S., Trébuchon, C., Slama, R., Favez, O., and Jaffrezo, J.-L.: *Disparities in particulate matter (PM10) origins and oxidative potential at a city scale (Grenoble, France) – Part 1: Source apportionment at three neighbouring sites*, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 5415–5437, <https://doi.org/10.5194/acp-21-5415-2021>, 2021.
- Buseck, P. R., & Adachi, K. (2008). “*Nanoparticles in the atmosphere*”. *Elements*, 4(6), 389-394.
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., & Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120, 1-28.

- Campos, A., Alcaraz, G. I., Herrera, E. F., Sosa, M., Jiménez, J., Delgado, M., & Puga, S. (2007). “Análisis temporal de las concentraciones, distribución de tamaño y morfología de partículas suspendidas menores a 10 micras en la ciudad de Chihuahua, México”. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 3(1), 44-51.
- Canales-Rodríguez, Miguel Á, Quintero-Núñez, Margarito, Castro-Romero, Telma G, & García-Cuento, Rafael O. (2014). “Las Partículas Respirables PM10 y su Composición Química en la Zona Urbana y Rural de Mexicali, Baja California en México”. *Información tecnológica*, 25(6), 13-22. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642014000600003>
- Clappier, A., Thunis, P., Beekmann, M., Putaud, J. P., & de Meij, A. (2021). Impact of SO_x, NO_x and NH₃ emission reductions on PM_{2.5} concentrations across Europe: Hints for future measure development. *Environment International*, 156, 106699.
- CENAPRED (2019). Centro Nacional de Prevención de Desastres. Reporte Volcán. Retrieved 4 May 2021, from http://www.cenapred.gob.mx/reportesVolcanGobMX/Procesos?tipoProceso=detallesReporteVolcan&id_registro=8210&caso_reporte=0
- Chow, J. C., Watson, J. G., Edgerton, S. A., & Vega, E. (2002). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment*, 287(3), 177-201.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Chang, M. O., Robinson, N. F., Trimble, D., & Kohl, S. (2007). The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(9), 1014-1023.
- Chow, J. C., & Watson, J. G. (2017). Enhanced Ion Chromatographic Speciation of Water-Soluble PM_{2.5} to Improve Aerosol Source Apportionment. *Aerosol Science and Engineering*, 1(1), 7-24.
- Concentrations of fine particulate matter (PM_{2.5}). (2019). Retrieved 22 November 2019, from https://www.who.int/gho/phe/air_pollution_pm25_concentrations/en/Leyes y Normas del Sector Medio Ambiente. (2018). Retrieved 22 October 2019, from

<https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/leyes-y-normas-del-sector-medio-ambiente>

Delgado, M. (2002). *Estudio Correlativo de la Concentración de Elementos Tóxicos con el Tamaño de Partícula* (Doctoral dissertation, Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México).

Dirección de Monitoreo Atmosférico. Aire.cdmx.gob.mx. (2014). Retrieved 20 May 2020, from <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=YaBgcpKk¬a=Ymg=>.

Dirección de Monitoreo Atmosférico. (2019). “Índice de Calidad del Aire”. Retrieved 6 September 2019, from <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnmI=%27&dc=Zw==>

Environmental Protection Agency (2009), “Integrated Science Assessment for Particulate Matter”. EPA/600/R-08/139F.

Fang, T., Guo, H., Zeng, L., Verma, V., Nenes, A., & Weber, R. J. (2017). Highly acidic ambient particles, soluble metals, and oxidative potential: a link between sulfate and aerosol toxicity. *Environmental science & technology*, 51(5), 2611-2620.

Flores, R. M., Mertoğlu, E., Özdemir, H., Akkoyunlu, B. O., Demir, G., Ünal, A., & Tayanç, M. (2020). A high-time resolution study of PM_{2.5}, organic carbon, and elemental carbon at an urban traffic site in Istanbul. *Atmospheric Environment*, 223, 117241.

Gallego Picó, A., González Fernández, I., & Sánchez Gimeno, B. (2012). “Contaminación atmosférica.” Madrid: UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia. Pp 65-73, 99-124, 150-171, 183-200, 261-276

García-Escalante, J. S., García-Reynoso, J. A., Jazcilevich-Diamant, A., & Ruiz-Suárez, L. G. (2014). The influence of the Tula, Hidalgo complex on the air quality of the Mexico City Metropolitan Area. *Atmósfera*, 27(2), 215-225.

Gray, H. A., Cass, G. R., Huntzicker, J. J., Heyerdahl, E. K., & Rau, J. A. (1986). Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science & Technology*, 20(6), 580-589.

- Greaver, T. L., Sullivan, T. J., Herrick, J. D., Barber, M. C., Baron, J. S., Cosby, B. J., ... & Novak, K. J. (2012). Ecological effects of nitrogen and sulfur air pollution in the US: what do we know?. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 10(7), 365-372.
- Hennigan, C. J., Izumi, J., Sullivan, A. P., Weber, R. J., and Nenes, A.: A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2775–2790, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2775-2015>, 2015.
- Hernández-López, A. E., del Campo, J. M. M., ÁLVAREZ, V. M., VALLE-HERNÁNDEZ, B. L., Mejía-Ponce, L. V., Pineda-Santamaría, J. C., ... & de Observatorios Atmosféricos, R. U. (2021). A STUDY OF PM_{2.5} ELEMENTAL COMPOSITION IN SOUTHWEST MEXICO CITY AND DEVELOPMENT OF RECEPTOR MODELS WITH POSITIVE MATRIX FACTORIZATION. *Rev. Int. Contam. Ambie*, 37, 67-88.
- Huang, K., Zhuang, G., Xu, C., Wang, Y., & Tang, A. (2008). The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmospheric Research*, 89(1-2), 149-160.
- Jaimes Palomera, Mónica del Carmen, sustentante (2017). Diseño del monitoreo de compuestos precursores de ozono en la atmósfera de la Ciudad de México y su Área Metropolitana
- Johnson, K. S., Foy, B. D., Zuberi, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Xie, Y., ... & Shutthanandan, V. (2006). Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12), 4591-4600.
- Keene, W. C., A. A. P. Pszenny, J. N. Galloway, and M. E. Hawley. 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res.* 91 (D6):6647–58. doi:10.1029/JD091iD06p06647.
- Keresztesi, Á., Birsan, M.V., Nita, I.A. et al. Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017. *Environ Sci Eur* 31, 50 (2019). <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>

- Krecl, P., Targino, A. C., Landi, T. P., & Ketznel, M. (2018). Determination of black carbon, PM_{2.5}, particle number and NO_x emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development. *Atmospheric Environment*, 186, 229-240.
- Leblond, S., Colin, J. L., Galsomiès, L., Gombert, S., & Leblond, S. (2020). Pollution atmosphérique par les métaux. In *Pollution atmosphérique par les métaux*. EDP Sciences.
- Li, Y., Chang, M., Ding, S., Wang, S., Ni, D., & Hu, H. (2017). Monitoring and source apportionment of trace elements in PM_{2.5}: Implications for local air quality management. *Journal of environmental management*, 196, 16-25.
- Liu, H., Talifu, D., Ding, X., Wang, X., Abulizi, A., Tursun, Y., ... & Zhang, Y. (2021). Particles liquid water and acidity determine formation of secondary inorganic ions in Urumqi, NW China. *Atmospheric Research*, 105622.
- Lucarelli, F., Barrera, V., Becagli, S., Chiari, M., Giannoni, M., Nava, S., ... & Calzolari, G. (2019). Combined use of daily and hourly data sets for the source apportionment of particulate matter near a waste incinerator plant. *Environmental Pollution*, 247, 802-811.
- Lumen (2018). Abundance of elements in the Earth crust. [En línea] Disponible en: <https://courses.lumenlearning.com/geology/chapter/reading-abundance-of-elements-in-earths-crust/>
- McMurry, P. H., Shepherd, M. F., & Vickery, J. S. (Eds.). (2004). *Particulate matter science for policy makers: A NARSTO assessment*. Cambridge University Press.
- Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., & Baez, A. (2003). Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 37(25), 3581-3591.
- NADP (2017). National Atmospheric Deposition Program. "Acid Rain". Retrieved 29 October 2019, from <http://nadp.slh.wisc.edu/educ/acidrain.aspx>
- NOM-025-SSA1-2014. (2014). Salud ambiental. *Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación*. Ciudad de México.

- Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de Calidad del Aire Ambiente. (2019). Retrieved 1 November 2019, from <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/4-normas-oficiales-mexicanas-nom-de-calidad-del-aire-ambiente>
- PAOT, Procuraduría Ambiental y del Ordenamiento Territorial (2008). “Estado de la lluvia ácida en la zona metropolitana del Valle de México”. Retrieved 24 October 2019, from <http://www.paot.org.mx/centro/libros/documento/cap07.pdf>
- Piña, A. A. (2011). “¿Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los diversos tipos de fuentes contaminantes?”. Palibrio.
- Pye, H. O., Nenes, A., Alexander, B., Ault, A. P., Barth, M. C., Clegg, S. L., ... & Zuend, A. (2020). The acidity of atmospheric particles and clouds. *Atmospheric chemistry and physics*, 20(8), 4809-4888.
- Querol Carceller, X. (2018). La calidad del aire en las ciudades (1st ed., pp. 244-250).
- Qi, M., Jiang, L., Liu, Y., Xiong, Q., Sun, C., Li, X., ... & Yang, X. (2018). Analysis of the characteristics and sources of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} in the Beijing, Tianjin, and Langfang region, China. *International journal of environmental research and public health*, 15(7), 1483.
- Ramos-Herrera, S, Bautista-Margulis, R, & Valdez-Manzanilla, A. (2010). “Estudio estadístico de la correlación entre contaminantes atmosféricos y variables meteorológicas en la zona norte de Chiapas, México”. *Universidad y ciencia*, 26(1), 65-80. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0186-29792010000100005&lng=es&tlng=es.
- REDDA (2017). Red de Depósito Atmosférico. Retrieved 15 October 2019, from <http://www.paot.org.mx/centro/libros/documento/cap07.pdf>
- Retama, A., Neria-Hernández, A., Jaimes-Palomera, M., Rivera-Hernández, O., Sánchez-Rodríguez, M., López-Medina, A., & Velasco, E. (2019). “Fireworks: a major source of inorganic and organic aerosols during Christmas and New Year in Mexico city”. *Atmospheric Environment: X*, 2, 100013.

Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Jayne, J. T., Mortimer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson, K. S., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Cardenas, B., Bernabé, R. M., Márquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Leshner, R., Shirley, T., and Jimenez, J. L.: Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 925–946, <https://doi.org/10.5194/acp-6-925-2006>, 2006

Saxena, P., & Naik, V. (Eds.). (2018). *Air pollution: sources, impacts and controls*. CABI.

Secretaría del Medio Ambiente. (2001). Estadísticas del medio ambiente del Distrito Federal y zona metropolitana, 2000.

SEDEMA (2007). Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México. Informe Climatológico Ambiental del Valle de México 2006.

SEDEMA. (2016). Secretaría del Medio Ambiente de México. Análisis histórico de los beneficios en la salud de la población asociados a la calidad del aire en la ciudad de México entre 1990 y 2015. Retrieved from <http://www.data.sedema.cdmx.gob.mx/beneficios-en-salud-por-la-mejora-de-la-calidad-del-aire/descargas/analisis-espanol.pdf>.

SEDEMA (2016). Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Programas de Calidad del Aire e Inventario de Emisiones. Ciudad de México. Septiembre, 2018.

SEDEMA (2017). Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México. Noviembre, 2017.

SEDEMA (2020) Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2018. Dirección General de Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo de Calidad del Aire.

SEDEMA (2021) Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México 2018. Dirección General de

Calidad del Aire, Dirección de Proyectos de Calidad del Aire. Ciudad de México. Agosto, 2021.

SEMARNAT (2012). Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM_{2.5}. Editora Punto Final Gráficos S.A. de C.V. Estado de Mexico. Noviembre, 2012.

SEMARNAT. INECC (2020). Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Calidad del aire en la Cuenca Atmosférica de Tula. Agosto, 2020.

Seinfeld, J., & Pandis, S. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, (3rd ed.). John Wiley & Sons.

Seoánez Calvo, M. (2002). *Tratado de la contaminación atmosférica: problemas, tratamiento y gestión* (No. 363.7392 S4T7).

Shruti, V. C., Rodríguez-Espinosa, P. F., Martínez-Tavera, E., & Hernández-Gonzalez, D. (2018). Metal concentrations in recent ash fall of Popocatepetl volcano 2016, Central Mexico: Is human health at risk?. *Ecotoxicology and environmental safety*, 162, 324-333.

Strategies for Mitigating Air Pollution in Mexico City. International Transport Forum. (2017). Retrieved from <https://www.itf-oecd.org/strategies-mitigating-air-pollution-mexico-city-media-release>.

SNIGF (2021). Sistema Nacional de Información y Gestión Forestal. Informes semanales de Incendios Forestales. Recuperado el 6 de noviembre de 2021, de <https://snigf.cnf.gob.mx/incendios-forestales/>

Strauss, W., Mendoza Sierra, J., & Mainwaring, S. J. (1990). *Contaminación del aire: causas, efectos y soluciones* (No. 363.7392 S912c). México, MX: Trillas.

Sosa Echeverría, R., Bravo Alvarez, H., Fuentes García, G., Rosas de Alva, S., Granados Hernández, E., & Sánchez Alvarez, P. (2017). Estimation of mercury emissions in the carboelectric plants of Mexico. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(2), 325-336.

- Sotelo Ruíz, E. D., González Hernández, A., Cruz Bello, G., Moreno Sánchez, F., & Cruz Cárdenas, G. (2011). Los suelos del Estado de México y su actualización a la base referencial mundial del recurso suelo 2006. *Revista mexicana de ciencias forestales*, 2(8), 71-84.
- Su, J., Zhao, P., Ding, J., Du, X., & Dou, Y. (2021). Insights into measurements of water-soluble ions in PM_{2.5} and their gaseous precursors in Beijing. *Journal of Environmental Sciences*, 102, 123-137.
- Tan, Z. (2014). *Air Pollution and Greenhouse Gases*. Singapore: Springer Singapore.
- ToxFAQs™: Anhídrido sulfuroso (Sulfur Dioxide) | ToxFAQ | ATSDR. (2016). Retrieved from: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts116.html#:~:text=El%20anh%C3%ADrido%20sulfuroso%20es%20un,de%20la%20fundici%C3%B3n%20del%20cobre.
- Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. Science of the total environment*, 400(1-3), 270-282.
- U.S. EPA. Air Quality Criteria For Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final Report, 2006). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-05/004aF-cF, 2006.
- Vallero, D. (2014). *Fundamentals of air pollution* (5th ed.). Waltham: Academic Press.
- Vega, E., López-Veneroni, D., Ramírez, O., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2021) Particle-bound PAHs and Chemical Composition, Sources and Health Risk of PM_{2.5} in a Highly Industrialized Area. *Aerosol and Air Quality Research*, 21, 210047.
- Vega, E., Mugica, V., Reyes, E., Sanchez, G., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2001). Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 35(23), 4033-4039.
- Vega, E., Ruiz, H., Escalona, S., Cervantes, A., Lopez-Veneroni, D., Gonzalez-Avalos, E., & Sanchez-Reyna, G. (2011). Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003–2004. *Atmospheric Pollution Research*, 2(4), 477-483. doi: 10.5094/apr.2011.054

- Vega, E., Lowenthal, D., Ruiz, H., Reyes, E., Watson, J. G., Chow, J. C., ... & Alastuey, A. (2009). *Fine particle receptor modeling in the atmosphere of Mexico City*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59(12), 1417-1428.
- Vega E., & Martínez G. (2004). *Estudio integral de partículas atmosféricas en la Ciudad de México*. México: Instituto Mexicano del Petróleo.
- Wang, Y., Tang, G., Zhao, W., Yang, Y., Wang, L., Liu, Z., ... & Wang, Y. (2020). Different roles of nitrate and sulfate in air pollution episodes in the North China Plain. *Atmospheric Environment*, 224, 117325.
- Warner, K., & Wark, C. (2014). “*Contaminación del aire: Origen y control*” México. Limusa. pp. 18-38.
- WHO (2021). World Health Organization. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary.
- Witkowska, A., Lewandowska, A., & Falkowska, L. M. (2016). Parallel measurements of organic and elemental carbon dry (PM₁, PM_{2.5}) and wet (rain, snow, mixed) deposition into the Baltic Sea. *Marine pollution bulletin*, 104(1-2), 303-312.
- Wu, Y., Xu, Z., Liu, W., Zhao, T., Zhang, X., Jiang, H., & Zhou, X. (2016). Chemical compositions of precipitation at three non-urban sites of Hebei Province, North China: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Research*, 181, 115-123.
- Yan Han, Hong Xu, Xiaohui Bi, Fengmei Lin, Li Jiao, Yufen Zhang & Yinchang Feng (2019) The effect of atmospheric particulates on the rainwater chemistry in the Yangtze River Delta, China, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 69:12, 1452-1466, DOI: 10.1080/10962247.2019.1674750
- Yokelson, R. J., Urbanski, S. P., Atlas, E. L., Toohey, D. W., Alvarado, E. C., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., Fisher, M. E., Wold, C. E., Campos, T. L., Adachi, K., Buseck, P. R., and Hao, W. M.: *Emissions from forest fires near Mexico City*, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5569–5584, <https://doi.org/10.5194/acp-7-5569-2007>, 2007.

Yu, J., Yan, C., Liu, Y., Li, X., Zhou, T., & Zheng, M. (2018). Potassium: a tracer for biomass burning in Beijing?. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(9), 2447-2459.

Zhu, R. X., Nie, X. H., Chen, Y. H., Chen, J., Wu, S. W., & Zhao, L. H. (2020). Relationship between particulate matter (PM_{2.5}) and hospitalizations and mortality of chronic obstructive pulmonary disease patients: A meta-analysis. *The American Journal of the Medical Sciences*.