



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

**“DETERMINACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN DE PARTÍCULAS FINAS EN
LA ZONA INDUSTRIAL DE TULA, HIDALGO”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA

ING. YRANY MAYERLING RUBIO GOMEZ

TUTOR PRINCIPAL

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

COMITÉ TUTORAL

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

DR. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, AGOSTO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ
SECRETARIO: DR. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ
1^{ER}. VOCAL: DRA. MARÍA GABRIELA SÁNCHEZ REYNA
2^{DO}. VOCAL: DR. VICTOR HUGO ALMANZA VELOZ
3^{ER}. VOCAL: DRA. ELIZABETH VEGA RANGEL

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

- SECCIÓN DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL DEL INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

TUTOR DE TESIS:

DRA. ELIZABETH VEGA RANGEL



FIRMA

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada...

A Dios

Por su bendición en mi andar.

A mi madre Zaida Gomez Montes

Por ser mi inspiración, la persona que me ama incondicionalmente.

A mi padre Apolinar Rubio Urbina

Por sus ganas de verme triunfar.

A mi hermana Michel Rubio Gomez

Por brindarme su compañía y complicidad, es un orgullo para mí ser su hermana mayor.

A mis familiares y seres queridos

Por el apoyo y la confianza que depositan en mí. Especialmente a mis abuelas Teresa Urbina y Rosa Montes, a quienes amo, agradezco su ternura y sus consejos.

AGRADECIMIENTOS

Extiendo mis agradecimientos...

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* por permitir mi desarrollo académico.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* por el apoyo económico otorgado mediante la beca de posgrado, bajo el No. CVU: 1148480.

Al *Programa de posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería*, la *Facultad de Ingeniería* y el *Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático* por recibirme y proporcionar los espacios técnicos para mi formación de Maestría.

A mi tutora principal, la *Dra. Elizabeth Vega Rangel*, por la enseñanza, la orientación y el compromiso brindado durante mis estudios de Maestría.

Al *Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado* por el apoyo económico otorgado para participar en el XX Congreso Internacional y XXVI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales “ANCA”, llevado a cabo en Chetumal, Quintana Roo, México.

Al *Programa de Apoyo para la Titulación y Obtención de Grado* del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático por el apoyo económico otorgado mediante la beca del fondo especial de ingresos extraordinarios.

Al comité tutorial conformado por la *Dra. Brenda Alcántar Vázquez*, el *Dr. Armando González Sánchez*, la *Dra. Gabriela Sánchez Reyna* y el *Dr. Victor Almanza Veloz*, por la asesoría y las aportaciones valiosas a este trabajo.

Al *Dr. Omar Ramírez Hernández* de la Universidad Militar Nueva Granada, Colombia, por compartir sus conocimientos que ayudaron al cumplimiento del objetivo de este trabajo.

A mis compañeros de la sección de contaminación Ambiental, el *M.I. Mauro Cortez Huerta*, la *M.I. Daimy Ávila Rodríguez* y el *M.I. Rafael Antonio Durán*, por estar presentes y conformar el equipo “MCA”; y el *M.I. Erick Arellano Hernández* por su amistad.

A mis seres queridos, la *Sra. Zaida Gomez Montes*, la *Ing. Michel Rubio Gomez*, la *Ing. Blanca Cano Sarmiento* y el *C. Valente Palomino Hernandez*, por su apoyo y motivación, que han sido determinantes para el cumplimiento de esta meta. De igual manera, al *Dr. Dorance Becerra Moreno* de la Universidad Francisco de Paula Santander, Colombia, por el apoyo y motivación para seguir mis estudios de posgrado.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	iii
ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIGLAS	viii
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. JUSTIFICACIÓN	2
1.3. HIPÓTESIS	3
1.4. OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	4
2.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	4
2.2. PARTÍCULAS.....	5
2.2.1. EFECTOS POR LA EXPOSICIÓN A LAS PARTÍCULAS.....	8
2.2.2. NORMATIVIDAD.....	11
2.3. EMISIONES DE PARTÍCULAS EN ZONAS INDUSTRIALES DE MÉXICO.....	12
2.3.1. EMISIONES DE PARTÍCULAS FINAS EN LA ZONA INDUSTRIAL DE TULA	17
2.4. ASOCIACIÓN DE LAS ESPECIES QUÍMICAS DE LAS PARTÍCULAS FINAS CON LAS FUENTES DE EMISIÓN.....	20
2.5. MODELOS DE RECEPTOR	22
2.5.1. BASES TEÓRICAS DEL MODELO PMF.....	25
2.5.2. MODELOS DE RECEPTOR EN LA GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE..	31
CAPÍTULO 3 ÁREA DE ESTUDIO	34
3.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	34
3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO	34
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA	39
4.1. METODOLOGÍA GENERAL	39
4.2. MUESTREO Y ANÁLISIS QUÍMICO	40
4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PM _{2.5}	41
4.2.2. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA	41
4.3. VALIDACIÓN Y PRUEBAS DE CONSISTENCIA DE LOS DATOS	43

4.4. TRATAMIENTO DE DATOS DE INGRESO AL MODELO.....	45
4.5. APLICACIÓN DEL MODELO DE RECEPTOR CON EPA-PMF	48
4.6. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES	53
CAPÍTULO 5 RESULTADOS	56
5.1. CONCENTRACIONES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM _{2.5}	56
5.1.1. VARIACIÓN ESPACIOTEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE PM _{2.5} EN LA ZONA DE TULA.....	56
5.1.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PM _{2.5} EN LA ZONA DE TULA.....	60
5.2. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES CON LA APLICACIÓN DEL MODELO PMF 70	
5.2.1. MODELACIÓN PRELIMINAR Y EVALUACIÓN DEL AJUSTE DEL PMF	71
5.2.2. FUENTES DE EMISIÓN DE PM _{2.5} . EN TULA	80
5.2.3. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES EN MÚLTIPLES SITIOS DURANTE LA TEMPORADA SECA-FRÍA.....	91
5.3. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS MODELADOS CON EL INVENTARIO DE EMISIONES.....	95
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	101
6.1. CONCLUSIONES	101
6.2. RECOMENDACIONES.....	103
CAPÍTULO 7 REFERENCIAS	105
7.1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXOS	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de los procesos de formación de partículas.....	6
Figura 2. Esquema de la dinámica del origen de las partículas.....	7
Figura 3. Afectación según el tamaño de las partículas a los tejidos del cuerpo humano...	10
Figura 4. Distribución municipal de las emisiones de PM _{2.5} (Mg/año) en México.	15
Figura 5. Distribución de industrias y estaciones de monitoreo de calidad del aire en la Cuenca atmosférica de Tula.	18
Figura 6. Distribución municipal de las emisiones de PM _{2.5} (Mg/año) en el Estado de Hidalgo (el recuadro muestra la región Atitalaquia-Tula).....	19
Figura 7. Mapa de ubicación de los sitios de estudio.....	35
Figura 8. Registro fotográfico de los sitios de muestreo y las fuentes de emisión de partículas.	37
Figura 9. Esquema metodológico de identificación de fuentes de emisión en Tula.	39
Figura 10. Vista inicial del EPA-PMF.	48
Figura 11. Ejemplos de Concentraciones/Incertidumbres.....	51
Figura 12. Vista de “Base Model Run” en el EPA-PMF.	52
Figura 13. Vista de “Base Model Results” en el EPA-PMF.	54
Figura 14. Estadística básica de las concentraciones de PM _{2.5} en los sitios de muestreo. ..	56
Figura 15. Variación temporal de las concentraciones de PM _{2.5} en los sitios de muestreo durante las temporadas S-C y S-F de 2010 y 2011.	58
Figura 16. Composición química promedio de 24 horas de PM _{2.5} del muestreo realizado a los sitios AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA.....	61
Figura 17. Distribución espacial de los porcentajes de concentración promedio de SO ₄ ²⁻ en los sitios de muestreo.....	63
Figura 18. Rosa de vientos durante el periodo del muestreo (años 2010 y 2011) de PM _{2.5} para los sitios: a) ATO y b) APA.	63
Figura 19. Distribución espacial de los porcentajes de concentración promedio de Ca en los sitios de muestreo.	65
Figura 20. Distribución espacial de los porcentajes de concentración promedio de Pb en los sitios de muestreo.	66
Figura 21. Coeficientes de correlación de las pruebas de validación por consistencia de los datos de PM _{2.5} de los ocho sitios de muestreo.	67
Figura 22. Variación de los datos de concentración de PM _{2.5} y de suma de especies químicas de acuerdo con las temporadas.	68
Figura 23. Resumen de la corrida base utilizando la base de datos con todos los sitios de muestreo y todas las temporadas de estudio en el PMF.	71
Figura 24. Gráficos de las concentraciones de PM _{2.5} medidos y modelados con el PMF. .	76
Figura 25. Prueba $Q_{True}/Q_{Theoric}$ para las corridas realizadas a los datos de la temporada S-F.	79
Figura 26. Variación de las concentraciones de PM _{2.5} observadas contra las modeladas de la temporada S-F para la corrida base con siete factores en el EPA-PMF.	79

Figura 27. Gráfico de dispersión de las concentraciones de $PM_{2.5}$ observadas contra las modeladas de la temporada S-F para los siete factores en el EPA-PMF.....	80
Figura 28. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio APA obtenidos con el PMF..	82
Figura 29. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio ATO obtenidos con el PMF. .	83
Figura 30. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio POL obtenidos con el PMF. .	84
Figura 31. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio SUS obtenidos con el PMF. .	85
Figura 32. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio TLA obtenidos con el PMF. .	86
Figura 33. Contribuciones de las fuentes potenciales de emisión de $PM_{2.5}$ en los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA del corredor industrial de TULA.	87
Figura 34. Perfiles de contribución con PMF para la zona industrial de Tula (Hidalgo) en la temporada S-F.	92
Figura 35. Gráfico circular con la contribución de las $PM_{2.5}$ de los factores obtenidos mediante el modelo PMF para la temporada S-F.	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las partículas según el tamaño.	6
Tabla 2. Estándares de concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ permitidas en el aire ambiente para diferentes países.....	12
Tabla 3. Emisiones de $PM_{2.5}$ en las zonas de mayor contribución de partículas en México.	16
Tabla 4. Especies químicas utilizadas como trazadoras de fuentes de emisión de $PM_{2.5}$. ..	21
Tabla 5. Comparación entre los modelos de receptor comúnmente utilizados para el análisis de datos de partículas.....	24
Tabla 6. Ubicación de los sitios de estudio.....	36
Tabla 7. Cálculos del análisis gravimétrico para la determinación de la concentración de partículas en el aire ambiente.	41
Tabla 8. Factores de corrección utilizados en el balance de materia de $PM_{2.5}$	44
Tabla 9. Descripción de los análisis presentados por el EPA-PMF.	54
Tabla 10. Relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ de los sitios medidos durante las temporadas S-C y S-F..	59
Tabla 11. Correlaciones (r) obtenidas de las pruebas para la validación de los datos.....	66
Tabla 12. Correlaciones (r) y pendientes (b) del balance entre aniones y cationes clasificado por temporadas para cada sitio de muestreo.	69
Tabla 13. Categorización de las especies de acuerdo con la relación de S/N de los sitios de muestreo.	73
Tabla 14. Resumen de los parámetros de ajuste de las corridas base en el modelo PMF para los sitios de muestreo en Tula.....	74
Tabla 15. Categorización de las especies de acuerdo con la relación de S/N, para el grupo de datos en la temporada S-F.	78
Tabla 16. Resumen de la corrida base de la temporada S-F en el programa EPA-PMF.	78
Tabla 17. Relación de las fuentes identificadas con las especies trazadoras del perfil de Fuente modelado con PMF.....	88
Tabla 18. Fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ reportadas en el INEM de la zona de Tula y las obtenidas mediante modelación con el PMF.....	97
Tabla 19. Industrias con mayores aportes de $PM_{2.5}$ para los municipios de la zona de Tula según el INEM.....	98
Tabla 20. Fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ reportadas en el INEM y las obtenidas mediante modelación con el PMF para los sitios ATO y TLA.....	99

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIGLAS

Ag	Plata
Al	Aluminio
AMA	Sitio de muestreo ubicado en Amanali Country Club & Náutica, Hidalgo
AMPIP	Asociación Mexicana de Parques Industriales
APA	Sitio de muestreo ubicado en el Centro de Rehabilitación Santa María Apaxco, Estado de México
AQG	<i>Air quality guidelines</i> (Directrices de Calidad del Aire)
As	Arsénico
ATO	Sitio de muestreo ubicado en la Escuela Superior de Atotonilco de Tula, Hidalgo
Atm.	Atmósfera
Ba	Bario
BAM	<i>Beta Attenuation Monitor</i> (Atenuación de Radiación Beta)
Be	Berilio
BEN	Sitio de muestreo ubicado en la Parroquia de San Miguel Arcángel Jagüeyes, Estado de México
Bi	Bismuto
Ca	Calcio
Ca ²⁺	Ion calcio
Cd	Cadmio
Ce	Cerio
CH ₄	Metano
CIN	Sitio de muestreo ubicado en el Hospital Integral Cinta Larga, Hidalgo
Cl ⁻	Cloruro
CMB	<i>Chemical Mass Balance</i> (Balance Químico de Masas)
CMIC	Cámara Mexicana de la Industria de la Construcción
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DOF	Diario Oficial de la Federación
EC	<i>Elemental Carbon</i> (Carbono Elemental)
EEA	<i>European Environment Agency</i> (Agencia Europea Ambiental)
Fe	Hierro
g/cm ³	Gramos/centímetros cúbicos
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
Hg	Mercurio
HNO ₃	Ácido nítrico

HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografía Líquida de Alta Resolución)
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Plasma Acoplado Inductivamente a Espectrometría de Masas)
IMPROVE	<i>Interagency Monitoring of Protected Visual Environments</i> (Monitoreo Interinstitucional de Entornos Visuales Protegidos)
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
INEM	Inventario Nacional de Emisiones de México
K	Potasio
K ⁺	Ion potasio
Km	Kilómetros
LGEEPA	Ley General del Equilibrio ecológico y la Protección al Ambiente
Li	Litio
Li ⁺	Ion de litio
L/min	Litros/minuto
MDL	<i>Minimum Detection Limit</i> (Límite Mínimo de Detección)
MeV	10 ⁶ electronvoltios
Mg	Magnesio
Mg ²⁺	Ion magnesio
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno
m ³ /h	Metros cúbicos/hora
Na	Sodio
Na ⁺	Ion sodio
NAAQS	<i>National Ambient Air Quality Standards</i> (Estándares Nacionales de Calidad del Aire Ambiental)
NH ₃	Amoníaco
NH ₄ ⁺	Amonio
Ni	Níquel
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
NO ₃ ⁻	Nitrato
N ₂ O	Óxido nitroso
OC	<i>Organic Carbon</i> (Carbono Orgánico)
OMS	Organización Mundial de la Salud (WHO, <i>World Health Organization</i>)
Pb	Plomo
PM	<i>Particles Matter</i> (Partículas)
PMF	<i>Positive Matrix Factorization</i> (Factorización Positiva de matrices)
PM ₁₀	Partículas con diámetro aerodinámico ≤ 10 micrómetros
PM _{2.5}	Partículas con diámetro aerodinámico ≤ 2.5 micrómetros

POL	Sitio de muestreo ubicado en la Escuela Primaria Andrés Molina Enríquez, Estado de México
PST	Partículas Suspendidas Totales
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i> (Politetrafluoroetileno)
Q_{Robust}	Valor de ajuste $Q_{Robusto}$
$Q_{Theoric}$	Valor de ajuste $Q_{Teórico}$
Q_{True}	Valor de ajuste $Q_{Verdadero}$
O_3	Ozono
Rb	Rubidio
RETC	Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
Sb	Antimonio
Sc	Escandio
S-C	Temporada Seca-Caliente
SEDEMA	Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SEMARNATH	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de Hidalgo
S-F	Temporada Seca-Fría
Si	Silicio
SIINEM	Subsistema de Información del Inventario Nacional de Emisiones de México
Sn	Estaño
S/N	Signal/Noise ratio (relación Señal/Ruido)
SO _x	Óxidos de azufre
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₄ ²⁻	Sulfato
Sr	Estroncio
SUS	Sitio de muestreo ubicado en el Rancho El Suspiro, Estado de México
Mg/año	Megagramos/año
Tb	Terbio
TEOM	<i>Tapered-Element Oscillating Microbalance</i> (Microbalanzas Oscilantes de Elemento Cónico)
TLA	Sitio de muestreo ubicado en el Centro de Salud Tlaxcoapan, Hidalgo
TOR	<i>Thermal/Optical Reflectance</i> (Reflectancia Termo-Óptica)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)
V	Vanadio
V_m	Volumen de la muestra de partículas finas
W_m	Masa de la muestra de partículas finas
Y	Itrio
Zn	Zinc
°C	Grados Celsius
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Microgramos/metro cúbico
μm	Micrómetros

RESUMEN

Las altas concentraciones de partículas finas ($PM_{2.5}$ o partículas con diámetro aerodinámico $\leq 2.5 \mu m$) en el aire representan efectos adversos para la salud humana y el ambiente. Específicamente, las zonas industriales son sectores de interés debido no solo por las altas emisiones de diversos contaminantes a la atmósfera, sino por ser uno de los principales contribuyentes de $PM_{2.5}$ por causa de los diferentes procesos de combustión y a las múltiples actividades. En consecuencia, la identificación y cuantificación de las fuentes de partículas es esencial, a fin de que las autoridades ambientales tengan la información científica para establecer estrategias de gestión informadas que aseguren la mejora de la calidad del aire.

En este sentido, el presente trabajo de investigación contribuyó en la identificación y cuantificación de fuentes potenciales de emisión de $PM_{2.5}$ con la aplicación del modelo de Factorización Positiva de Matrices (PMF) en la zona industrial de Tula, Hidalgo. Para esto, se consideraron los datos de la composición química de las partículas en ocho sitios con diferentes usos de suelo, durante las temporadas seca-caliente y seca-fría.

Los resultados mostraron que, en los sitios cercanos a la industria se observaron las mayores concentraciones de $PM_{2.5}$, en comparación con los sitios rurales. Además, en todos los sitios, las concentraciones fueron más altas durante la temporada seca-caliente, mientras que, en la temporada seca-fría incluyendo los últimos días de la época de lluvias, se presentaron las concentraciones más bajas. Así mismo, se encontró que los aerosoles inorgánicos secundarios (SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^-), las especies carbonáceas (OC y EC) y los elementos del material geológico (Ca, Si, Fe, Al, Fe y Mg) son los principales componentes de las $PM_{2.5}$. Las categorías de fuentes identificadas con el modelo PMF incluyen: quema de combustibles fósiles, emisiones vehiculares, emisiones industriales, polvos resuspendidos (de corteza, carreteras e industrias), quema de biomasa y aerosoles secundarios. Se observó que el uso de combustibles fósiles fue el mayor contribuyente de la masa total de $PM_{2.5}$ (38 %). Además, se encontró que la contribución de las emisiones industriales del modelo de receptor presenta una diferencia significativa (15 %) en comparación con el inventario de emisiones de Hidalgo.

ABSTRACT

High concentrations of fine particulate matter (PM_{2.5} or particles with aerodynamic diameter $\leq 2.5 \mu\text{m}$) in the air represent adverse effects on human health and the environment. Specifically, industrial zones are sectors of interest due not only to the high emissions of various pollutants into the atmosphere, but also because they are one of the main contributors of PM_{2.5} due to different combustion processes and multiple activities. Consequently, the quantifying and identifying of particulate matter sources are essential so that environmental authorities have scientific information to help establish informed management strategies ensuring air quality improvement.

In this sense, the present research work contributed to the identification and quantification of potential sources of PM_{2.5} using the Positive Matrix Factorization (PMF) model in the industrial zone of Tula, Hidalgo. For this, data on the chemical composition of particles from eight sites with different land uses, during the dry-hot and dry-cold seasons, were considered.

The results showed that, the highest concentrations of PM_{2.5} were observed at sites near the industry compared to rural sites. Furthermore, in all sites, concentrations were higher during the dry-hot season, while in the dry-cold season, including the last days of the rainy period, concentrations were lowest. Likewise, secondary inorganic aerosols (SO₄²⁻, NH₄⁺ y NO₃⁻), carbonaceous species (OC and EC) and elements of geological material (Ca, Si, Fe, Al, Fe and Mg) were the main components of PM_{2.5} in Tula. The Source categories identified using the PMF model include: fossil fuel combustion, vehicular emissions, industrial emissions, resuspended dust (from crust, roads and industry), biomass burning and secondary aerosols. It was observed that fossil fuel usage constitutes the most significant contributor to the total mass of PM_{2.5} (38 %). In addition, the contribution of industrial emissions calculated by the receptor model showed a significant difference (15 %) compared to the Hidalgo's emissions inventory.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

La exposición a altas concentraciones de partículas (PM, por sus siglas en inglés) en el aire está asociada a la generación de efectos adversos sobre la salud humana y el ambiente (Groma et al., 2022; Zhang et al., 2022). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), estableció seis contaminantes criterio que evalúan la calidad del aire, donde están incluidas las fracciones finas (PM_{2.5}) y gruesas (PM₁₀). Especialmente, las PM_{2.5} se han considerado como la fracción con mayor impacto negativo en la salud de las personas que, debido a su tamaño, pueden ingresar al sistema respiratorio profundo (SEDEMA, 2020). Algunas de las enfermedades que se han relacionado con la exposición al aire contaminado con PM_{2.5} son: el cáncer de pulmón, daño en el sistema nervioso, y enfermedad cardiorrespiratoria, entre otras (Groma et al., 2022; Harrison et al., 2016; Hime et al., 2018; Sonwani & Shukla, 2022).

La contaminación del aire ambiente por PM_{2.5} es un problema relevante que debe ser atendido con estrategias de control enfocadas a sus fuentes de emisión. El sector industrial es una de las fuentes de mayor interés por ser grandes contribuyentes de PM, entre otros contaminantes atmosféricos. Las fuentes de PM pueden incluir el tráfico vehicular, el material geológico, brisa marina, la incineración, la quema de combustóleo, la quema de biomasa, y la combustión de carbón, entre otras (Galvão et al., 2021; Harrison, 2020; Jeričević et al., 2019). En el campo de las ciencias atmosféricas, es posible generar información para conocer las fuentes que contaminan un determinado sitio. Una de las herramientas para la identificación y determinación de la contribución de las fuentes son los modelos de receptor (Hopke, 2015).

La aplicación de modelos de receptor permite la comprensión de la calidad del aire sobre la influencia de las distintas fuentes de emisión y la evaluación de las posibles estrategias de gestión para la protección de la salud humana (Aklilu et al., 2023; Liu et al., 2019). Los métodos más usados en la aplicación de modelos de receptor incluyen: “Balance Químico de Masa” (CMB, por

sus siglas en inglés), “Unmix”, “Factorización Positiva de Matrices” (PMF, por sus siglas en inglés), por mencionar algunos (Jeričević et al., 2019; Wang et al., 2020). El modelo PMF, desarrollado por la USEPA es el más utilizado y es de libre acceso (Wang et al., 2020). La versión 5.0 más actual de PMF tiene la ventaja de que solo requiere conocer la caracterización química de las emisiones de PM, que utiliza el modelo para distribuir la masa (Norris et al., 2014).

El presente estudio tiene como objetivo identificar y cuantificar las fuentes potenciales de emisión de $PM_{2.5}$ en la zona de Tula (Hidalgo, México) utilizando el modelo de receptor PMF. Para su aplicación se utilizaron datos de ocho sitios del área de influencia de Tula, durante 2010 y 2011 en diferentes épocas del año. En esta zona se localizan diversas industrias entre las que se encuentran la Refinería “Miguel Hidalgo” de Petróleos Mexicanos (PEMEX-Refinación); así como, varias industrias cementeras (“Cementera Cruz Azul”, “Cementos Tolteca”, “CEMEX de México S.A. de C.V.”, “Cementos Fortaleza” anteriormente con el nombre de “Lafarge Cementos S.A. de C.V.”, y “Geocycle-Holcim México”); y la Central Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” de la Comisión Federal de Electricidad (CFE).

1.2. JUSTIFICACIÓN

Se requiere generar información mediante una metodología que permita la identificación y cuantificación de fuentes potenciales de emisión de partículas finas, que sirva como apoyo para la toma de decisiones informada sobre el control de la calidad del aire, especialmente en la zona industrial de Tula. Cabe resaltar que Tula, es una zona denominada crítica debido a las condiciones topográficas, meteorológicas, demográficas y las múltiples fuentes de emisión que generan altas concentraciones de contaminantes a la atmósfera (DOF, 2012). El conocimiento de la composición química detallada de las partículas en el aire ambiente es crucial para evaluar mediante un modelo de receptor, el tipo de fuente que afecta a un sitio específico. La aplicación de modelos matemáticos va a permitir conocer cuáles son las fuentes de emisión que deben controlarse, tomando en cuenta las especies químicas trazadoras, que se utilizan para identificar las fuentes de emisión. En este trabajo se utiliza el modelo de receptor PMF para identificar las fuentes de emisión de $PM_{2.5}$, así como su contribución en la zona industrial de Tula (Hidalgo).

1.3. HIPÓTESIS

La concentración y la composición química de partículas finas en muestras ambientales permitirán, con la aplicación del modelo Factorización Positiva de Matrices (PMF), determinar las fuentes potenciales de emisión que afectan la zona industrial de Tula (Hidalgo).

1.4. OBJETIVOS

General

Identificar las potenciales fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ y cuantificar su contribución en la zona industrial de Tula (Hidalgo) utilizando el modelo de receptor de Factorización Positiva de Matrices.

Específicos

- Actualizar el estado del arte sobre la aplicación del modelo de receptor de Factorización Positiva de Matrices para estimar fuentes de emisión de partículas en zonas industriales.
- Determinar la variación espacial y temporal, así como validar la información de la composición química de muestras ambientales de partículas finas.
- Utilizar la composición química de las partículas finas para determinar las fuentes potenciales de emisión a través del modelo de receptor y comparar los resultados obtenidos con el inventario de emisiones.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La atmósfera es una capa estratificada que rodea el planeta Tierra, compuesta de una mezcla de sustancias mayormente en estado gaseoso (SEMARNAT, 2015), donde solo la subcapa más cercana a la Tierra o troposfera contiene el aire respirable (Dhaka & Kumar, 2023). La contaminación atmosférica o contaminación del aire se define como la modificación de las características naturales de la atmósfera por cualquier agente químico, físico o biológico, denominado como contaminante (OMS, 2023). Generalmente, los contaminantes del aire son sustancias tóxicas o que se encuentran en concentraciones tan altas que representan un peligro para los seres humanos, el ambiente o los bienes materiales (Vallero, 2014).

La contaminación atmosférica puede presentarse en una porción dada de aire, originada por fuentes de emisión locales y/o provenientes de otros lugares (Chen & Taylor, 2018). La presencia de contaminantes está relacionada con una mala calidad del aire, en especial, en zonas urbanas e industriales (Mendez-Astudillo et al., 2022). La calidad del aire es la idoneidad de las características de este medio para no representar riesgos. Se ha estimado que en el 2017, la contaminación del aire causó 4,9 millones de muertes en todo el mundo (Stanaway et al., 2018). Además, se estimó que en el 2019 el 99 % de la población mundial vivía en lugares donde no se cumplían los niveles de contaminantes recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (OMS, 2022).

La OMS desde 1987 estableció las Directrices de Calidad del Aire (AQG, por sus siglas en inglés), con su última actualización en el 2021, para los siguientes contaminantes: dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), PM (PM₁₀ y PM_{2.5}), monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃) (OMS, 2021). Al igual, la USEPA estableció los Estándares Nacionales de Calidad del Aire Ambiental (NAAQS, por sus siglas en inglés) de los contaminantes criterio que incluyen SO₂, NO₂, PM₁₀, PM_{2.5}, CO, O₃ y plomo (Pb) (USEPA, 1997). Estos se consideran como los principales

contaminantes del aire (Filonchyk et al., 2020), por lo cual, los lineamientos de la OMS y USEPA han sido tomados como referentes para legislar la calidad del aire en varios países dentro de los que se encuentra México.

Actualmente, la contaminación del aire es uno de los principales problemas de salud pública, puesto que afecta a gran parte de la población y tiene graves efectos sobre la salud (Ferreira et al., 2019). Especialmente, la contaminación por PM se ha considerado como una situación peligrosa para la salud y el ambiente (Aklilu et al., 2023; Al-Thani et al., 2018; Harrison, 2020). Las principales causas de la contaminación del aire son de origen antrópico como los desarrollos industriales, la expansión de la población, el aumento del consumo de combustible, el tráfico de vehículos y otras (Ali et al., 2019).

2.2. PARTÍCULAS

Las partículas en el aire, PM o también conocidos como aerosoles, son una mezcla de material en estado sólido y líquido que se caracterizan por su tamaño, origen y composición química (Čargonja et al., 2019; Harrison et al., 2016; Harrison 2020). Las partículas tienen una forma irregular, algunas pueden ser detectadas por el ojo humano como el hollín y otras solo pueden observarse solo con un microscopio electrónico (Jamhari et al., 2022; Liati et al., 2019). El tamaño de las partículas se clasifica según el diámetro aerodinámico, lo cual se estableció como el equivalente al de una partícula esférica de densidad unitaria (1 g/cm^3) que tiene la misma velocidad de depositación que la partícula considerada (Weng et al., 2020), independientemente de su forma. En la Tabla 1 se presenta la clasificación y origen de las partículas según su tamaño.

Las partículas finas y gruesas pueden transportarse a escala regional (decenas hasta cientos de kilómetros) después de su emisión en la fuente, mientras que las partículas ultrafinas pueden distribuirse a escala local (cientos de metros o menos). Las partículas ultrafinas presentan una baja concentración debido al aumento de su tamaño en partículas más grandes (Jamhari et al., 2022), por ende, la concentración de las partículas gruesas es mayor que las partículas finas (Oetari et al., 2019).

Tabla 1. Clasificación de las partículas según el tamaño.

Partículas	Diámetro aerodinámico	Origen común
Partículas Suspendidas Totales (PST)	$\leq 100 \mu\text{m}$	Origen natural y antrópico.
Partículas gruesas (PM_{10})	$\leq 10 \mu\text{m}$	Origen natural: materiales de la corteza, sal marina, partículas vegetales, cenizas, etc.
Partículas finas ($\text{PM}_{2.5}$)	$\leq 2.5 \mu\text{m}$	Origen antropogénico: combustión, tráfico vehicular, la industria, etc.
Partículas ultrafinas (PM_1)	$\leq 1 \mu\text{m}$	Procesos de combustión

Fuente: Adaptado de Aslam et al. (2021) y Čargonja et al. (2019).

Los procesos de formación para las partículas ultrafinas inician con la nucleación que es la etapa donde el gas se convierte en una partícula. Estas partículas posteriormente crecen en tamaño por condensación absorbiendo vapores de la fase gaseosa o por coagulación lo cual sucede cuando dos o más partículas se combinan para formar una partícula de mayor tamaño (Sonwani & Shukla, 2022). En cuanto a las partículas gruesas generalmente se forman por resuspensión de polvos, moliendas y abrasión (Falcon-Rodríguez et al., 2016; Zhou et al., 2018). En la Figura 1 se presenta un esquema de la formación de las partículas y el crecimiento.

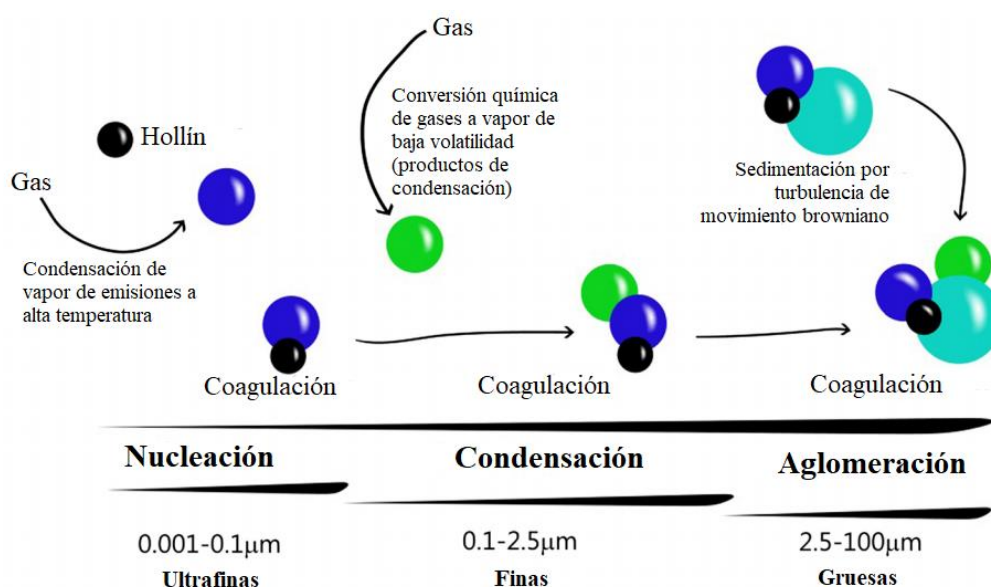


Figura 1. Esquema de los procesos de formación de partículas.

Fuente: Adaptado de Falcon-Rodríguez et al. (2016).

Las partículas pueden ser de origen natural o antropogénico y se clasifican en partículas primarias y secundarias. Las partículas primarias son las que se emiten a la atmósfera directamente por fuentes como industrias, tráfico vehicular, quemadas de combustibles, entre otras. Las partículas secundarias se forman en la atmósfera a partir de reacciones para formar los aerosoles secundarios como NO_3^- (nitrato), SO_4^{2-} (sulfato) y NH_4^+ (amonio); es decir, se forman indirectamente cuando las fuentes como la quema de combustibles emiten precursores que reaccionan con la luz solar y el vapor de agua (Jamhari et al., 2022; Karjalainen et al., 2016; Zhang et al., 2018). En la Figura 2, se presenta un esquema de la dinámica de emisión y la formación de partículas.

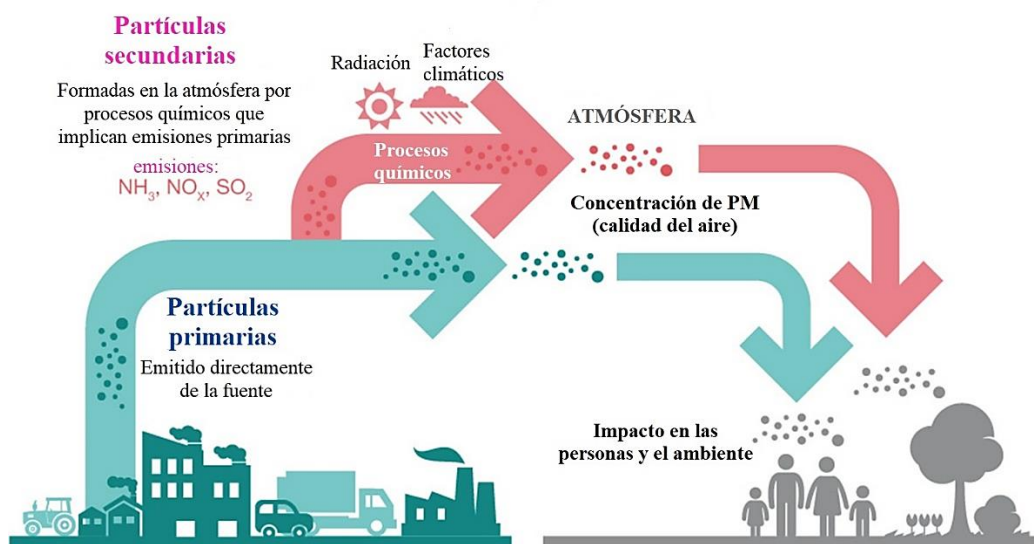


Figura 2. Esquema de la dinámica del origen de las partículas.

Fuente: Adaptado de Watercube (2021).

Los principales componentes de las partículas son: iones solubles como Cl^- (cloruro), Na^+ (ion sodio), Mg^{2+} (ion magnesio), K^+ (ion potasio), NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ y otros; sustancias carbonáceas como Carbono Orgánico (OC, por sus siglas en inglés) y Carbono Elemental (EC, por sus siglas en inglés); material geológico como Si (silicio), Ca (calcio), Al (aluminio), Fe (hierro) y Ba (bario); y elementos traza que están conformados por varios elementos químicos lo cual varía según su origen (Latha et al., 2022). Por ejemplo, V (vanadio) y Ni (níquel) provenientes de la quema de combustibles fósiles, Cu (cobre) de la industria de maquinaria y electromotores, o Se (selenio) de la industria de la electrónica, el plástico, el vidrio y las pinturas, entre otros (Taghvaei et al., 2018).

También, las partículas pueden tener componentes biológicos como pólenes, esporas de hongos, virus, endotoxinas y otros; así como, compuestos orgánicos como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), entre otros (Falcon-Rodriguez et al., 2016).

Las partículas pueden sufrir cambios en sus características como del tamaño o de la composición química, a causa del envejecimiento, debido principalmente al transporte atmosférico y las reacciones químicas que ocurren en el aire (Han et al., 2015). Las condiciones meteorológicas influyen en la composición de las partículas, como el viento que puede ayudar a distribuir las partículas a un largo alcance diluyendo la emisión (Rönkkö et al., 2018).

Es así, que algunos componentes se pueden asociar con emisiones locales o que han sido transportadas de otras regiones, por ejemplo, los aerosoles secundarios como los sulfatos en las partículas, se atribuyen a contaminación proveniente del transporte en la atmósfera, puesto que estos se oxidan lentamente en el aire de SO_2 (dióxido de azufre) a SO_4^{2-} (Manousakas et al., 2017). También, las partículas de sal marina envejecida pueden diferenciarse de la fresca cuando el Cl^- se agota y es menor que el Na^+ , lo cual es causado por la reacción entre el HNO_3 (ácido nítrico) o H_2SO_4 (ácido sulfúrico) en la atmósfera y los componentes de sal marina (Chansuebsri et al., 2022; Manousakas et al., 2017).

2.2.1. EFECTOS POR LA EXPOSICIÓN A LAS PARTÍCULAS

Las altas concentraciones de partículas en el aire tienen efectos adversos tanto para el ambiente como para la salud humana. Las partículas ultrafinas tienen la capacidad de reducir la visibilidad por la formación de niebla a causa de aerosoles en forma de gotas líquidas que permanecen en el aire (Liu et al., 2021). Las partículas finas se consideran el componente más peligroso en eventos de smog, estas partículas le otorgan la característica de nube gris espesa (Ashraf et al., 2022). Las plantas también pueden verse afectadas directamente por la contaminación de partículas, en aspectos morfológicos, fisiológicos y estructurales por la adherencia (Al-Thani et al., 2018; Rai, 2016). Así mismo, Las partículas tienen efectos indirectos que influyen sobre el cambio climático al dispersar o absorber la radiación solar según la composición, es decir, pueden producir un efecto

de enfriamiento (composición dominada por NO_3^- o SO_4^{2-}) o de calentamiento (composición dominada por EC) en el aire, respectivamente (Al-Thani et al., 2018).

Así mismo, las partículas finas y gruesas son responsables de daños en estructuras de interés cultural y civil como monumentos, edificios, etc., debido al asentamiento en las superficies que causa acumulación de partículas y corrosión. La acumulación de partículas en superficies ocurre principalmente por el asentamiento de polvos y la adherencia de EC (también conocido como carbono negro u hollín) (Al-Thani et al., 2018). Por otra parte, la corrosión es causada principalmente por la presencia de componentes ácidos (HNO_3 , H_2SO_4 , etc.) en las partículas del depósito seco que reacciona en una superficie húmeda o que contiene líquido (Al-Thani et al., 2018; Vidal et al., 2019).

Los efectos causados al ambiente por la contaminación de partículas producen perjuicios a la calidad de vida de las personas, sin embargo, los efectos directos a la salud humana son los más preocupantes. Las partículas tienen la capacidad de ingresar al cuerpo humano principalmente por vía respiratoria, y pueden depositarse según su tamaño en los tejidos internos e incluso pueden ingresar al sistema sanguíneo. Las partículas finas son de especial interés, puesto que ingresan con mayor profundidad al sistema respiratorio ocasionando daños graves a la salud. Por su parte, las partículas gruesas ingresan por la nariz depositándose en las vías respiratorias superiores (Chen et al., 2019; Falcon-Rodriguez et al., 2016; Han et al., 2022; Li et al., 2022; Shen et al., 2019; Sulaymon et al., 2020; Zhu et al., 2020), como se explica en la Figura 3.

La relación entre el tamaño de la partícula y los daños a la salud indica que las partículas finas son las más nocivas provocando desde alergias, enfermedades respiratorias, cardiovasculares y neurológicas, incluyendo la muerte (Hime et al., 2018; Zhang et al., 2022). La OMS estima que en el 2019 la exposición a las partículas finas causó 4,2 millones de muertes prematuras (OMS, 2022). La causa del nivel de daño a la salud humana por la exposición a partículas no se limita a la concentración sino también a las características químicas que les confieren una mayor toxicidad.

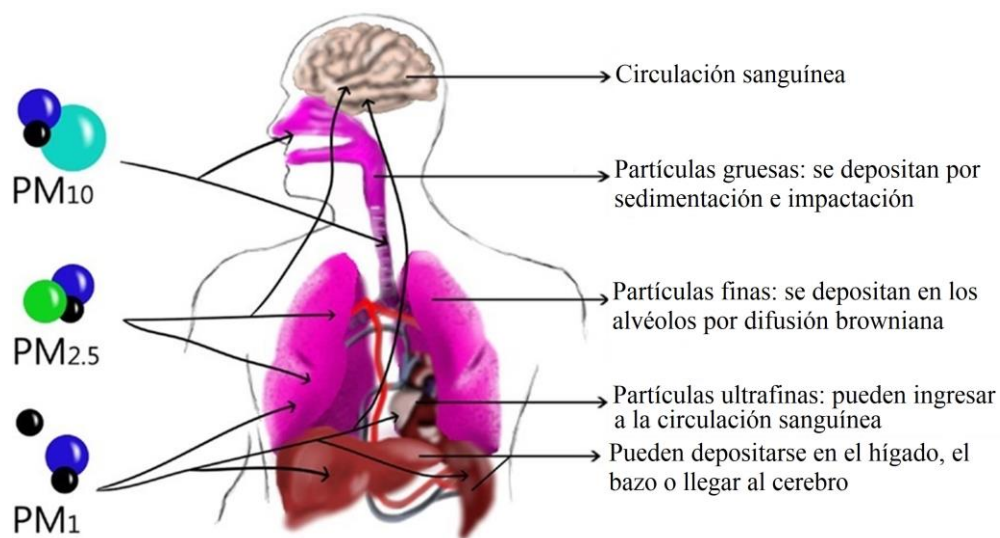


Figura 3. *Afectación según el tamaño de las partículas a los tejidos del cuerpo humano.*

Fuente: Adaptado de Falcon-Rodriguez et al. (2016).

Las partículas con composición química dominada por EC contribuyen en gran medida a los riesgos de salud cardiovascular, especialmente por fuentes como la quema de diésel (Hime et al., 2018). Los Metales pesados y metaloides como Zn (zinc), Cd (cadmio), Hg (mercurio), As (arsénico), Mn (manganeso), Pb, Ni y Cu, se asocian con el riesgo de contraer cáncer en el pulmón y cerebro, así como, de contraer asma y neumonía (Li et al., 2022; Sulaymon et al., 2020). Al igual, los componentes del material geológico o polvos de corteza (Si, Ca, Al, Fe y Ba) tienen implicaciones sobre la salud como asma, neumonía e inflamación en las vías respiratorias; el riesgo de daños a la salud se aumenta en las zonas urbanas debido a que estas partículas de polvo además suelen contener metales y otros elementos provenientes de industrias y vehículos (Hime et al., 2018). También, los componentes biológicos como por ejemplo el polen en las partículas pueden aumentar los síntomas de alergias (Rahman et al., 2019; Sugiyama et al., 2020).

Los factores que influyen en el grado de afectación por partículas en la salud pública dependen del tipo de partículas (concentración y composición química), el tiempo de exposición, las condiciones atmosféricas y de los individuos expuestos (Chatkin et al., 2022). Una exposición a corto plazo (días o semanas) puede provocar síntomas como tos, inflamación y disnea, sin embargo, a largo plazo (meses o años) se ha asociado a enfermedades crónicas que afectan al pulmón y otros órganos internos, incluyendo el cerebro (Braithwaite et al., 2019; Chatkin et al., 2022). Es así como, se han

encontrado relaciones entre la exposición a partículas y el padecimiento de enfermedades mentales como depresión, ansiedad, bipolaridad, hasta el mal desarrollo cognitivo (Braithwaite et al., 2019).

Las condiciones de salud y vulnerabilidad de los individuos expuestos influyen en los riesgos de padecer mayores complicaciones. Las personas con enfermedades preexistentes como diabetes, neumonía, asma y enfermedades cardiorrespiratorias son particularmente vulnerables a efectos dañinos, agravando la situación, causando otras enfermedades o reincidiendo en la enfermedad (Chatkin et al., 2022; Zhu et al., 2020). Las personas que por edad son más susceptibles a los riesgos de la exposición a las partículas son los niños y los adultos mayores, incluso se ha encontrado evidencia de que este contaminante puede provocar bajo peso en los neonatales (Uwak et al., 2021).

2.2.2. *NORMATIVIDAD*

El principio por el cual se rige la legislación ambiental en México es la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) expedido en enero de 1988 por el Diario Oficial de la Federación (DOF). La LGEEPA dentro del Título IV establece en el Capítulo II sobre “Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera”, donde se menciona lo referente al aseguramiento de la calidad del aire satisfactoria para las personas, así como, la reducción y control de emisiones contaminantes a este recurso (DOF, 1988a). En ese mismo año, se expidió el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera. Este reglamento asigna a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) como responsable de expedir normas y vigilar el cumplimiento de lo establecido para la protección de la calidad del aire (DOF, 1988b).

La Norma Oficial Mexicana (NOM) que regula el monitoreo de la calidad del aire para partículas en el aire ambiente en un principio fue la NOM-025-SSA1-1993, la cual establecía los valores de concentración máxima de Partículas Suspendidas Totales (PST), PM₁₀ y PM_{2.5}. Posteriormente, la NOM-025-SSA1-2014 derogó a la NOM de 1993 eliminando las PST y considerando solo las PM₁₀ y PM_{2.5}. Actualmente, la norma de salud ambiental que rige en México es la NOM-025-

SSA1-2021 la cual contiene los criterios para evaluar la calidad del aire ambiente y los valores normados para la concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$ (DOF, 2021). En cuanto a las normas técnicas, México no ha establecido una NOM de métodos de medición para partículas, sin embargo, se consideran los métodos equivalentes que recomienda el estándar *USEPA 40 CFR PART 50* (USEPA, 1997), los cuales consisten en gravimetría, Microbalanza oscilante de elemento cónico (TEOM, por sus siglas en inglés) o Atenuación de Radiación Beta (BAM, por sus siglas en inglés).

Las normas de calidad del aire ambiente establecen un punto de referencia que, según las investigaciones realizadas al respecto, al no sobrepasar el umbral se promueve la protección de la salud de las personas. Al igual que México varios países han considerado valores de concentraciones límites permisibles de PM_{10} y $PM_{2.5}$. En la Tabla 2 se presentan estos valores de concentraciones a condiciones estándar (1 atm. y 25 °C) establecidas a nivel nacional e internacional.

Tabla 2. Estándares de concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ permitidas en el aire ambiente para diferentes países.

País	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Número de días de excedencia por año	Método de medición recomendado	Referencia
	24 horas	Anual	24 horas	Anual			
México	70	36	41	10	0	Gravimetría o TEOM	(DOF, 2021)
Estados Unidos	150*	-	35	12	1	Gravimetría, TEOM o BAM	(USEPA, 1997)
OMS	45*	15	15*	5	3	-	(OMS, 2021)
Unión Europea	50*	40	-	20	35	Gravimetría	(EEA, 2020)
China	150	70	70	35	0	Gravimetría	(De-Leeuw et al., 2016)

*El estándar restringe el número de días de excedencia por año a este valor.

2.3. EMISIONES DE PARTÍCULAS EN ZONAS INDUSTRIALES DE MÉXICO

Las zonas industriales son lugares donde se concentran una gran cantidad de actividades antropogénicas que emiten contaminantes a la atmósfera. En el Informe de la Situación del Medio

Ambiente en México 2018, se estimó que los procesos industriales y la generación de energía aportan aproximadamente el 82 % de los gases de efecto invernadero [dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O)] en el país (SEMARNAT, 2019). Así mismo, el reporte de las emisiones de partículas revela que se emiten tan solo en la Zona metropolitana del valle de México (ZMVM) aproximadamente 38,000 Mg de PM₁₀ y 15,000 Mg de PM_{2.5} al año, donde el 96 % de las emisiones son de origen antropogénico (SEMARNAT, 2019).

Las fuentes de contaminación del aire en las zonas industriales corresponden tanto a plantas de producción que llevan a cabo procesos de transformación de materias primas (refinerías, siderúrgicas, cementeras, farmacéuticas, etc.), como los vehículos que transportan los materiales y productos (Ali et al., 2019; Taiwo et al., 2014; Vega et al., 2021). Del mismo modo, en estas zonas es posible encontrar desarrollos de actividades mineras, plantas de producción de energía y procesos de tratamiento/disposición de residuos (Soleimani et al., 2018). Las emisiones industriales generan partículas principalmente a través del uso de combustibles fósiles (petróleo, combustóleo, coque y otros), quemas en hornos, funcionamiento de turbinas de gas, manejo mecánico de la materia prima y las operaciones de fundición (Ali et al., 2019).

El censo económico del 2019 reportó un total de 579,828 unidades económicas (fábricas) en Industrias Manufactureras, con una mayor cantidad en los municipios de León (Guanajuato), Guadalajara (Jalisco) e Iztapalapa (Estado de México) (Data-México, 2023). Actualmente, en México se registran aproximadamente 430 parques industriales distribuidos en todo el país (AMPIP, 2023). Según el comunicado sobre el Indicador Mensual de la Actividad Industrial por Entidad Federativa del INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), los estados con mayor crecimiento en producción industrial son Tabasco, Puebla, Oaxaca, Quintana Roo, San Luis Potosí, Chihuahua, Hidalgo, Guanajuato, Nuevo León, Estado de México y Ciudad de México. Para el sector de la Minería los estados que más incrementaron en su producción anual fueron Hidalgo, Morelos y Tabasco; en cuanto el sector de la construcción este aumento se registró en los estados de Quintana Roo, Oaxaca, Hidalgo y Baja California (INEGI, 2023).

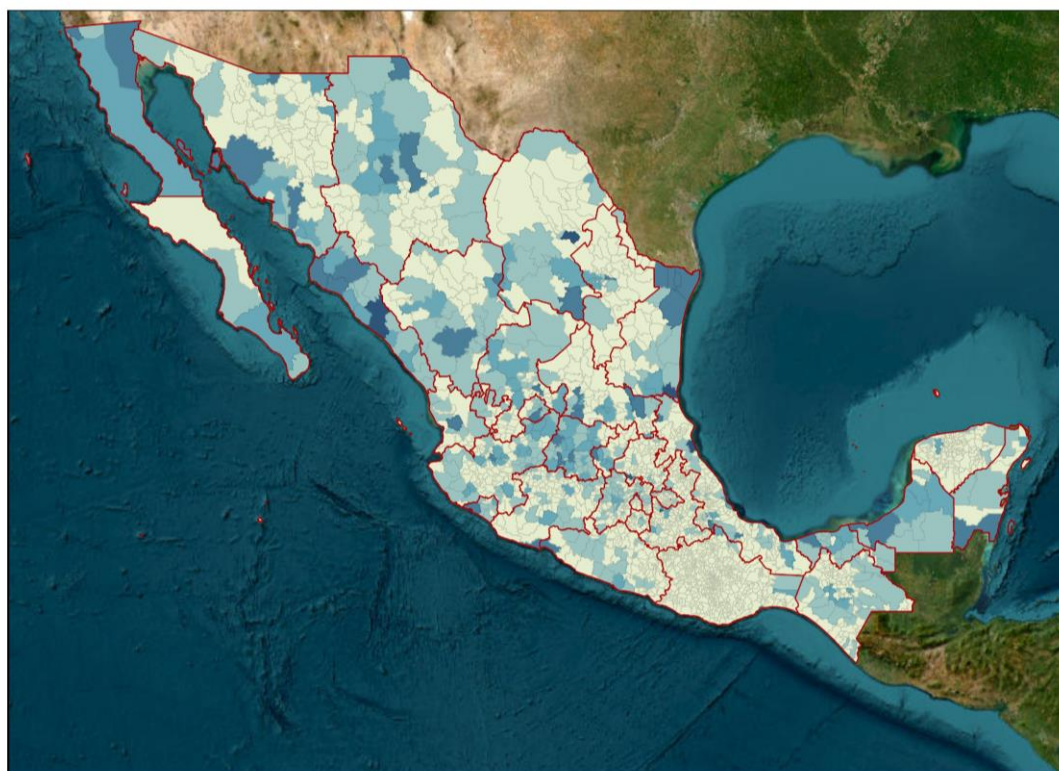
El Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes Criterio (INEM) más reciente del año 2016, presenta las estimaciones de las emisiones de contaminantes (CO, NO_x, SO_x, PM₁₀, PM_{2.5},

COVs y NH₃) generados por las diferentes fuentes de emisión en México (SEMARNAT, 2021). Los inventarios de emisiones se basan en metodologías con cálculos teóricos que consisten en factores promediados con valores registrados experimentalmente, balance de materia o mediciones reales (Cheng et al., 2020). El INEM revela que las zonas con mayores emisiones de partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) a la atmósfera son: ZMVM (Ciudad de México, Estado de México e Hidalgo), Puebla-Tlaxcala (Puebla y Tlaxcala), Monclova-Frontera (Coahuila), Monterrey (Nuevo León), Guadalajara (Jalisco), Tula (Hidalgo) y La Laguna (Coahuila y Durango) (SEMARNAT, 2016). Es notable que algunos de los estados que presentan más crecimiento de producción industrial están relacionados con la alta cantidad de emisiones de partículas, como es el caso del Estado de México, Ciudad de México, Hidalgo y Nuevo León.

Asimismo, el INEM reporta que una de las fuentes fijas que emiten elevadas cantidades de partículas es la generación de energía. En México se desarrollan varias industrias de este sector como las carboeléctricas, hidroeléctricas, nucleoeeléctricas, termoeléctricas, industria eólica y plantas de ciclo combinado (CMIC, 2020). No obstante, la cantidad de emisiones que se generan depende de la producción y los procesos involucrados. Por lo tanto, las industrias de generación de energía eléctrica que más contamina el aire ambiente con partículas en México son las termoeléctricas con 22 plantas en el país. Los mayores aportes corresponden a las plantas termoeléctricas ubicadas en Tula de Allende (Hidalgo), Tuxpan (Veracruz), Altamira (Tamaulipas) y La Unión de Isidoro Montes de Oca (Guerrero) (SEMARNAT, 2016).

Las carboeléctricas también involucran procesos de combustión para la generación de electricidad, lo que conlleva altas cantidades de emisiones de contaminantes a la atmósfera, sin embargo, se encuentran en menor cantidad que las termoeléctricas, con tres plantas en México. También, otras industrias que emiten altas cantidades de partículas son la metalúrgica en especial en la zona de Monclova (Coahuila), y la petroquímica ubicada en Salina Cruz (Oaxaca) (SEMARNAT, 2016).

En la Figura 4 se presenta la distribución de las emisiones de PM_{2.5} para cada municipio en México. Este mapa se obtuvo a través de Subsistema de Información del Inventario Nacional de Emisiones de México (SIINEM).



March 14, 2023

Estados ———

Menor a 354

354 - 1,156

1,156.1 - 2,923

2,923.1 - 6,194

Mayor a 6,194

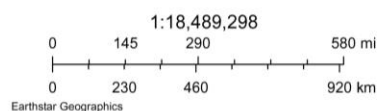


Figura 4. Distribución municipal de las emisiones de $PM_{2.5}$ (Mg/año) en México.

Fuente: SIINEM (2016).

En la Tabla 3 se presentan los valores de las emisiones de partículas finas en las zonas que se registran las emisiones más altas en México según los datos del INEM más reciente, las cuales se ubican en áreas urbanas e industrializadas. Esta tabla se basa en datos calculados en los inventarios de emisiones, considerando fuentes puntuales (industrias), de área (emisiones domésticas, agrícolas y ganaderas; quemas a cielo abierto y tratamiento de residuos; calles pavimentadas y no pavimentadas; entre otras), móviles y naturales.

Tabla 3. Emisiones de PM_{2.5} en las zonas de mayor contribución de partículas en México.

Zona	Tipo de fuente	Emisión (Mg/ año)	Contribución regional (%)	Fuente principal	Sitio con mayor emisión	Referencia
ZMVM (Ciudad de México, Estado de México y Tizayuca-Hidalgo)	Industrial	3,174.40	19.25	Generación de energía e industrias metálicas.	Alcaldías Azcapotzalco y Álvaro Obregón (Ciudad de México), y municipios de Apaxco, Tlalnepantla y Tultitlán (Estado de México)	(SEDEMA, 2021)
	De área	5,906.15	35.79	Quemas a cielo abierto.		
	Móvil	7,097.50	43.01	Autobuses y vehículos de carga.		
	Natural	322.05	1.95	Erosión eólica del suelo.		
Monclova-Frontera (Coahuila)	Industrial	20,208.6	31.1	Metalúrgicas.	Municipio Monclova	(PROAIRE, 2017)
	De área	6,695.7	10.3	Quemas agrícolas.		
	Móvil	1,936.9	3.0	Vehículos \geq 3 toneladas.		
	Natural	36,107.5	55.6	Emisiones erosivas.		
Monterrey (Nuevo León)	Industrial	3,221.0	63.7	Petróleo y petroquímica.	Municipio Cadereyta Jiménez	(Molina-Pasquel et al., 2019)
	De área	1,207.5	23.9	Caminos no pavimentados.		
	Móvil	628.5	12.4	Autobuses.		
	Natural	N/A	N/A	N/A		
Tula (Hidalgo)	Industrial	8,497.9	39.4	Generación de energía y cementeras.	Tula de Allende	(SEMARNATH, 2016)
	De área	9,807.3	45.4	Combustión doméstica y quemas agrícolas.		
	Móvil	2,524.3	11.7	Tractocamiones.		
	Natural	749.1	3.5	Erosión eólica.		

N/A: No aplica; la fuente no reporta contribución en la zona.

Las zonas industriales que se caracterizan por emitir altas cantidades de PM_{2.5} son Tula y Monclova con el 39 % y 31 % de los aportes por fuentes fijas, respectivamente (PROAIRE, 2017; SEMARNATH, 2016). Las fuentes fijas que presentan emisiones importantes de PM_{2.5} son las industrias de la generación de energía en Tuxpan (5,087 Mg/año), en Tula (4,900 Mg/año) y en Altamira (4,047 Mg/año). También, la industria de alimentos y bebidas en Cosamaloapan de Carpio (Veracruz), Ciudad Valles (San Luis Potosí), El Higo (Veracruz) con una cantidad de emisiones de 2,671 Mg/año, 2,637 Mg/año y 2,109 Mg/año, respectivamente. Además, las industrias de petróleo y petroquímica ubicadas en Salina Cruz (Oaxaca), Carmen (Campeche) y Atitalaquia (Hidalgo) se encuentran entre las fuentes con mayores emisiones de PM_{2.5} con 1,992 Mg/año, 1,759 Mg/año y 1,101 Mg/año, siguiendo el mismo orden (SEMARNAT, 2016).

La mayoría de la información de las emisiones de contaminantes provenientes de las industrias en México se refiere a datos estimados, y pocas veces se tienen datos de mediciones en las fuentes. Además, a pesar de que en el país está regulado realizar monitoreos de contaminantes criterio del aire ambiente, en especial en zonas críticas como las zonas industriales, no es una función obligatoria realizar análisis químicos de las partículas atmosféricas. Debido a la falta de datos públicos de las mediciones de partículas emitidas por las industrias, la limitada información sobre análisis químicos de las partículas y la complejidad de generar información por medio de inventarios de emisiones, México cuenta con información desactualizada de las emisiones. Por lo tanto, es importante y necesario realizar un esfuerzo continuo con estudios de campo y actividades de modelación (Baklanov et al., 2016; Molina et al., 2019).

2.3.1. EMISIONES DE PARTÍCULAS FINAS EN LA ZONA INDUSTRIAL DE TULA

La zona industrial se encuentra en el área de influencia de la región Atitalaquia-Tula-Apaxco donde se encuentran los corredores industriales Tula-Tepeji y Tula-Vito-Apaxco (Ortíz-Espejel, 2020). Tula es una de las zonas industriales más grandes del centro de México (Vega et al., 2021), que cuenta con alrededor de 58 empresas locales y federales, así como decenas de plantas con procesos industriales (Toledo et al., 2020). En la Figura 5 se presenta el mapa de la cuenca atmosférica de Tula con la distribución de industrias registradas, donde al sur se ubica la zona industrial de Tula. También, se muestran las estaciones de monitoreo de calidad del aire.

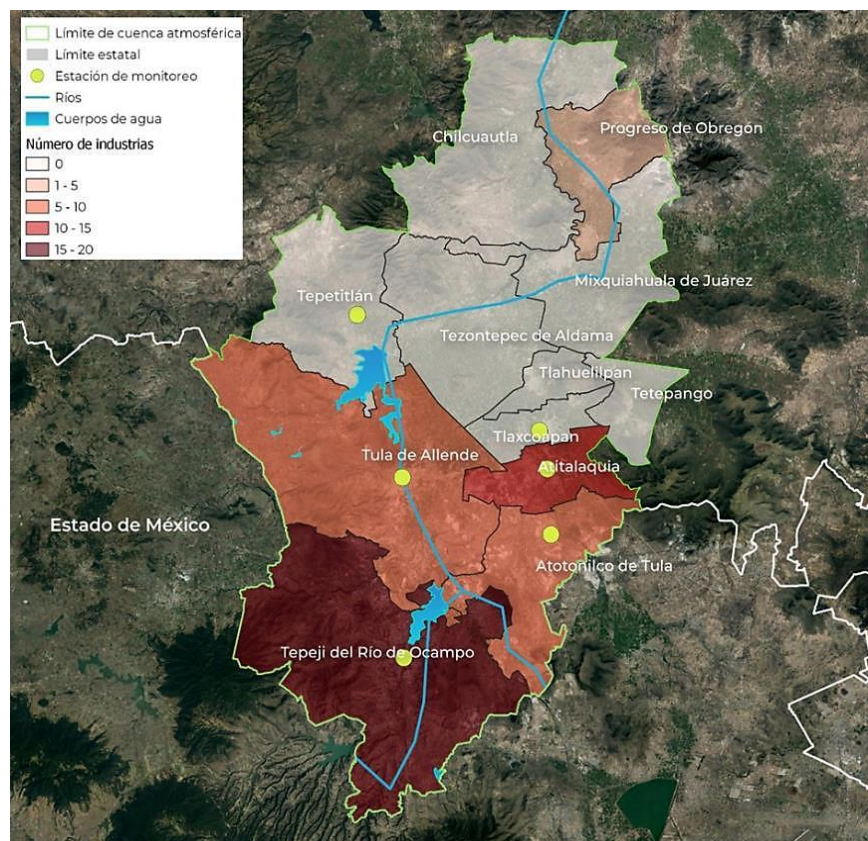


Figura 5. Distribución de industrias y estaciones de monitoreo de calidad del aire en la Cuenca atmosférica de Tula.

Fuente: Toledo et al., (2020).

Tula es una zona denominada crítica desde el año 1989 debido a las múltiples fuentes de emisión que generan altas concentraciones de contaminantes a la atmósfera, especialmente de SO_2 y $\text{PM}_{2.5}$ (Sosa et al., 2020); además de su condición demográfica que cuenta con una población aproximada de 476,000 habitantes que están expuestos a la contaminación industrial (DOF, 2012; Toledo et al., 2020). Algunas de las industrias más importantes de la zona son: la Refinería “Miguel Hidalgo” de Petróleos Mexicanos (PEMEX-Refinación); industrias de cemento como la “Cementera Cruz Azul”, “CEMEX México, Planta de Atotonilco”, “Cementos Tolteca”, “Cementos Fortaleza” anteriormente con el nombre de “Lafarge Cementos” y “Geocycle-Holcim México”; y la Central Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” de la Comisión Federal de Electricidad (CFE). Así mismo, en esta zona se realizan actividades de extracción de piedra caliza, trituración de materiales, procesos de la industria química, metalúrgica y siderúrgica.

La dispersión de contaminantes en la zona de Tula está condicionada por la meteorología y la topografía local (PROAIRE, 2016). Se ha evidenciado que un porcentaje de los contaminantes emitidos en la zona industrial de Tula son transportados a la ZMVM, lo cual es debido principalmente a las condiciones meteorológicas del lugar de origen, en especial, la dirección de los vientos predominantes (PROAIRE, 2016; Sosa et al., 2020). En esta zona se emiten aproximadamente 23,960 Mg/año de $PM_{2.5}$ (PROAIRE, 2016; SEMARNATH, 2016; Sosa et al., 2020), en la Figura 6 se presenta su distribución.

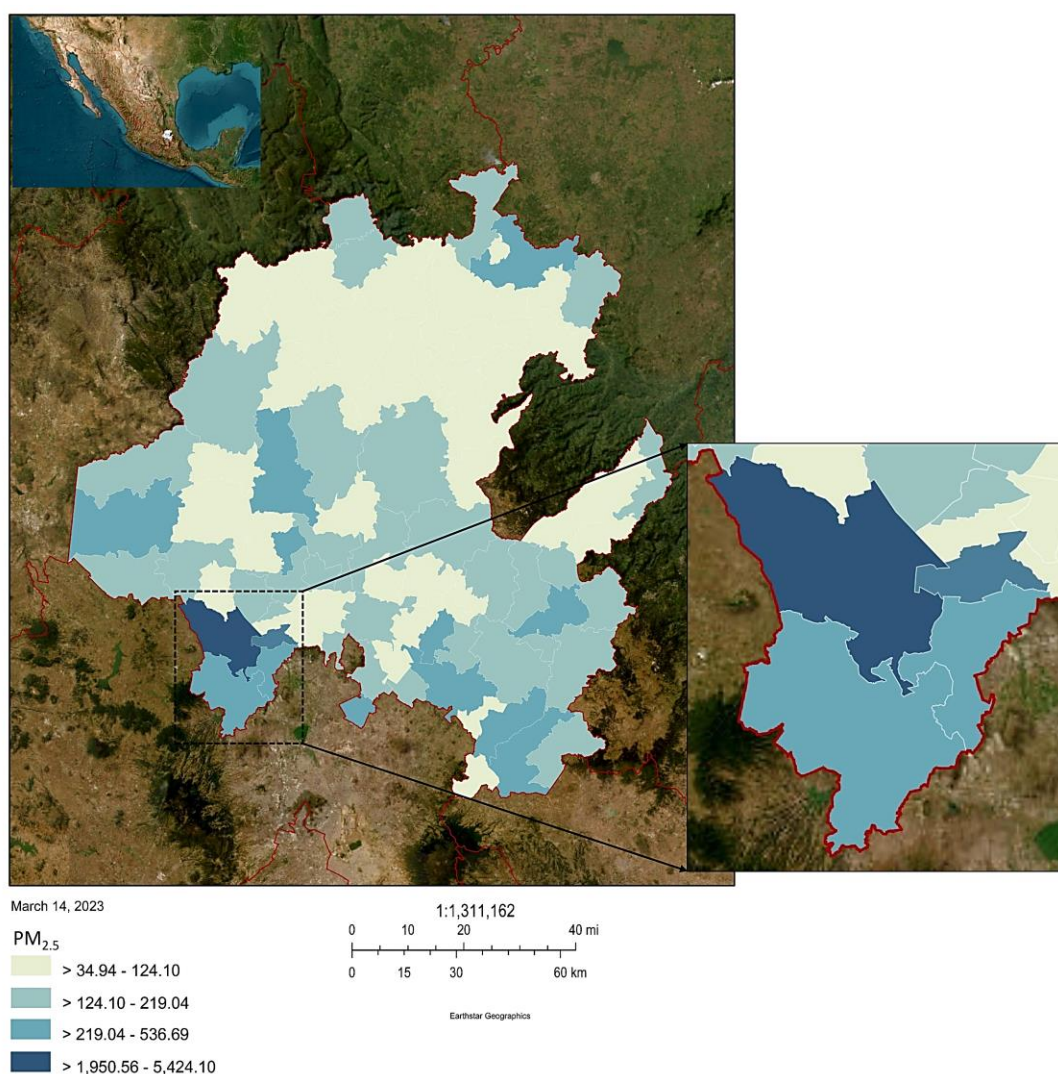


Figura 6. Distribución municipal de las emisiones de $PM_{2.5}$ (Mg/año) en el Estado de Hidalgo (el recuadro muestra la región Atitalaquia-Tula).

Fuente: Adaptado de SIINEM (2016).

Se estima que las fuentes fijas en la zona de Tula aportan 7,902 Mg/año de $PM_{2.5}$ y solo la industria de la generación de energía eléctrica emite el 62 % (SEMARNATH, 2016). También, otras industrias que se estiman representan fuentes importantes de $PM_{2.5}$ en la zona son la de petróleo y petroquímica (1,101 Mg/año), producción de cemento y cal (237 Mg/año), así como, la extracción y/o beneficio de minerales (22.8 Mg/año) (SEMARNAT, 2016). Estas industrias se ubican en la cuenca atmosférica del corredor industrial Tula-Tepeji, la cual es un área que contribuye con el 45 % de las emisiones de $PM_{2.5}$ en el estado de Hidalgo (Toledo et al., 2020).

2.4. ASOCIACIÓN DE LAS ESPECIES QUÍMICAS DE LAS PARTÍCULAS FINAS CON LAS FUENTES DE EMISIÓN

Las emisiones de partículas pueden asociarse a una fuente mediante el conocimiento de los procesos involucrados y la composición química de las PM. La proporción que tiene cada especie en la composición total de las partículas varía según su tamaño y origen. Esto favorece en el análisis de crear relaciones con algunas especies químicas que actúan como “huellas dactilares” o trazadoras de una fuente de emisión específica (Latha et al., 2022; Manousakas et al., 2017; Park et al., 2022). Se denominan trazadoras a las especies químicas contenidas en las partículas para una determinada fuente, es decir, que su presencia y proporcionalidad indican que pertenecen a un origen específico de fuente (Latha et al., 2022).

El tamaño de la partícula corresponde con un origen común, por lo que, cuando se analizan PM_{10} o PST normalmente se encuentra una mayor proporción de componentes de origen natural. No obstante, las $PM_{2.5}$ se componen en su mayoría de especies químicas de origen antropogénico (Aslam et al., 2021; Čargonja et al., 2019). Por lo tanto, para relacionar fuentes de emisión de origen antropogénico como industrias, quemas agrícolas, tráfico vehicular, entre otras, generalmente se realiza con partículas finas aplicando modelos de receptor. Los modelos de receptor son una herramienta útil para identificar y cuantificar la contribución de las partículas, utilizando los datos de su composición química.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de las especies químicas que se utilizan como trazadoras, para asociarlas a las diferentes fuentes de emisión de PM_{2.5} de origen natural y antropogénico en zonas industriales.

Tabla 4. Especies químicas utilizadas como trazadoras de fuentes de emisión de PM_{2.5}.

Fuente de emisión	Especies químicas trazadoras	Referencias
Origen natural		
Resuspensión de polvos	Si, Ca, Al, Ti, Fe, Na, Mg, K, Ba y Mn	(Manousakas et al., 2017; Nayebare et al., 2018; Taghvaei et al., 2018).
Sal marina (zonas costeras)	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg, Ca y NO ₃ ⁻	(Fadel et al., 2023; Kotchenruther, 2016; Manousakas et al., 2017).
Origen antropogénico		
Quema de combustibles fósiles	S, V, Ni, Pb, Zn, OC, EC, Br, Cu, Na, Fe, Mn, Cr, Al y Mg	(Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016; Nayebare et al., 2018).
Industria de fabricación de metales	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Pb, Zn, Mg y Na	(Li et al., 2022; Liu et al., 2017; Taghvaei et al., 2018).
Industria del Cemento y hormigón	SO ₄ ²⁻ , Ca, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Zn y Sr	(Kotchenruther, 2016; Nayebare et al., 2018).
Quema de biomasa	K ⁺ , K, OC, EC, NH ₄ ⁺ , Cl, Ca ²⁺ , Fe y Mn	(Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016; Liu et al., 2017; Scotto et al., 2021; Zong et al., 2016).
Emisiones y escape de vehículos	EC, OC, Zn, Mn, NO ₃ ⁻ , Cu, Fe y Pb	(Chen et al., 2019; Kotchenruther, 2016; Li et al., 2022; Sharma et al., 2016; Zong et al., 2016).
Aerosoles secundarios	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ y SO ₄ ²⁻	(Kotchenruther, 2016; Liu et al., 2019; Taghvaei et al., 2018).
Incineración de residuos	NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , OC, K ⁺ , Zn, Pb, Na ⁺ , Mg, Al y Fe	(Kim et al., 2022).
Polvo resuspendido de carretera	Al, Ti, Fe, Ca, Si, Cu, Zn, Mn y Cr	
Industria de maquinaria y electromotores	Cu	
Industria de baterías recargables de níquel y cadmio	Cd y Ni	(Taghvaei et al., 2018).
Soldadura y estañado	Sn	
Industria de la electrónica, el plástico, el vidrio y las pinturas	Se y Pb	

2.5. MODELOS DE RECEPTOR

Los modelos de receptor se utilizan en el análisis de datos ambientales para aire, agua y suelo, con el fin de obtener información sobre las fuentes de contaminación. Esto se realiza mediante la evaluación de datos de especies químicas, lo cual, para el caso de datos atmosféricos, se utiliza la composición química de contaminantes (gases o partículas) captados desde un sitio denominado como receptor (Hopke, 2015). La información que se obtiene de los modelos de receptor sirve como herramienta para la comprensión de la calidad del aire sobre cómo se ve afectada por distintas fuentes y la evaluación de las posibles estrategias de gestión para la protección de la salud (Aklilu et al., 2023; Liu et al., 2019).

Los modelos de receptor asumen que las fuentes de contaminación emiten al aire ambiente una mezcla de partículas con determinada concentración y características químicas. Estas partículas pueden medirse mediante la toma de muestras en un sitio (receptor) y relacionarse con las fuentes de origen, utilizando sus características químicas a través de métodos matemáticos. La relación de las muestras con las fuentes de origen se realiza por medio del conocimiento de los perfiles de fuentes, lo cual es la composición química característica de las partículas emitidas por una determinada fuente. Estos modelos ayudan a identificar la presencia de fuentes potenciales de contaminación y a estimar la contribución de cada fuente en las concentraciones observadas en el receptor (Hopke, 2016).

El desarrollo de los modelos de receptor tiene como principio fundamental resolver el análisis de balance de masa, que describen un balance entre la concentración ambiental y una suma lineal de perfiles de fuentes, así como, de contribuciones de fuentes. Este análisis se puede resolver utilizando dos tipos de métodos, los cuales son el “Balance Químico de Masas” (CMB, por sus siglas en inglés), y métodos multivariados como “Análisis de Componentes Principales” (PCA, por sus siglas en inglés), “Unmix” y “PMF”, entre los más comunes (Jeričević et al., 2019; Wang et al., 2020).

En la Tabla 5 se comparan las características de los modelos de receptor PMF, CMB, Unmix y PCA, mostrando las ventajas y limitaciones de cada uno. Se destaca que cada uno tiene

características relevantes que les confiere preferencia según el objetivo de los investigadores. Por ejemplo, PCA es un método meramente estadístico que se limita a un análisis cualitativo sobre la presencia de fuentes potenciales de emisión que pueden estar afectando al sitio receptor. Sin embargo, éste es un análisis sencillo, con el cual rápidamente se puede lograr un análisis exploratorio de los datos (Johnson et al., 2015). Por su parte, el modelo CMB requiere información tanto de las especies químicas de las partículas, como de los perfiles de fuentes principales que se encuentran en el sitio estudiado, lo cual no es necesario para los modelos Unmix y PMF. No obstante, una de las principales ventajas de CMB radica en que puede utilizarse con un número relativamente pequeño de muestras, lo cual representa ahorros en cuanto al muestreo de partículas ambientales y sus análisis químicos (Cesari et al., 2016).

El modelo PMF, desarrollado por la USEPA es el más utilizado por los investigadores para los análisis de partículas, además, es de libre acceso (Galvão et al., 2021; Wang et al., 2020). El modelo PMF en su versión más actual 5.0, tiene la ventaja de permitir la ponderación individual de puntos de datos y solo se requiere conocer la caracterización química de las emisiones de PM, que utiliza el modelo para distribuir la masa. Así mismo, éste es un modelo que requiere una base de datos robusta y permite el análisis de datos de múltiples sitios simultáneamente (Norris et al., 2014). Estas características fueron clave para elegir este modelo como la herramienta de identificación y contribución de fuentes del presente trabajo.

Tabla 5. Comparación entre los modelos de receptor comúnmente utilizados para el análisis de datos de partículas.

PMF	CMB	UNMIX	PCA
Software de uso disponible (EPA-PMF 5.0).	Software de uso disponible (EPA-CMB 8.2).	Software de uso disponible (EPA-UNMIX 6.0).	Se puede aplicar en programas estadísticos de uso disponible como R, Python y otros, y en programas con licencia Statistica, MATLAB, etc.
Realiza un análisis cualitativo y cuantitativo de las fuentes.	Realiza un análisis cualitativo y cuantitativo de las fuentes.	Realiza un análisis cualitativo y cuantitativo de las fuentes.	Realiza un análisis únicamente cualitativo de las fuentes.
Hace uso de incertidumbres en los datos y procesa muestras con datos faltantes.	Hace uso de incertidumbres y acepta muestras con datos faltantes, pero se omiten del análisis.	No incluye incertidumbres y no procesa muestras con datos faltantes.	No incluye incertidumbres.
No requiere tener los perfiles de emisión de las fuentes.	Requiere los perfiles de emisión para las fuentes principales, que se obtienen de análisis locales o bases de datos generales.	No requiere tener los perfiles de emisión de las fuentes.	No requiere tener los perfiles de emisión de las fuentes.
Obliga a que todos los valores de factores de fuente tengan valores positivos.	Tiene la opción de configurarse para eliminar las contribuciones de fuentes negativas.	Tiene restricciones de no negatividad en los valores, pero permite valores negativos en los perfiles de fuente.	Permite valores negativos.
Proporciona una herramienta de evaluación de peso de las especies químicas (Señal/Ruido).	No incluye evaluaciones de pesos para los datos de composición químicas.	La evaluación de peso de las especies químicas se limita a descartar del análisis a aquellas con mayor ruido.	No incluye evaluaciones de pesos para los datos de composición químicas.
Tiene la capacidad de analizar datos de múltiples sitios simultáneamente.	Se recomienda analizar un solo sitio a la vez.	Se recomienda analizar un solo sitio a la vez.	Tiene la capacidad de analizar un solo sitio.
Se basa en encontrar una condición de ajuste como resultado de varias iteraciones.	Se basa en ajustar los datos de los perfiles de fuentes a los datos de las muestras (receptor).	Se basa encontrar restricciones físicamente significativas derivadas de los datos mismos.	Se basa en un algoritmo que separa los datos en grupos correlacionados o componentes.

Fuente: adaptado de Cesari et al. (2016), Jain et al. (2018) y Johnson et al. (2015).

2.5.1. BASES TEÓRICAS DEL MODELO PMF

A continuación, se describe el funcionamiento y las características del modelo PMF.

Descripción del Modelo PMF

El PMF es un modelo de análisis de factores para identificar y cuantificar la contribución de fuentes potenciales de PM_{2.5} y otros contaminantes atmosféricos (Chen et al., 2022). El objetivo del modelo de receptor es resolver el Balance de Masa Química (Ecuación 1) (Norris et al., 2014).

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

Donde, X_{ij} es la concentración de la especie j en la i -ésima muestra; g_{ik} es la contribución de la k -ésima fuente en la i -ésima muestra; f_{jk} es la concentración de la especie j en la fuente k ; y e_{ij} es el error. PMF identifica simultáneamente, para un número específico de factores p , correspondiente a un tipo de fuente (lo cual el investigador selecciona), el perfil de fuente (f_{jk}) de cada factor, y la cantidad de masa que contribuyó para cada muestra (g_{ik}), a los diferentes factores (Cesari et al., 2016).

El modelo PMF expresa la matriz del conjunto de datos de muestra (\mathbf{X}) (compuesta de n número de muestras y de m especies químicas), en dos matrices: la matriz de perfiles de fuente (\mathbf{F}) de dimensiones $p \times m$ y la matriz de contribución de fuente (\mathbf{G}) de dimensiones $n \times p$ (Ecuación 2) (Paatero & Tappert, 1994). El modelo restringe los valores de las matrices a valores positivos, lo cual corresponde a la idea de que ninguna fuente puede emitir cantidades negativas de sustancias físicas. Además, se realiza la suposición de que existe linealidad en los factores, es decir, que la concentración medida en el receptor debe resultar de la suma de cada fuente contribuyente (factores), por lo cual, las matrices \mathbf{G} y \mathbf{F} pueden intercambiarse sin cambios en la matriz \mathbf{X} .

$$\mathbf{X} = \mathbf{G} * \mathbf{F} + \mathbf{E} \quad (2)$$

Para obtener las matrices \mathbf{G} y \mathbf{F} con un ajuste óptimo de p , se minimizan la “función objetivo” Q (Ecuación 3) (Norris et al., 2014).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (e_{ij}/u_{ij})^2 \quad (3)$$

Donde, e_{ij} son residuos o errores estimados por el modelo y u_{ij} son la “incertidumbres”, en la especie j en la i -ésima muestra. El modelo determina dos valores de Q para cada corrida, los cuales son Q_{True} y Q_{Robust} . El Q_{True} o $Q_{\text{verdadero}}$ se calcula utilizando todos los datos dentro de la matriz (\mathbf{X}). Por otra parte, el Q_{Robust} o Q_{Robusto} se calcula excluyendo las concentraciones que el modelo no reconstruye adecuadamente.

Debido a que Q_{Robust} no está influenciado por puntos que no se ajustan por PMF, se usa como un parámetro crítico para elegir la aplicación óptima de las múltiples iteraciones. Además, la variabilidad de Q_{Robust} indica si los resultados iniciales de la base de datos tienen una variabilidad significativa debido al valor semilla, el cual es un valor aleatorio utilizado para iniciar el algoritmo de gradiente en diferentes ubicaciones.

Como archivos de entrada para la aplicación del modelo PMF se requieren: Los valores de concentración de especies de la muestra de $\text{PM}_{2.5}$ (\mathbf{X}_{ij}) y los valores de la incertidumbre (\mathbf{U}_{ij}). Las unidades de las concentraciones de los valores de los archivos deberán ser $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los formatos permitidos por el software son tabuladores (.txt), valores separados por comas (.csv) y libros de Excel (.xls o .xlsx).

Los valores de la matriz de incertidumbres (\mathbf{U}_{ij}) se calculan a partir de los errores asociados al equipo de muestreo y a las mediciones en los equipos de análisis químico principalmente (Cheng et al., 2020; Norris et al., 2014). Los valores de las incertidumbres no pueden ser negativos o cero, los cuales permiten clasificar a cada especie química dependiendo de su valor Señal/Ruido (S/N, por sus siglas en inglés) (Ecuación 4). Según el manual de usuario del modelo PMF desarrollado por la USEPA, las categorías de las especies son “*Strong*”, “*Weak*” o “*Bad*”, donde se realiza una ponderación que tendrá cada especie en el modelo PMF (Norris et al., 2014). Las especies químicas categorizadas como “*Weak*” tendrán un menor impacto al aplicar el modelo, ya que el valor de sus incertidumbres se incrementa tres veces y las categorizadas como “*Bad*” se omiten del análisis. Además, el modelo PMF incluye una categoría únicamente para los datos de concentraciones de PM con el nombre de “*Total Variable (Defaults to Weak)*”.

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \mathbf{1}/n \sum_{i=1}^n \mathbf{d}_{ij} \quad (4)$$

Donde, n es el número de muestras y \mathbf{d}_{ij} se calcula bajo dos condiciones. En primer lugar, si $\mathbf{X}_{ij} > \mathbf{U}_{ij}$ el término \mathbf{d}_{ij} se determina mediante la Ecuación 5. En segundo lugar, si $\mathbf{X}_{ij} \leq \mathbf{U}_{ij}$ entonces \mathbf{d}_{ij} equivaldría a cero (Norris et al., 2014).

$$\mathbf{d}_{ij} = \left(\frac{\mathbf{X}_{ij} - \mathbf{U}_{ij}}{\mathbf{U}_{ij}}\right) \quad (5)$$

Los valores para categorizar las especies químicas según el S/N, varían de acuerdo con el caso estudiado (tipo de fuentes, tipo de contaminante y cálculo de incertidumbre) (Norris et al., 2014). No obstante, para los casos de análisis de PM_{2.5} comúnmente se han utilizado los siguientes valores: las categorías recomendadas por el manual de usuario de la USEPA (Norris et al., 2014), “*Strong*” (> 1.0), “*Weak*” (0.5-1.0) y “*Bad*” (< 0.5), aplicadas en el trabajo de Li et al. (2022); las categorías “*Strong*” (≥ 2.0), “*Weak*” (0.2-1.9) y “*Bad*” (< 0.2) utilizadas por Park et al. (2019), Park et al. (2022) y Sharma et al. (2016); y las categorías “*Strong*” (≥ 5.0) y “*Bad*” (< 0.5) utilizadas en el trabajo de Nayebare et al. (2018).

Corridas Base del Modelo

La aplicación de la corrida base consiste en incluir tres valores iniciales, los cuales son el número de corridas, número de factores (equivalentes a un número de fuentes) y el valor semilla o punto de inicio. En el caso del número de corridas puede ser un número entre 1 y 999; sin embargo, se recomienda iniciar con 20 corridas para disminuir el tiempo de cada una, e ir incrementando el valor a 100 corridas cuando se tenga mayor certeza de las especies a utilizar y el número de factores. El objetivo de realizar varias corridas es evaluar la variabilidad del valor Q_{Robust} .

El número de factores puede ser entre 1 y 999, y depende de la comprensión de las fuentes que contribuyen a la emisión de PM, el número de muestras y las especies químicas características. Aunque es posible la inclusión de valores grandes para el número de factores, se recomienda aplicar un valor entre 3 y 13 factores (Park et al., 2022). Se deben realizar varias iteraciones, modificando el número de factores a obtener, hasta encontrar los resultados que mejor

reconstruyan las concentraciones originales. El punto de inicio predeterminado en el software EPA-PMF es aleatorio. Para este punto de inicio se recomienda realizar al menos 10 pruebas con un inicio aleatorio para encontrar el punto que arroje el valor Q_{Robust} mínimo.

Análisis de la Corrida Base

Los resultados de la aplicación con el valor Q_{Robust} más bajo se muestran automáticamente. Las opciones de análisis de la corrida base que permite el modelo PMF son el “Análisis residual”, “Gráficos de dispersión de concentración observada y modelada”, “Series de tiempo (observado y modelado)”, “Perfiles y contribuciones”, “Factorización de huellas dactilares”, “Gráfico *G-Space*” y “Contribuciones de factores”.

El “Análisis residual” es una herramienta que muestra gráficos útiles para determinar qué tan bien se ajusta el modelo a cada especie. Si una especie tiene muchos residuos a gran escala o muestra una curva no normal, puede estar indicando un mal ajuste. Se considera que el modelo tiene un buen ajuste, cuando el valor residual de las muestras analizadas, por especie química, presentan una distribución normal entre -3 y 3.

Los “Gráficos de dispersión de concentraciones observadas y modeladas” sirven para determinar si el modelo se adapta bien a las especies químicas individualmente. Esta herramienta es una comparación entre los valores observados (datos de entrada) y los valores modelados. Las especies con una correlación baja entre las concentraciones calculadas y las originales, deben ser evaluadas y considerar si se excluyen del modelo. Los valores del coeficiente de determinación (r^2) cercanos a cero significan que el modelo no replica adecuadamente las concentraciones medidas

Las series de tiempo (observado y modelado) son una herramienta que ayuda a determinar cuándo el modelo se ajusta bien a los datos observados. Si el modelo no reproduce los valores máximos de una especie, puede ser recomendable excluirla del análisis o cambiarla de categoría a débil.

El resultado de “Perfiles y Contribuciones” consiste en dos tipos de gráficos, el primer tipo son gráficos para cada factor (fuente potencial de emisión) que contienen la concentración y el porcentaje de cada especie química. El segundo tipo de gráficos contiene la contribución de cada

factor a la masa total de $PM_{2.5}$ por muestra, que está normalizado para que el promedio de todas las contribuciones de cada factor sea 1. La información de estos gráficos son clave, puesto que proporcionan los valores de los perfiles de fuentes (**F**) y las contribuciones (**G**), y es por medio de esta información que se realiza la identificación de las fuentes potenciales de emisión.

El gráfico de “Factorización de huellas dactilares” se utiliza para verificar los nombres de los factores. Este es un gráfico de barras apiladas donde se muestra el porcentaje de cada factor en cada especie química.

Los “Gráficos *G-Space*” son diagramas de dispersión de un factor frente a otro factor, que se pueden utilizar para evaluar la ambigüedad rotacional causada por la existencia de posibles soluciones infinitas similares a la generada por el PMF (Norris et al., 2014). Una solución más estable tendrá muchas muestras con contribuciones cero en ambos ejes, lo que proporciona una mayor estabilidad en la solución a una menor ambigüedad rotacional. Así mismo, este gráfico ayuda a identificar si existe colinealidad entre las fuentes, lo que quiere decir que un factor no puede estar correlacionado con otro factor.

Las contribuciones de los factores se muestran representadas en dos gráficos. El primer gráfico es circular y muestra la distribución de cada especie entre los factores resueltos por el modelo. El segundo gráfico muestra la contribución de todos los factores a la masa total de la muestra. El gráfico está normalizado para que el promedio de todas las contribuciones de cada factor sea 1.

Por último, en el análisis estadístico se muestra la opción “diagnóstico” donde se obtienen dos salidas, que se guardan en el directorio correspondiente (*C:\Users\Usuario\Documents\EPA PMF\Output*). En estos archivos se incluyen la información de la programación realizada para la corrida base y de los resultados de cada gráfico de perfiles y contribuciones que se genera en el modelo.

Pruebas Estadísticas

El modelo PMF cuenta con pruebas estadísticas que ayudan a probar la estabilidad de la solución base elegida (Brown et al., 2015). Estas pruebas evalúan el ajuste y estabilidad de los resultados obtenidos con la corrida base.

La primera prueba lleva por nombre “*Displacement*” (DISP), la cual identifica la ambigüedad rotacional de la solución base. Esta ambigüedad es debido a que el algoritmo utilizado por el modelo permite múltiples soluciones matemáticas que pueden resolver el problema establecido. La aplicación de esta prueba se realiza especificando el número de corrida en el que se obtuvo el valor Q_{Robust} mínimo. El archivo de salida se conforma de una línea con dos números principalmente. El primer valor es un código de error, donde si Error = 0 indica que no hay error, si Error = 6 o 9 significa que la corrida fue cancelada, y si Error $\neq 0$, los resultados del análisis DISP se consideran no válidos. El segundo valor es la mayor caída observada de Q durante DISP.

La segunda prueba es “*Bootstrapping*” (BS) que está relacionada con la identificación de errores que surgen del proceso de medición de las muestras de PM o errores aleatorios. Se utiliza para detectar y estimar los efectos desproporcionados de un pequeño conjunto de observaciones de la solución. Con el fin de evaluar adecuadamente la reproducibilidad de la solución base se recomienda realizar al menos 100 iteraciones. Una prueba adecuada se considera cuando los factores BS se correlacionan en un porcentaje $\geq 75\%$ de las soluciones con el mismo factor base. También, si no se cumple este criterio, otra forma de verificar si la prueba es adecuada es si existe correlación entre el factor BS y los factores base.

La tercera prueba es una combinación de las pruebas estadísticas DISP y BS que lleva el nombre de BS-DISP. Esta prueba describe errores aleatorios y ambigüedades rotacionales de la solución base, por lo tanto, reúne todos los criterios de evaluación de la solución: intercambio de factores y falta de mapeo de los factores en la prueba BS. BS-DISP puede tardar muchas horas en aplicarse debido a la cantidad de combinaciones que se evalúan, por lo que se recomienda que el usuario evalúe primero los resultados de BS-DISP con menos de 100 iteraciones de BS (se recomiendan 50) (Norris et al., 2014).

2.5.2. MODELOS DE RECEPTOR EN LA GESTIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE

Las autoridades de cada país deben gestionar la calidad del aire para asegurar los niveles aceptables de concentración de contaminantes (Almeida et al., 2020; Gulia et al., 2015). Generalmente, como parte de la gestión se crean planes que involucran estrategias para mantener un aire limpio, considerando el estado actual, así como, previendo el crecimiento de la población y con esto el aumento de las emisiones atmosféricas (Chansuebsri et al., 2022).

Las actividades que se implementan como parte de la gestión de la calidad del aire consisten en: realizar monitoreo; identificar contaminantes criterio y establecer límites de concentración aceptables; identificar y cuantificar las fuentes de emisión prioritarias; aplicar estrategias de prevención, mitigación y control; plantear medidas de control a las fuentes de emisión individualmente; y evaluar escenarios de emisiones futuras (Gulia et al., 2015; Thunis et al., 2019). En lo que respecta a comprender el origen de la contaminación en un sitio específico y estimar su contribución al aire ambiente, los modelos de receptor son útiles en la gestión de la calidad del aire (Harrison et al., 2016).

Varios autores coinciden que los modelos de receptor son una herramienta válida y adecuada para la gestión de la calidad del aire en cuanto a la planificación de las medidas de mitigación y control (Jeričević et al., 2019; Latha et al., 2022; Patel et al., 2020; Thunis et al., 2019). Se ha establecido que es fundamental el uso de modelos de receptor para el análisis basado en la composición química de un contaminante como las partículas. Especialmente, las partículas finas suelen ser indicadoras de contaminación atmosférica y se han incluido en los estándares de calidad del aire de muchas naciones (USEPA, Unión Europea (EU), China, México, India y otros) (Aklilu et al., 2023). Además, el origen antropogénico de las partículas finas permite que en el análisis con modelos de receptor, se obtenga información enfocada a fuentes de emisión prioritarias (Čargonja et al., 2019).

Los modelos de receptor se han aplicado en zonas críticas donde resulta complejo determinar cuáles son las fuentes con mayores emisiones atmosféricas que puedan afectar a la población. Generalmente, las zonas urbanas e industriales son los lugares donde se presentan los niveles más

altos de contaminación por partículas. Algunas zonas son afectadas por la alta intensidad de actividades domésticas como la calefacción (Bari & Kindzierski, 2016) y actividades de cocción de alimentos (Vega et al., 2021); otras son afectadas por fuentes puntuales muy grandes como refinerías o termoeléctricas (Čargonja et al., 2019; Jeričević et al., 2019); y otras reúnen una mezcla de emisiones por actividades urbano-industrial (Aklilu et al., 2023; Manousakas et al., 2017) e inclusive de tipo rural (Park et al., 2022; Sofowote et al., 2015).

Jeričević et al. (2019) aplicaron modelos de receptor con datos de concentración y composición química de $PM_{2.5}$, para identificar fuentes de emisión en un área urbana de Croacia que se encuentra muy cerca de una refinería de petróleo. En ese estudio se obtuvo una alta contribución de OC en la temporada de invierno proveniente de la quema de biomasa, así como, altos porcentajes de contribución de SO_4^{2-} y NH_4^+ relacionados con la refinería. Por su parte Almeida et al. (2020), estudiaron las principales fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ para once ciudades en Europa del Este y Asia Central, las cuales tienen distintas características entre urbano, rural e industrial. Los resultados mostraron que las estrategias de mitigación debían estar encaminadas al desarrollo de soluciones de transporte sostenible, la reducción de las emisiones industriales y la inversión en energía limpia en los hogares.

Beijing (China) es una de las ciudades donde se han realizado más estudios de identificación de fuentes principales de contaminación por partículas finas. Las fuentes identificadas según el trabajo de Li Y. et al. (2017) fueron los aerosoles secundarios a nivel regional y local, el tráfico vehicular, la quema de carbón, la resuspensión de polvo y el procesamiento de metales. Para estas fuentes se plantearon como estrategias de gestión, la reducción de precursores de aerosoles secundarios en coordinación con autoridades regionales, aplicación de estándares de emisión a vehículos restrictivos, la promoción del transporte público y la adopción de energías limpias.

No obstante, no siempre las fuentes que emiten mayores cantidades de contaminación a la atmósfera (fuentes catalogadas como principales) son las únicas que están sujetas a la aplicación de medidas de control. En Delhi (India) se muestrearon $PM_{2.5}$ en tres sitios para estudiar la distribución de fuentes de emisión mediante el modelo PMF (Latha et al., 2022). La investigación demostró que en la zona se presenta una alta influencia de tipos de fuentes específicos como la

incineración a cielo abierto y la industria metalúrgica. Aunque estas fuentes identificadas no representaban la contribución más alta, su potencial de efectos dañinos sugiere que las autoridades deben considerarlas como objetivo de formulación de políticas de control de la contaminación.

Así mismo, se ha observado que en ocasiones los controles sobre las fuentes principales no siempre son suficientes para eliminar el problema de contaminación por partículas finas. Este es el caso del estudio de Aklilu et al. (2023), que aplicaron modelos de receptor y análisis termodinámico, y encontraron que las estrategias de mitigación deben tener como objetivo prioritario el control de la formación de nitratos para gestionar las $PM_{2.5}$. Esto debido a que los nitratos fueron un precursor importante en la formación de partículas finas.

Los modelos de receptor también han sido estudiados como complemento de otras herramientas de distribución de fuentes de emisión como lo son los inventarios de emisiones de contaminantes. Las estimaciones de contribución e identificación de fuentes en una zona y tiempo determinado, que se realizan mediante los inventarios de emisiones son consideradas componentes clave para los programas de gestión; sin embargo, es posible que estos puedan estar incompletos (Thunis et al., 2019). Por tal motivo, la aplicación de modelos de receptor permite un análisis integrado, con lo cual se busca complementar las ventajas de ambas herramientas. Así, los resultados del modelo de receptor ayudan a identificar fuentes que no se han considerado en los inventarios de emisiones y determinar sobreestimaciones o subestimaciones en los valores de las contribuciones emitidas (Patel et al., 2020).

CAPÍTULO 3

ÁREA DE ESTUDIO

3.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La zona industrial de Tula está situada al suroeste del estado de Hidalgo y al norte del Estado de México, dentro del área de la cuenca atmosférica de Tula. Esta zona presenta una altitud mínima de 2,000 m.s.n.m. y máxima de 3,000 m.s.n.m., con un clima semiseco templado y semiseco semicálido (SEMARNATH, 2016). El estado de Hidalgo tiene una temperatura media anual de 16 °C, generalmente la temperatura mínima se presenta en el mes de enero con 4 °C y la máxima en los meses de abril y mayo con 27 °C. La precipitación media es de 800 mm anuales siendo los meses de junio a septiembre los que presentan los mayores episodios de lluvias (SEMARNATH, 2016).

Las temporadas que determinan las condiciones climáticas son la seca-fría (octubre a febrero), la seca-caliente (marzo a mayo) y de lluvia (junio a septiembre). En la zona de Tula los vientos predominantes provienen del norte, especialmente del noroeste, y en ocasiones se presenta una frecuencia importante de vientos que provienen del sur (Toledo et al., 2020). La velocidad del viento promedio es de 2.8 a 8.3 m/s (Sosa et al., 2020); sin embargo, se han registrado velocidades más altas de hasta 11.1 m/s (Rivera-Rivera et al., 2020). También, en algunas ocasiones se presentan condiciones de nubosidad baja, con estabilidad atmosférica de leve a moderada que provoca inversiones térmicas, lo cual limita el transporte y la dispersión de contaminantes (Sosa et al., 2020).

3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO

Los muestreos de PM_{2.5} se realizaron en ocho sitios ubicados en la zona industrial de Tula, Hidalgo, y en el Estado de México. En las Figuras 7 y 8 se presentan los sitios de estudio y un registro fotográfico, respectivamente, y en la Tabla 6 se describe su ubicación y un resumen de sus características.

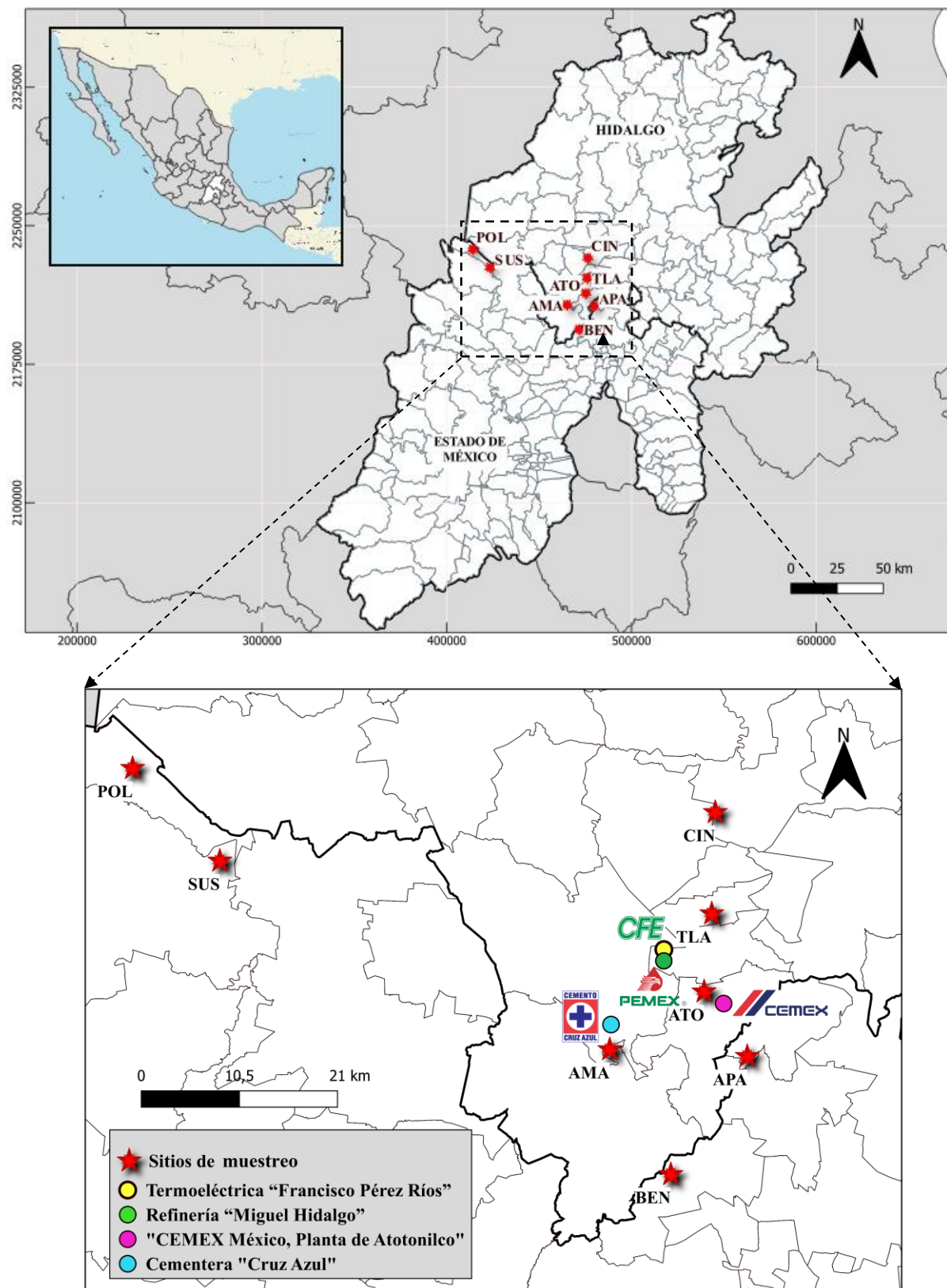


Figura 7. Mapa de ubicación de los sitios de estudio.

Tabla 6. Ubicación de los sitios de estudio.

ID	Sitio	Coordenadas (UTM)			Uso de suelo	Descripción
		Latitud	Longitud	Altitud		
CIN	Hospital Integral Cinta Larga, Municipio de Mixquiahuala de Juárez, Hidalgo.	476,539.8	2232425.0	2001.9	Rural	Se ve influenciado por las actividades residenciales como la preparación de alimentos en fogones. También, se realizan quemas clandestinas de basura y de biomasa para preparar los terrenos para el cultivo.
AMA	Amanali Country Club & Náutica, Municipio de Tepeji del Rio de Ocampo, Hidalgo.	465249.0	2207087.6	2211.1	Residencial	Se ubicó en un conjunto residencial, a 4 km al norte se localiza la cementera “Cruz Azul”, donde se realiza la extracción de roca caliza a cielo abierto.
POL	Escuela Primaria Andrés Molina Enríquez, Entidad Polotitlán de la Ilustración, Estado de México.	414203.5	2237137.5	2303.9	Rural	Se realizan actividades agrícolas y agropecuarias, impactado por emisiones vehiculares de la autopista México-Querétaro.
BEN	Parroquia de San Miguel Arcángel Jagüeyes, Municipio de Huehuetoca, Estado de México.	471786.4	2193746.3	2274.1	Mixto	Cerca del sitio se encuentran puestos de comida, una escuela militar e industrias químicas y de acero.
SUS	Rancho El Suspiro, Estado de México.	438448.2	2217522.3	2560.7	Rural	Se encuentra a 1 Km de la autopista México-Querétaro y cerca de una avenida de terracería, rodeado de tierras agrícolas, ranchos y residencias.
TLA	Centro de Salud Tlaxcoapan, Municipio de Tlaxcoapan, Hidalgo.	476168.1	2221600.0	2071.1	Mixto	Esta influenciado por actividades tanto agrícolas como industriales, como el manejo de granos e industrias de producción de cerveza, hule y acero.
ATO	Escuela Superior de Atotonilco de Tula, Municipio de Atotonilco, Hidalgo.	475353.0	2213272.3	2179.9	Residencial e Industrial	Hacia el noroeste a 6.9 km está ubicada la refinería, a 7.5 km la termoeléctrica, y a 3.4 km al sureste se ubica la planta de CEMEX. Además, se desarrolla la producción de carbón activado y cultivos.
APA	Centro de Rehabilitación Santa María Apaxco, Estado de México.	479965.2	2206361.1	2240.2	Mixto	Se encuentra en una zona residencial adyacente a una avenida principal donde se realizan la extracción de material geológico.



Figura 8. Registro fotográfico de los sitios de muestreo y las fuentes de emisión de partículas.

El tipo de actividades que se realizan en los alrededores de los sitios son: rural, residencial, industrial y mixto. Los sitios ubicados en los municipios de Atotonilco (ATO), de Tepeji del Río de Ocampo (AMA), de Apaxco (APA) y de Huehuetoca (BEN), se encuentran más cerca de las actividades del corredor industrial de Tula, en especial el sitio ATO. Así mismo, alrededor de estos sitios se encuentran zonas residenciales donde se sitúan escuelas, restaurantes, centros religiosos, salones de eventos, entre otros tipos de establecimientos comunes. Las zonas rurales como en los sitios ubicados en el Hospital Integral Cinta Larga (CIN), en la Escuela primaria de la Entidad Polotitlán (POL) y en el Rancho El Suspiro (SUS), presentan actividades en su mayoría agrícolas y agropecuarias. En cuanto al sitio ubicado en el municipio Tlaxcoapan (TLA) está en un lugar de uso de suelo combinado donde además de desarrollarse cultivos agrícolas también se manejan actividades de tipo industrial y residencial.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1. METODOLOGÍA GENERAL

El proceso metodológico se dividió en 4 etapas (Figura 9): 1) muestreo y análisis; 2) validación de los datos; 3) preparación de los datos de entrada y aplicación del modelo PMF; y 4) identificación de las fuentes. Para este estudio se obtuvieron los datos crudos de tres campañas donde se muestrearon partículas finas en la zona industrial de Tula, por lo tanto, el trabajo realizado abarca desde la etapa 2 a la 4. Sin embargo, la metodología explica todos los procesos llevados a cabo para cumplir los objetivos planteados.

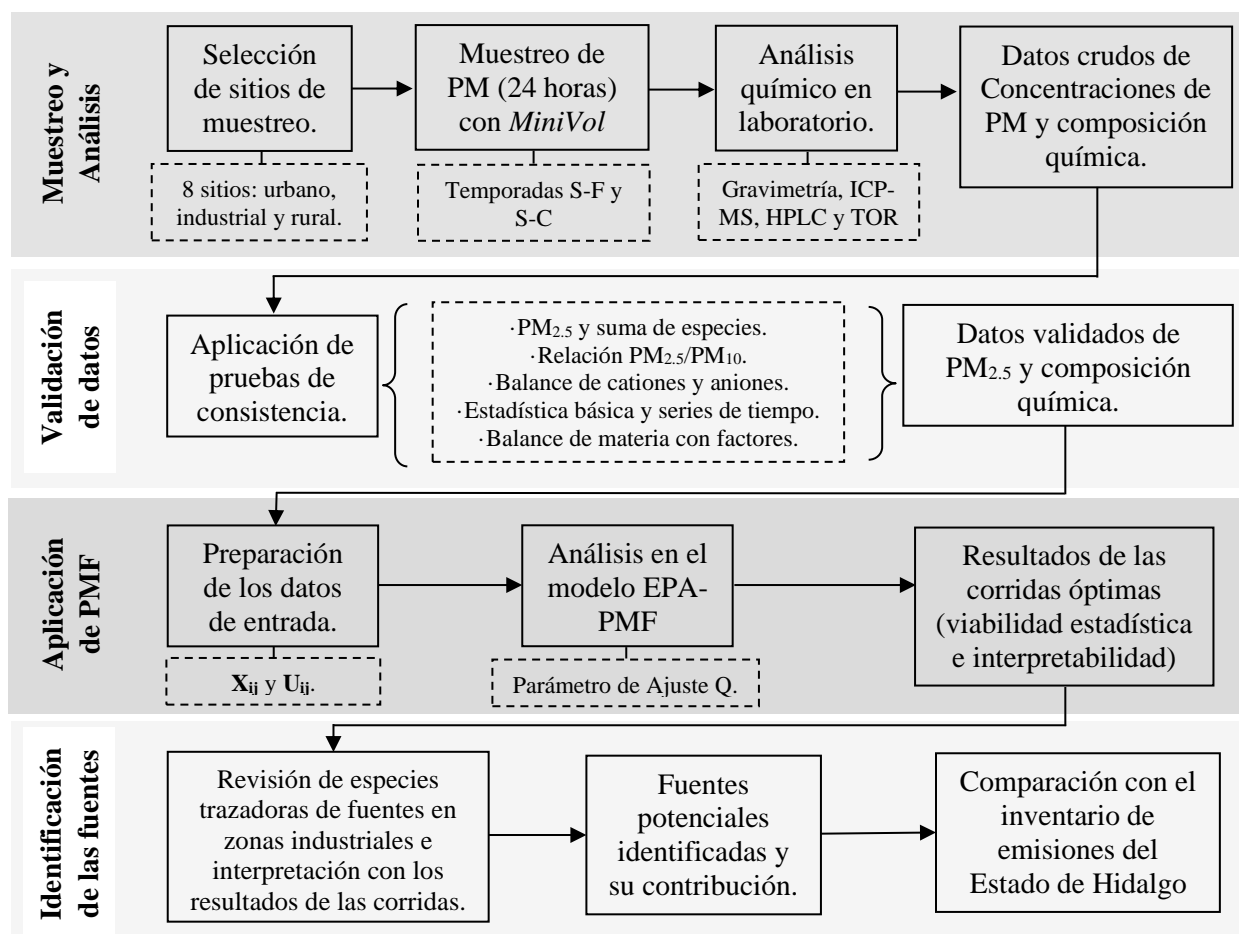


Figura 9. Esquema metodológico de identificación de fuentes de emisión en Tula.

4.2. MUESTREO Y ANÁLISIS QUÍMICO

Las muestras se colectaron en tres campañas realizadas en los años 2010 y 2011 en ocho sitios de muestreo (AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA). En el año 2010 se tomaron muestras de PM_{2.5} promedio de 24 horas, desde el 28 de abril al 28 de mayo que corresponde a la temporada seca-caliente (S-C 2010), y desde el 22 de septiembre al 22 de octubre que corresponde a la temporada seca-fría (S-F 2010). En 2011, se colectaron las muestras desde el 02 de marzo al 01 abril en la temporada seca-caliente (S-C 2011). También, se tomaron muestras de PM₁₀ promedio de 24 horas en los sitios APA y CIN con el fin de verificar la consistencia de los datos.

Los muestreos se realizaron con equipos portátiles de bajo volumen (*MiniVol*) a un flujo de 5 L/min, con una duración de 24 horas. Estos equipos fueron calibrados con equipos de referencia para garantizar la calidad del muestreo. Las muestras se colectaron en filtros de membrana de teflón (PTFE, por sus siglas en inglés) y fibra de cuarzo simultáneamente en cada sitio para realizar los análisis de gravimetría y composición química. Se utilizaron filtros de teflón (#R2PL047) del fabricante *Gelman Scientific (Ann Arbor, MI)*, con un diámetro de 47 mm y tamaño de poro de 2 µm, para los análisis de gravimetría y elementos traza. También, se utilizaron los filtros de fibra de cuarzo (#2500 QAT-UP) del fabricante *Pallflex Products Corp. (Putnam, CT)*, con diámetro de 47 mm, para analizar los iones solubles, así como, los compuestos OC y EC.

Como parte del control de calidad, previo al muestreo los filtros de teflón se sometieron a un tratamiento de equilibrio durante 6 horas en un ambiente controlado con humedad relativa de 25 a 35 % y temperatura de 21.5 ± 0.5 °C, y los filtros de cuarzo a 900°C por más de 4 horas. Además, a estas mismas condiciones se prepararon filtros “blancos”, los cuales se pesaron para restar este valor a las muestras. Los filtros con las muestras colectadas se colocaron en cajas de Petri etiquetadas y se almacenaron en refrigeración a -4 °C (Guo et al., 2017), esto para evitar posibles pérdidas de la muestra (Watson et al., 2017).

4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE $PM_{2.5}$

El análisis gravimétrico consistió en pesar los filtros de teflón antes y después del muestreo para determinar la ganancia de peso y calcular la concentración de las partículas que se depositaron durante el muestreo. El pesaje de los filtros se realizó en una microbalanza con una sensibilidad $\leq 1 \mu\text{g}$. Esto se llevó a cabo en un “cuarto limpio” donde se controla la temperatura y humedad a condiciones estándar (25 °C y 1 atm.) y que cuenta con un sistema de ventilación independiente que impide la contaminación por la entrada del aire exterior (Watson et al., 2017). Para calcular la concentración de las partículas, se siguió el procedimiento del apartado 12_0 en el apéndice L del 40 CFR PART 50 (USEPA, 1997), como se presenta en la Tabla 7 donde se aplican las Ecuaciones 6-8.

Tabla 7. Cálculos del análisis gravimétrico para la determinación de la concentración de partículas en el aire ambiente.

Parámetro	Variables involucradas	Cálculo	Ecuación
V_m : Volumen de la muestra (m^3)	Q_m : Caudal promedio de ingreso al muestreador (m^3/hora). t_m : Tiempo total del muestreo (horas).	$V_m = Q_m * t_m$	(6)
W_m : Masa de la muestra (μg)	M_i : peso del filtro antes del muestreo (μg). M_m : peso del filtro después del muestreo (μg).	$W_m = M_m - M_i$	(7)
$PM_{2.5}$: Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	V_m : Volumen de la muestra (m^3) W_m : Masa de la muestra (μg)	$PM_{2.5} = W_m / V_m$	(8)

Fuente: USEPA (1997).

4.2.2. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los análisis de composición química de las partículas finas se describen a continuación.

Determinación de Elementos Traza

El análisis de elementos traza de las muestras de partículas se llevó a cabo mediante Plasma Acoplado Inductivamente a Espectrometría de Masas (ICP-MS, por sus siglas en inglés). Esta técnica se basa en la descomposición de los elementos de la muestra en átomos (ionización), para

posteriormente separar los iones por el espectrómetro de masas y contabilizarlos. ICP-MS tiene buena resolución, sensibilidad, alta precisión y bajos límites de detección, así como capacidad de analizar la mayoría de los elementos e isótopos de la tabla periódica de manera simultánea (Trueman et al., 2018). El método de determinación se realizó según como se sugiere en USEPA (2014). Los elementos traza que se analizaron fueron: Li (litio), Be (berilio), Na (sodio), Mg (magnesio), K (potasio), Sc (escandio), Cr (cromo), Co (cobalto), Rb (rubidio), Sr (estroncio), Y (itrio), Mo (molibdeno), Ag (plata) Sn (estaño), Sb (antimonio), Ce (cerio), Tb (terbio), Bi (bismuto), Al, Si, Ca, V, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Hg y Pb.

Determinación de Iones Solubles

Los iones solubles se determinaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). Esta es una técnica de separación en fase líquida que se compone de dos fases, una es estacionaria y la otra es móvil, donde el líquido con la muestra se mueve en una dirección definida. La detección de los iones se basa en que las separaciones cromatográficas dependen de la fuerza de las interacciones de estos analitos con las fases, lo cual causa que los analitos se muevan a diferentes velocidades dentro de las fases y lleguen en diferentes momentos al detector que los monitorea para posteriormente determinar sus concentraciones (Gika et al., 2016; Lozano-Sánchez et al., 2018). Esta técnica se aplicó basado en Vega et al. (2011). Se determinaron las concentraciones de los siguientes iones solubles: Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , NO_3^- y SO_4^{2-} .

Determinación de OC y EC

Las muestras colectadas en filtros de cuarzo se utilizaron para analizar los elementos carbonáceos (EC y OC), los cuales se determinaron por Reflectancia Termo-Óptica (TOR, por sus siglas en inglés). En los análisis TOR, la suposición básica es que EC solo puede absorber la luz, mientras que OC es completamente transparente al menos en la longitud de onda del rayo láser adoptado (Massabò et al., 2016). La técnica analítica se aplicó según el procedimiento de Vega et al. (2011, 2021), la cual consiste que los grupos del OC y EC entran a una corriente de helio-oxígeno en donde los gases producidos pasan a través del catalizador de dióxido de Mn (900 °C) y son oxidados a CO_2 . Posteriormente estos gases pasan por un catalizador de Ni (420 °C) el cual reduce el CO_2 a CH_4 y éste último se cuantifica por un detector de ionización de flama. En el entorno de

helio de alta temperatura, parte del material carbonáceo se piroliza, dando como resultado la atenuación óptica (Spada & Hyslop, 2018).

4.3. VALIDACIÓN Y PRUEBAS DE CONSISTENCIA DE LOS DATOS

Los valores de concentración y composición química de las partículas que se analizaron se validaron con el propósito de garantizar la calidad de los datos que se utilizaron como entrada para la aplicación del modelo de receptor. La base de datos que se obtuvo después del muestreo consta de 48 días de muestras de partículas finas para los ocho sitios (AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA). Esta base contiene las concentraciones promedio de 24 horas de $PM_{2.5}$ y las especies químicas medidas de las partículas (iones solubles, OC, EC y elementos traza). También, se obtuvo una base de datos de partículas gruesas con fines de validación, la cual consta de 48 días de muestreo de PM_{10} para los sitios APA y CIN.

El proceso de validación consistió en tres niveles descritos a continuación (Chow et al., 2022; Vega et al., 2004): Nivel 0: se invalidan los datos en el sitio de muestreo provenientes de los equipos de medición (asegurar que los instrumentos de campo y laboratorio funcionan adecuadamente); Nivel I: se invalidan los datos afectados por el mal funcionamiento de los equipos de muestreo (por ejemplo, depositación no homogénea de las partículas en los filtros); Nivel II: se aplican pruebas de consistencia interna de los datos considerando que: 1) la suma de la concentración de especies químicas individuales que constituyen las partículas fuera menor o igual que la masa medida; 2) la concentración de $PM_{2.5}$ no debe exceder la concentración de PM_{10} ; y 3) existencia de correlación en el balance de materia entre cationes y aniones.

Para las pruebas de consistencia se realizó la validación de la suma de especies químicas relacionada con la masa de $PM_{2.5}$, así como de cationes y aniones tanto para el conjunto total de datos obtenidos como para cada uno de los sitios de muestreo. De la misma forma se realizó la comparación entre las concentraciones de $PM_{2.5}$ y PM_{10} de los sitios APA y CIN. También, como parte de la validación de los datos se obtuvieron las correlaciones del K medido por ICP-MS y K^+ medido por HPLC, además, las correlaciones de OC y EC, así como, de SO_4^{2-} y NH_4^+ . La

validación permitió depurar datos que presentan fallas, por lo cual, se marcaron algunos de estos valores de las muestras como no válidas y se excluyeron del conjunto de datos (Wong et al., 2019).

Adicionalmente, se determinó la estadística básica en los datos como los valores de la mediana, percentiles y extremos para el conjunto de datos registrados por cada uno de los sitios de muestreo. Se realizaron gráficos de series de tiempo para observar la variabilidad espacio temporal de las concentraciones medidas de PM_{2.5}. Las series de tiempo permitieron identificar datos atípicos (Jeong et al., 2017) y hacer una comparación con algunos valores máximos que sugieren la NOM (México) y la OMS (DOF, 2021; OMS, 2021).

De manera preliminar a la aplicación del modelo de receptor se realizó un balance de materia o reconstrucción de la masa para los datos validados de la composición química de las muestras ambientales (Latha et al., 2022; Tian et al., 2023; Wang et al., 2019). El enfoque obedece la ley de conservación de la masa, donde se usa factores de corrección para establecer una descripción cualitativa y cuantitativa de los componentes que conforman las muestra (Chen & Taylor, 2018). Este balance de materia se realiza para obtener una primera aproximación sobre las posibles fuentes de emisión de las partículas medidas en la atmósfera (Vega et al., 2021).

Para el balance de materia se aplicaron factores de corrección (Tabla 8) según como lo establecen Chow et al. (2015), y se siguió el procedimiento de reconstrucción de especies de “*Interagency Monitoring of Protected Visual Environments*” (IMPROVE) (Hand et al., 2011). Los grupos químicos considerados se estimaron como se muestra en las ecuaciones 9-14.

Tabla 8. Factores de corrección utilizados en el balance de materia de PM_{2.5}.

Descripción	Especie química	Factor de balance
Carbono Orgánico	OC	1.40
Sales Minerales	Cl	1.65
Aerosoles secundarios	NO ₃ ⁻	1.29
	SO ₄ ²⁻	1.375
	Al	1.89
	Si	2.14
Material geológico	Ca	1.40
	Fe	1.43

Fuente: Chow et al. (2015).

$$\mathbf{Sales} = 1.65[\mathbf{Cl}^-] \quad (9)$$

$$\mathbf{OC} = 1.4[\mathbf{OC}] \quad (10)$$

$$\mathbf{EC} = [\mathbf{EC}] \quad (11)$$

$$\mathbf{Aerosoles secundarios} = 1.375[\mathbf{SO}_4^{2-}] + 1.29[\mathbf{NO}_3^-] + [\mathbf{NH}_4^+] \quad (12)$$

$$\mathbf{Material geológico} = 1.89[\mathbf{Al}] + 2.14[\mathbf{Si}] + 1.40[\mathbf{Ca}] + 1.43[\mathbf{Fe}] \quad (13)$$

$$\mathbf{Elementos traza} = [\mathbf{Mg}] + [\mathbf{K}] + [\mathbf{Sc}] + [\mathbf{V}] + [\mathbf{Cr}] + [\mathbf{Mn}] + [\mathbf{Co}] + [\mathbf{Ni}] + [\mathbf{Cu}] + [\mathbf{Zn}] + [\mathbf{As}] + [\mathbf{Rb}] + [\mathbf{Sr}] + [\mathbf{Mo}] + [\mathbf{Ag}] + [\mathbf{Cd}] + [\mathbf{Sn}] + [\mathbf{Sb}] + [\mathbf{Ba}] + [\mathbf{Ce}] + [\mathbf{Tb}] + [\mathbf{Pb}] + [\mathbf{Bi}] \quad (14)$$

4.4. TRATAMIENTO DE DATOS DE INGRESO AL MODELO

Para determinar las fuentes de emisión de partículas finas en la zona industrial de Tula se utilizó el modelo de receptor PMF con el software EPA-PMF 5.0. En este sentido, la base de datos inicial debía cumplir con las características que permitieran la aplicación del modelo para realizar los análisis correspondientes. Es por esto que se calcularon las incertidumbres de cada uno de los datos validados, tanto para la concentración de las partículas como para las concentraciones de las especies químicas de cada muestra. Las incertidumbres incluyen principalmente errores analíticos y de muestreo (Cheng et al., 2020; Norris et al., 2014), los cuales en ocasiones son proporcionados por el laboratorio y proveedores de equipos. No obstante, estos valores de incertidumbres muchas veces no se informan, por lo tanto, los errores deben ser estimados (Norris et al., 2014).

Previo al cálculo de las incertidumbres se descartaron de la base de datos validada aquellas especies químicas con más del 90 % de datos faltantes, como Li^+ , Li, Be, Co, Y, Tb y Hg. También, para evitar repetitividad de especies químicas, se descartó el Ca elemental y se dejó el Ca^{2+} debido a que la especie soluble contenía mayor porcentaje de datos. No obstante, en el caso del K elemental y K^+ se dejaron ambas especies, puesto que son trazadores importantes para la identificación de fuentes de emisión de quema de biomasa. De esta forma, las especies químicas consideradas dentro de la base de datos fueron las siguientes: los iones solubles NH_4^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , NO_3^- y SO_4^{2-} ; los elementos carbonáceos OC y EC; y los elementos traza Na, Mg, Al, Si, K, Sc, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb y Bi.

El cálculo de las incertidumbres de las concentraciones de las partículas y especies químicas se realizó considerando el proceso de las muestras en su totalidad, es decir, desde el muestreo hasta la determinación con los análisis químicos. Por lo tanto, se sumaron en el cálculo los siguientes errores: 1) por la posible variación del flujo durante el muestreo; 2) por el tiempo de muestreo (en caso de que no se hayan obtenido las muestras de 24 horas con exactitud, donde el mínimo requerido es de 75 % de horas válidas); 3) por transporte de las muestras y posibles pérdidas debido a la manipulación y en especial a pérdidas por volatilización de algunos compuestos; 4) por la preparación de las muestras para su análisis químico; y 5) por precisión de los instrumentos analíticos.

La base de datos también puede contener concentraciones de especies químicas faltantes, lo cual es debido a que pudieron estar fuera de los Límites de Detección (MDL, por sus siglas en inglés) del instrumento de medición (Brown et al., 2015; Park et al., 2019). La función de ajuste de incertidumbres en el EPA-PMF permite manejar la base con datos faltantes (Almeida et al., 2020), por lo cual el tratamiento de las incertidumbres se aplicó para asegurar que los datos faltantes no influyeran en la solución (Brown et al., 2015). Por consiguiente, las incertidumbres de las concentraciones de $PM_{2.5}$ se les aplicó un aumento del 400 % como lo sugieren Ramírez et al. (2018) para garantizar que el modelo no le asigne ningún peso. Asimismo, para las concentraciones de especies químicas faltantes o MDL se les asignó como incertidumbre cuatro veces la mediana de los valores de las concentraciones de la especie (Brown et al., 2015; Park et al., 2019; Park et al., 2022; Tian et al., 2020).

En la base de datos de todos los sitios, la suma de las filas que registran valores es de 480. Las columnas están conformadas por las concentraciones de $PM_{2.5}$ y 33 especies analizadas de cada muestra. Con las incertidumbres calculadas, se realizaron las acciones de ajuste de la base de datos de entrada al modelo de manera secuencial y en correspondencia con el manual de usuario del EPA-PMF (Norris et al., 2014). Las acciones son:

- Se verificó que todos los valores de la base de datos estuvieran en las mismas unidades ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), y en su caso, se hicieron las conversiones necesarias.

- Se separó la base de datos en dos matrices: la primera matriz que contiene las concentraciones (X_{ij}) y la segunda que contiene los valores de las incertidumbres (U_{ij}). El número de filas y de columnas de las dos matrices deben coincidir perfectamente entre ellas.
- El EPA-PMF acepta solo cuatro opciones de columnas preliminares a los valores de concentraciones de los contaminantes que se quieren analizar. Estas opciones son: 1) solo con nombre identificador de la muestra; 2) solo con fecha/hora; 3) con nombre identificador de la muestra y fecha/hora; y 4) sin nombre identificador ni fecha/hora.
- El encabezado de la primera y segunda matriz se ajustaron para que fueran los mismos, debido a que el modelo no permite ninguna diferencia en los encabezados de las matrices X_{ij} y U_{ij} . El encabezado se conformó de la primera columna con la fecha del muestreo, la segunda con nombre identificador, la tercera con los valores de $PM_{2.5}$ y las siguientes columnas con los valores (concentración o incertidumbre según la matriz) de cada especie analizada de la muestra tomada de las partículas. El nombre identificador para cada fila está compuesto de: el nombre del sitio, los dos últimos dígitos del año de la toma de muestra, las iniciales de la temporada (seca-caliente “SC” y seca fría “SF”) y un número que va del 1 hasta el conteo de la última fecha que se registró para esa temporada. Por ejemplo, el nombre identificador de la muestra tomada en el sitio AMA, en el año 2010 y que fue la segunda muestra tomada en la temporada seca-fría, es “AMA10SF2”.
- En la matriz de concentraciones se cambiaron las celdas vacías o con el número cero “0” (datos faltantes) y se les asignó el número -999. El EPA-PMF requiere que todas las celdas de la matriz tengan valores para que se puedan analizar los datos. Adicionalmente, se verificó que ningún valor tuviera un número negativo, puesto que el EPA-PMF se restringe solo a valores positivos. Las casillas cuyos valores son -999 tienen la opción de ser excluidos por el modelo o reemplazarse por la media calculada en la columna (como se seleccionó para estos análisis para evitar la pérdida de datos). Así mismo, en la matriz de las incertidumbres se verificó que ningún valor tuviera un número negativo.

- Se estableció la base de datos en un archivo .xlsx. Cabe aclarar que el programa EPA-PMF acepta archivos como tabuladores (.txt), valores separados por comas (.csv) o libros de Excel (.xls o .xlsx).

4.5. APLICACIÓN DEL MODELO DE RECEPTOR CON EPA-PMF

Con la base de datos validada y las matrices organizadas (X_{ij} y U_{ij}) se procedió a realizar las corridas en el EPA-PMF. El procedimiento de aplicación del modelo en cuanto al ingreso de las matrices para los análisis son las siguientes:

- Se abre el programa EPA-PMF versión 5.0. En la Figura 10 se presenta la vista inicial del modelo.

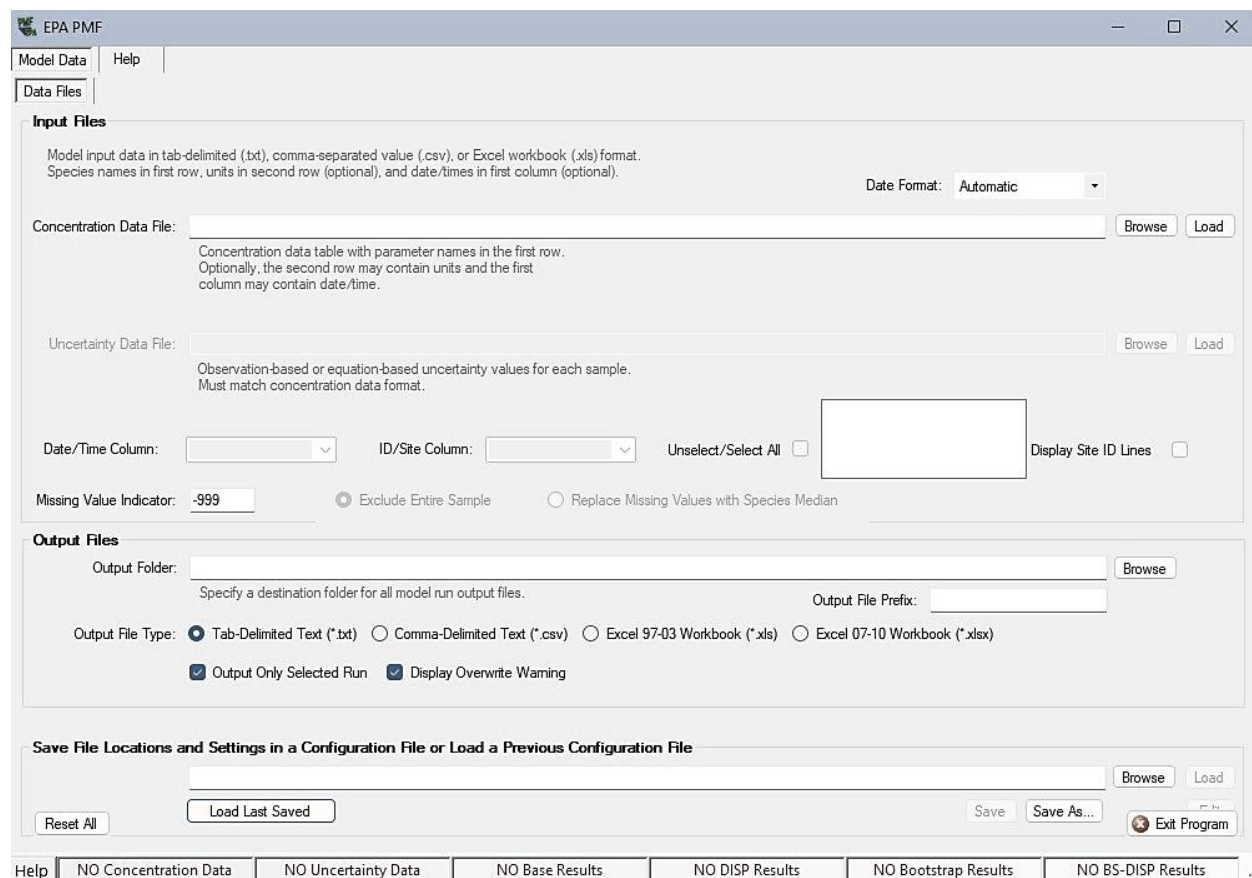


Figura 10. Vista inicial del EPA-PMF.

- Se ingresa la matriz de las concentraciones (X_{ij}) dando clic en “*BROWSE*” de la opción “*Concentration Data File*” y se busca el archivo correspondiente a esta matriz. También, se puede ingresar manualmente la línea de ubicación del archivo, según donde se haya guardado.
- La matriz de las incertidumbres (U_{ij}) se ingresa al programa dando clic en “*BROWSE*” de la opción “*Uncertainty Data File*” y se busca el archivo correspondiente a esta matriz. También, se puede ingresar manualmente la línea de ubicación del archivo, según donde se haya guardado.
- La línea de opciones siguiente permite identificar las columnas preliminares a los valores de los contaminantes que se desean analizar. En “*Date/Time Column*” se selecciona el nombre de la columna donde se encuentran las fechas u horas de las muestras tomadas. En “*ID/Site Column*” se selecciona la columna donde se encuentran los nombres identificadores de las muestras tomadas. Si por el contrario no se desea ingresar estas columnas preliminares no se selecciona. En “*Unselect/Select All*” se pueden seleccionar las filas cuyas muestras queremos que se analicen en el modelo, y en el caso que se desee analizar todas las filas de la matriz se selecciona la opción “*All*”.
- La opción “*Missing Value Indicator*” tiene por defecto el valor -999, donde se debe seleccionar una de dos alternativas: la primera “*Exclude Entire Sample*” y la segunda “*Replace Missing Values With Species Median*”, donde el programa permite la opción de que los valores de -999 sean excluidos por el modelo o se reemplacen por la media calculada en la columna, respectivamente.
- Se selecciona la carpeta de salida en la opción “*Output Files*” dando clic en “*BROWSE*” de “*Output Folders*” y se busca la carpeta donde se desea guardar los archivos de salida del modelo. También, se puede ingresar manualmente la línea de ubicación del archivo. Adicionalmente se puede elegir el formato de archivo de la salida en la opción “*Output Files Type*”.

- La última opción de la vista inicial del programa EPA-PMF, permite guardar la configuración que se realizó con las demás opciones para la entrada de las matrices al modelo, para no tener que repetir este procedimiento. Esta última opción no es obligatoria.

Realizados los pasos para el ingreso de las entradas (X_{ij} y U_{ij}) al EPA-PMF deben activarse (cambiar de rojo a verde) las casillas de la parte inferior de la vista inicial del programa. La casilla “*No Concentration Data*” cambia a “*Concentration Data*” y la casilla “*No Uncertainty Data*” cambia a “*Uncertainty Data*”. En caso de que se presente un mensaje de error o que no se activen estas casillas, se debe verificar los posibles errores que pudieron haberse cometido a la hora de ajustar la base de datos. En el Anexo 1 se presentan los posibles errores y soluciones que pueden presentarse para iniciar las corridas en EPA-PMF.

Cuando el programa haya aceptado los archivos de entrada al modelo y la configuración de las opciones de la vista inicial del modelo se hayan completado adecuadamente, aparecerá una serie de casillas nuevas donde se realizarán la verificación de los datos. Se activará una casilla llamada “*Concentration /Uncertainty*”, la cual cumple una función importante para el modelo, donde el criterio utilizado fue categorizar las especies como “*Strong*” (≥ 2), “*Weak*” (0.6-1.9) o “*Bad*” (≤ 0.5), de acuerdo con el valor de S/N (Park et al., 2019; Park et al., 2022; Ramírez et al., 2018; Sharma et al., 2016; Vega et al., 2022).

El EPA-PMF puede analizar varias especies en función de una variable. Esto tiene la ventaja de trabajar casos donde se presente una muestra con un contaminante y que de este contaminante se analicen varios compuestos y elementos. En el caso del análisis de partículas con el modelo de receptor PMF se puede analizar las especies químicas en función de la concentración másica del contaminante $PM_{2.5}$. Para establecer este análisis adecuadamente el modelo tiene la opción de seleccionar “*Total Variable (Defaults to Weak)*”.

El valor que arroja el modelo de la S/N depende del porcentaje de los datos disponibles para cada especie analizada, una columna que tenga 100 % de los datos presentará un valor de S/N de 10 y disminuye conforme baja el porcentaje disponible de datos (Nayebare et al., 2018; Sharma et al., 2016). También, el valor S/N depende de, si los datos de las incertidumbres son congruentes con

el valor de las concentraciones, es decir, que las concentraciones con valores más altos deben tener incertidumbres con valores en la misma proporción (Norris et al., 2014).

En este sentido, se realizaron las verificaciones necesarias de concentraciones vs. incertidumbres, para reconocer si los datos son adecuados para el modelo. Verificados los datos, se observó que en general los datos disponibles cumplen con la proporción de los valores de las concentraciones y las incertidumbres consistentemente. Es así como para este estudio se encontró que los datos faltantes fueron los que determinaron que se excluyeran algunas especies asignándoles una categoría mala “*Bad*”. Por su parte, otras especies fueron categorizadas como débiles “*Weak*” con el fin de que las “*Strong*” tuvieran mayor peso en el análisis y se mejorarán los resultados del ajuste Q_{True} y Q_{Robust} (parámetros de ajuste del modelo) (Park et al., 2019; Sharma et al., 2016). En la Figura 11 se presentan algunos gráficos de Concentración/Incertidumbre utilizados para la verificación de los datos y en el Anexo 2 se presentan las demás especies.

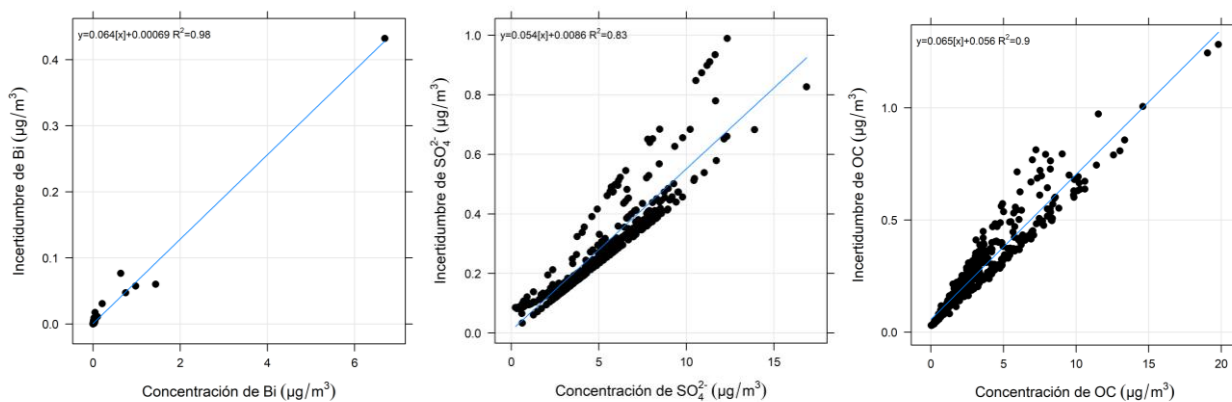


Figura 11. Ejemplos de Concentraciones/Incertidumbres.

Realizada la verificación de concentraciones vs. incertidumbres se inicia con la corrida base, para lo cual se ingresa dando clic a la casilla “*Base Model*” en el EPA-PMF. En este paso se configura la corrida base y se realiza la verificación de los parámetros de ajuste. El manual de usuario del EPA-PMF recomienda que inicialmente las corridas base se realicen con un número de 20 corridas y desde seis factores, como aparece por defecto (Norris et al., 2014). Cada uno de los factores representan un tipo de fuente de emisión diferente.

Para este estudio la configuración de la sección de “*Base Model Runs*” se realizó con un número de 20 corridas y una verificación con 100 corridas en la casilla “*Number of Runs*”, y se utilizaron de 5 a 10 factores en la casilla “*Number of Factors*”. En cuanto a la casilla “*Seed Number*” se aplicó la opción “*Random Start*” para indicarle al programa que elija aleatoriamente un punto de inicio para las iteraciones. Con la configuración elegida se inician las iteraciones de la corrida base dando clic en “*Run*”. En la Figura 12 se presenta la vista del programa “*Base Model Runs*”.

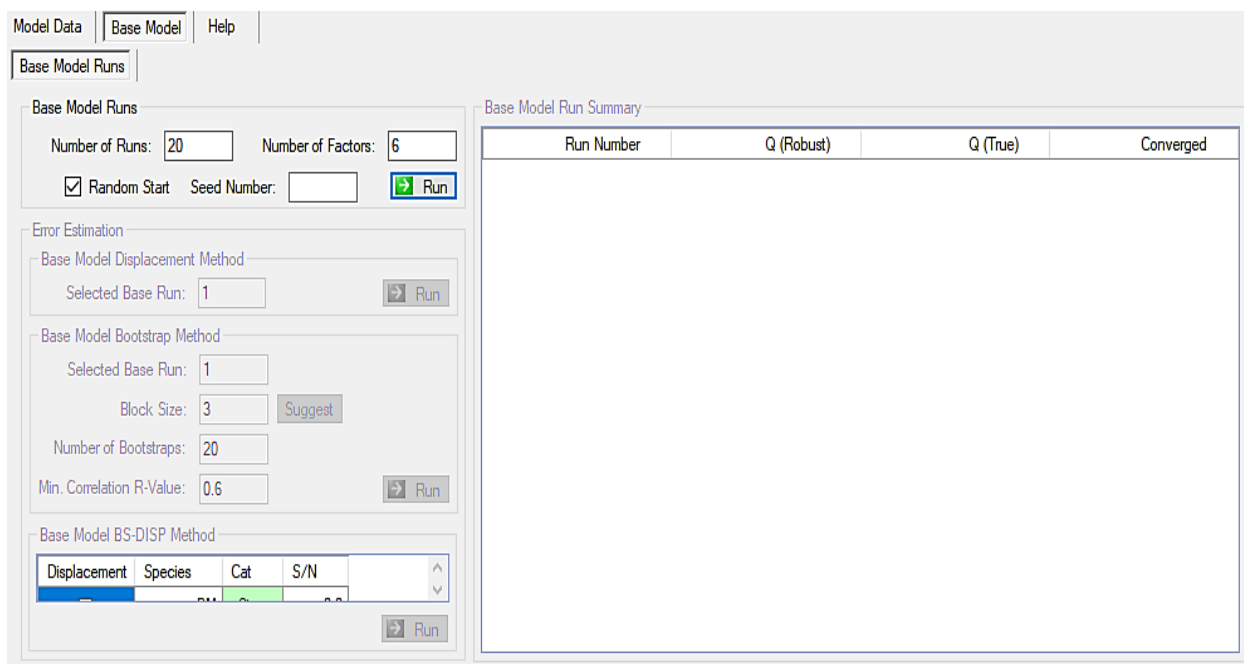


Figura 12. Vista de “*Base Model Run*” en el EPA-PMF.

Terminadas las iteraciones de la corrida base según el número de factor elegido (iniciando desde 5 y terminando en 10), el EPA-PMF presenta una tabla con valores de parámetros de ajuste Q_{True} y Q_{Robust} . Estos parámetros deben ser muy parecidos entre sí, pero además deben parecerse a la Q_{Theoric} . La Q_{Theoric} se calculó mediante la ecuación 15 (Norris et al., 2014), donde n es el número de especies, m es el número de muestras y p es el número de factores.

$$Q_{\text{Theoric}} = nm - p(n + m) \quad (15)$$

Los resultados de Q_{True} y Q_{Robust} que no son similares, en algunos casos pueden resolverse aumentando el número de factores, puesto que esto puede deberse a que el modelo no logra agrupar

en pocos factores las especies de contaminantes que hayan podido emitirse. Por lo tanto, aumentar el número de factores permite que el modelo pueda reagrupar las especies hasta que estadísticamente los resultados sean buenos e interpretables desde el punto de vista de análisis ambiental. La aceptación de la relación $Q_{\text{Robust}}/Q_{\text{True}}$ es un valor < 2 (Shi et al., 2022).

También, como parte de la verificación para obtener una corrida adecuada que permitiera realizar la identificación de fuentes de emisión se revisaron: los valores observados frente a estimados; los coeficientes de correlación; análisis de residuales; y las gráficas “G-Space”, para evaluar la ambigüedad rotacional y colinealidad, así como, las posibles relaciones entre las contribuciones de los factores (Vega et al., 2022).

Lo anteriormente descrito se realizó para 10 grupos de bases de datos: 1) temporada Seca-Fría con todos los sitios de muestreo; 2) temporada Seca-Caliente con todos los sitios de muestreo; y los 8 sitios de muestreo individualmente con la totalidad de las muestras: 3) AMA; 4) APA; 5) ATO; 6) BEN; 7) CIN; 8) POL; 9) TLA; y 10) SUS. Esto se efectuó con el fin de encontrar fuentes de emisión predominantes y su contribución, tanto para las distintas temporadas evaluadas como lo realizado en el estudio de Liu et al. (2017), como para cada sitio de muestreo de acuerdo con sus características (urbano, industrial y rural) como se analizó en el trabajo de Dai et al. (2019).

4.6. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES

La identificación de fuentes de emisión potenciales se concretó para aquellas corridas que obtuvieron valores de los parámetros de ajuste adecuados y que cumplieron con las verificaciones de correlación y no colinealidad, es decir, corridas óptimas. En la Figura 13 se muestra un ejemplo de la vista de “*Base Model Results*” en el EPA-PMF, la cual contiene los análisis de los resultados de la corrida base que se describen en la Tabla 9.

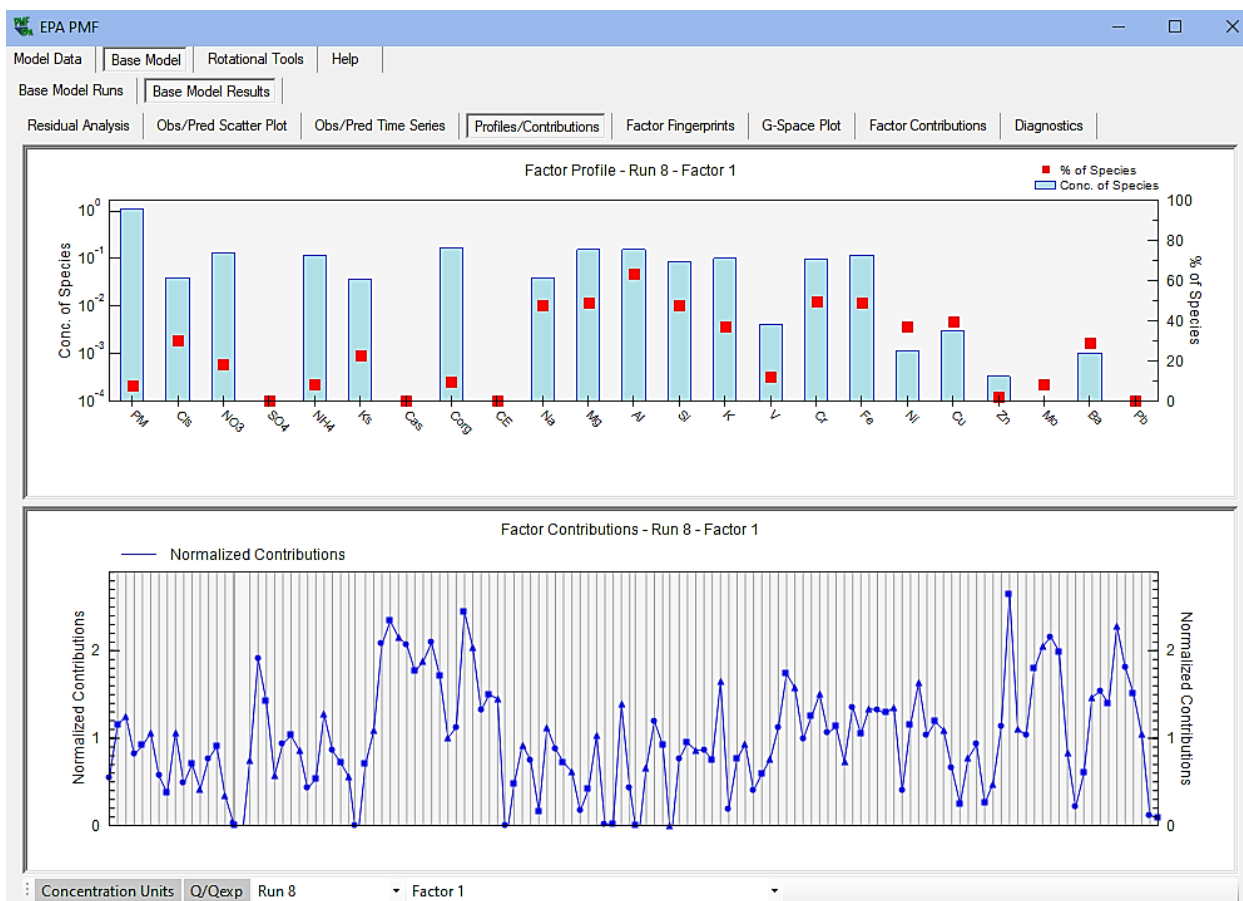


Figura 13. Vista de “Base Model Results” en el EPA-PMF.

Tabla 9. Descripción de los análisis presentados por el EPA-PMF.

Análisis de EPA-PMF	Descripción
“Residual Analysis”	Incluye histogramas con los residuos
“Obs/Pred Scatter Plot”	Presenta las correlaciones que obtuvo cada especie con el modelo.
“Obs/Pred Time series”	Son gráficas de los valores medidos y los valores modelados para cada una de las muestras ingresadas al modelo.
“Profiles/Contributions”	Contiene los gráficos con los valores de concentración y porcentaje de especies para cada uno de los factores seleccionados.
“Factor Fingerprints”	Es un gráfico de especies y su porcentaje de contribución para cada factor.
“G-Space Plot”	Este gráfico compara los factores para revisar colinealidad.
“Factor Contribution”	Presenta gráficos circulares del porcentaje de cada especie en cada uno de los factores.
“Diagnostics”	Es un resumen de los resultados utilizados para elaborar los gráficos del análisis “Base Model Results”.

Además, el programa EPA-PMF genera tres archivos con los datos de los resultados obtenidos en la corrida base, estos son: “_sourcecontributions”, “_base” y “_diagnostics”. De los archivos generados se utilizó el “_base” para realizar los análisis de identificación de fuentes de emisión. Este contiene los valores de distribución de las especies químicas por cada factor. Por lo tanto, se pueden analizar a partir de cada uno de los factores, las especies trazadoras que identifican un tipo de fuente potencial específica. Además, el análisis se realizó teniendo en cuenta el conocimiento previo de las características del sitio evaluado y de las especies químicas relacionadas con las actividades o procesos que se llevan a cabo en el área de estudio (Feng et al., 2022).

Para conocer las especies químicas relacionadas con diferentes fuentes de emisión se realizó una revisión de literatura científica sobre especies trazadoras y componentes secundarios de las partículas finas que se asocian a fuentes de emisión comunes en las zonas industriales. A partir de esta revisión se elaboró un resumen organizado en una tabla con la información recopilada de la búsqueda hecha específicamente para la aplicación del modelo de receptor PMF en zonas industriales o cercanas a la industria (Anexo 3). En este resumen también se integran las relaciones típicas entre especies que se originan de una fuente de emisión específica.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1. CONCENTRACIONES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PM_{2.5}

En esta sección se presentan los resultados de los muestreos de las tres campañas realizadas en la zona de Tula, donde se analiza el comportamiento de las concentraciones de las PM_{2.5} y de la composición química (iones solubles, elementos carbonáceos y elementos traza), así como también, se validan estos datos para el uso en la aplicación del modelo PMF.

5.1.1. VARIACIÓN ESPACIOTEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE PM_{2.5} EN LA ZONA DE TULA

El comportamiento de las concentraciones de PM_{2.5} se describe a continuación.

Estadística básica

En la Figura 14 se presenta el gráfico con la estadística básica de los datos de concentraciones de PM_{2.5} en los ocho sitios de muestreo.

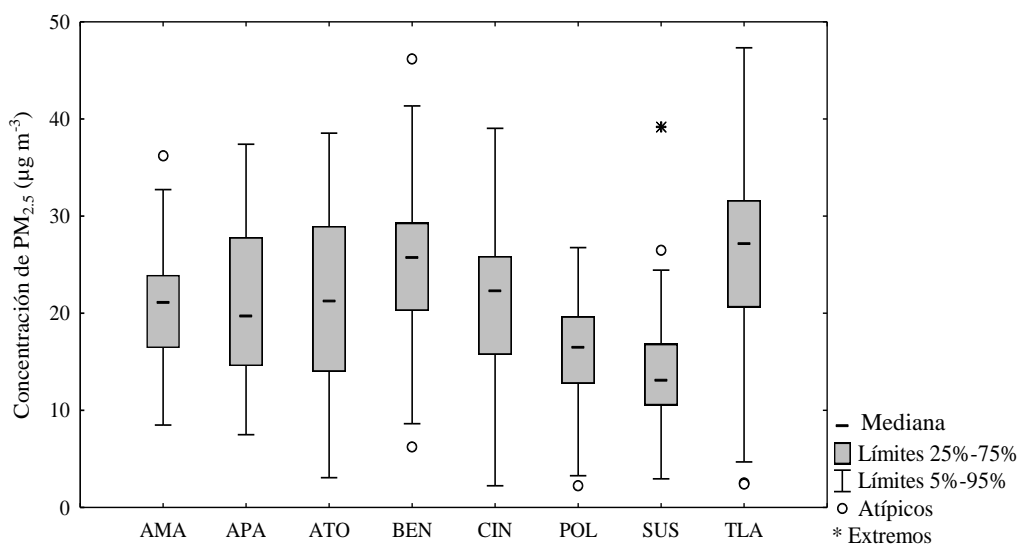


Figura 14. Estadística básica de las concentraciones de PM_{2.5} en los sitios de muestreo.

La mediana más alta de la concentración de $PM_{2.5}$ se observó en el sitio de muestreo TLA ($27.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual destaca la influencia de industrias importantes de emisión de partículas finas (refinería, termoeléctrica y cementera) y de los procesos mismos que se realizan en este sitio. Las medianas de los sitios BEN, CIN y ATO fueron de 25.7 , 22.3 y $21.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Lo cual, para estos sitios significa que son los que presentaron las concentraciones de $PM_{2.5}$ más altas. Los sitios AMA y APA obtuvieron medianas de $21.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, los cuales son lugares donde se realizan actividades de extracción de material geológico a cielo abierto. Por otra parte, los sitios rurales SUS y POL obtuvieron los valores más bajos en cuanto a las medianas ($15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $14.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Esto muestra la coherencia de los datos con las actividades que se realizan en los sitios respecto a sus características.

La variabilidad de datos más amplia se vio reflejada en el sitio de muestreo TLA con un valor máximo de $47.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y un valor mínimo de $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En los sitios AMA, BEN y SUS se registraron datos atípicos (1.5 veces la diferencia del percentil 75 y percentil 25), pero solo en SUS se presentó un dato extremo. El valor extremo es definido como tres veces la diferencia del percentil 75 y percentil 25, donde normalmente los valores de concentración de $PM_{2.5}$ del sitio SUS se mantuvieron entre 10.2 y $20.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Este valor extremo correspondió al 26 de mayo de 2010, atribuido a las quemadas ocasionales de material vegetal y basura que se dan en la zona y su ubicación próxima a calles sin pavimentar.

Serie de tiempo

En la Figura 15 se presenta el gráfico de variación temporal de las concentraciones de $PM_{2.5}$ de los sitios y su comparación con la normatividad mexicana y el valor límite recomendado por la OMS. Se observó una tendencia de variabilidad similar para todos los sitios, a pesar de que cada uno tiene características distintas. Asimismo, se resalta que como se esperaba, los sitios cercanos a la zona industrial presentaron las concentraciones más altas de $PM_{2.5}$ y en la zona rural las bajas. Esto de acuerdo con lo confirmado en los estudios sobre el tema de Aklilu et al. (2023), Čargonja et al. (2019), Jeričević et al. (2019) y Mendez-Astudillo et al. (2022).

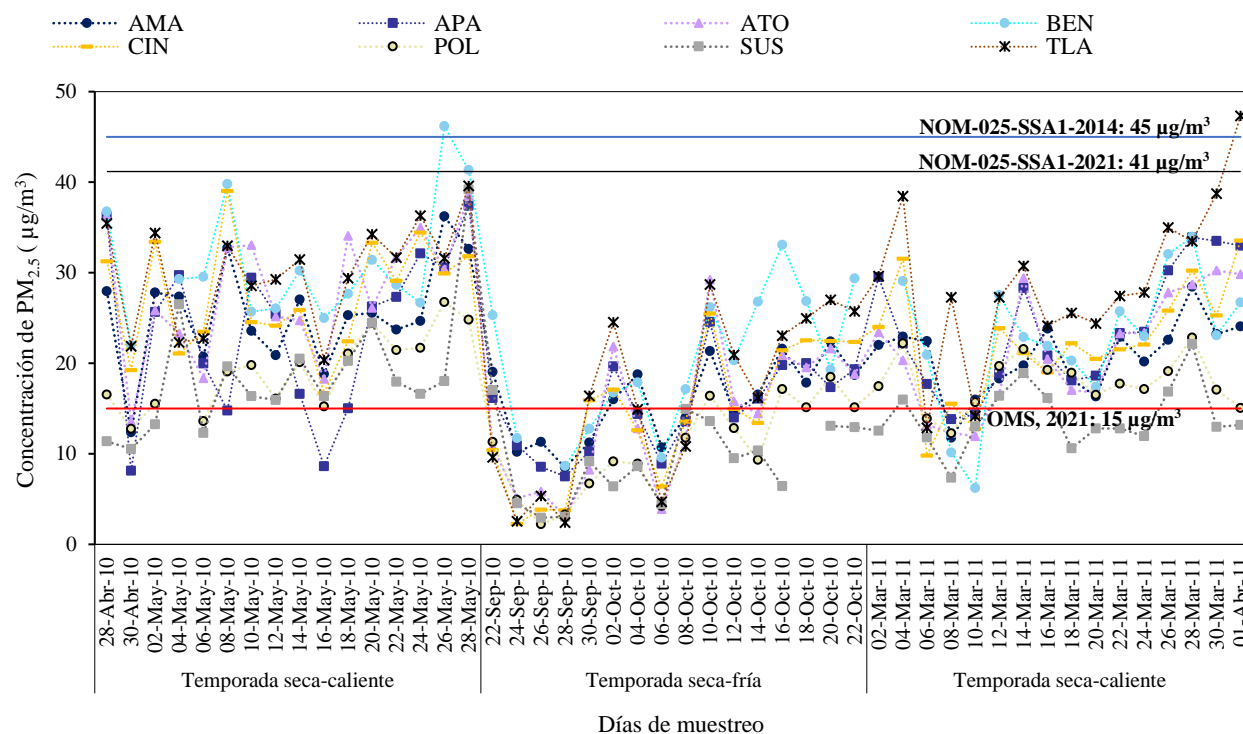


Figura 15. Variación temporal de las concentraciones de $PM_{2.5}$ en los sitios de muestreo durante las temporadas S-C y S-F de 2010 y 2011.

La comparación con respecto al valor recomendado por la OMS en el año 2021 ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sugiere que la mayoría de los valores estuvieron por encima de este límite. Las concentraciones en el periodo del 22 al 30 de septiembre (temporada S-F 2010) estuvieron por debajo del valor límite en todos los sitios, lo cual correspondió a los últimos días de la temporada de lluvias, donde se presentó la menor contaminación por $PM_{2.5}$. Esto pudo ser debido al efecto del lavado de los contaminantes por la precipitación de la temporada lluviosa (Toledo et al., 2020). Cabe destacar que la OMS recomienda los valores límites con el objetivo de resguardar la salud de las personas en general y especialmente de las comunidades vulnerables (niños, adultos mayores y personas con enfermedades preexistentes) (OMS, 2021). En vista de que para todos los sitios estudiados la mayoría de las concentraciones de $PM_{2.5}$ fueron superiores al límite recomendado, pudo significar un riesgo por contaminación para la población más vulnerable en la zona de influencia industrial.

Las concentraciones de $PM_{2.5}$ en cada sitio se compararon con la normatividad, para identificar si estos valores superaron los límites máximos permitidos por la NOM-025-SSA1-2014 y la norma más actual, NOM-025-SSA1-2021. Cabe mencionar que la norma vigente al momento realizar los

muestreos (2010 y 2011) era la NOM-025-SSA1-1993, con una concentración máxima de 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, por lo cual todas las concentraciones de los muestreos estarían por debajo del umbral en ese momento. Las concentraciones máximas de $\text{PM}_{2.5}$ de los sitios BEN y TLA fueron las que superaron el umbral de la norma del 2014 (45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en los días 26 de mayo de 2010 y 01 de abril de 2011, respectivamente. También, al comparar las concentraciones con la norma más actual (41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) se observa que en el 28 de mayo de 2010 se supera el valor límite en el sitio BEN. Esto pudo haberse ocasionado por episodios de altas emisiones de $\text{PM}_{2.5}$ por una fuente específica, o por la formación de partículas secundarias.

Relación $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$

En la Tabla 10 se muestran los resultados de la relación promedio $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ de los datos registrados en los sitios de muestreo APA y CIN. Esta prueba se realizó solo para dos de los ocho sitios debido a que fueron en los que se colectaron $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} de manera simultánea y para el total de los días de estudio, puesto que, son los sitios más afectados por los polvos. En la tabla se incluyen los promedios de las concentraciones medidas de las partículas y su relación de acuerdo con las temporadas del periodo muestreado.

Tabla 10. Relación $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ de los sitios medidos durante las temporadas S-C y S-F.

Sitio	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ Base de datos	Temporada	Promedio de $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Promedio de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ Temporadas
APA	0.38	S-C 2010	23.95	64.95	0.37
		S-F 2010	15.06	37.52	0.40
		S-C 2011	23.73	65.03	0.36
CIN	0.47	S-C 2010	27.51	48.38	0.57
		S-F 2010	14.30	33.93	0.42
		S-C 2011	22.45	59.24	0.38

Las fracciones promedio de las concentraciones diarias de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} en los sitios APA y CIN fueron de 0.38 y 0.47, respectivamente, lo cual indica que la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ fue menor que la concentración de PM_{10} , confirmando la importancia de la contribución de la resuspensión de polvos en estos sitios. Una fracción de la masa entre $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{10} < 0.5$ indica que la fracción

gruesa predomina sobre la fracción fina en las PM_{10} , por lo tanto, entre menor sea el valor de la razón mayor será la proporción de fracción gruesa en la muestra.

La relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ del sitio APA fue menor que en el sitio CIN que se interpreta en una mayor abundancia de fracción gruesa en APA, el cual es un sitio cerca de carreteras principales y de actividades de extracción de materias primas para la producción de cemento. De este modo, de manera preliminar se puede realizar la observación de que en el sitio APA predominan los procesos de resuspensión de polvos, mientras que en CIN existe una contribución importante tanto de los polvos provenientes de suelos agrícolas, como de los procesos de combustión.

La razón de la masa de $PM_{2.5}$ y PM_{10} por temporadas muestra que la S-C 2011 es la que presenta valores más bajos comparados con las temporadas S-C 2010 y S-F 2010, lo cual se interpreta como la época donde predominaron las fuentes de emisión de partículas de fracción gruesa. En el sitio CIN durante la temporada SC-2010 se observa el valor más alto de la relación promedio entre $PM_{2.5}$ y PM_{10} (0.57), es decir, que solo en este sitio y esta temporada se presentó predominancia de la fracción fina de las partículas.

De manera general, la prueba de fracción promedio de $PM_{2.5}/PM_{10}$ de los sitios APA y CIN cumplió con la restricción de que las partículas finas no deben ser mayores a las partículas gruesas ($PM_{2.5}/PM_{10} < 1$) (Chow et al., 2022). Esto se basa en que, si bien el número de partículas gruesas se encuentran en menor cantidad en el aire que el número de las partículas finas, la masa es mayor debido a que esta medida física se define por el volumen; es decir, si se asume que las partículas son esféricas, su volumen se calcula de acuerdo con el diámetro, que para las partículas gruesas es $10\ \mu\text{m}$, el cual es mucho mayor que para las partículas finas de $2.5\ \mu\text{m}$ (Kwon et al., 2020).

5.1.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS $PM_{2.5}$ EN LA ZONA DE TULA

En el Anexo 4 se presenta una tabla con la composición química promedio de 24 horas de $PM_{2.5}$ de cada uno de los sitios (AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA) durante los tres periodos de muestreo. Esta información se resume en la Figura 16, donde se observan las concentraciones de las especies químicas medidas, correspondientes a cada uno de los sitios de

muestreo. El SO_4^{2-} fue la especie más abundante en los ocho sitios, seguido por el OC, NH_4^+ , EC, Ca y NO_3^- . En general los iones solubles tuvieron la mayor presencia en términos de concentración en las partículas analizadas. También, los elementos asociados a la composición de material geológico o polvos como Si, Ca, Al, Fe y Mg, tuvieron representatividad en cada uno de los sitios.

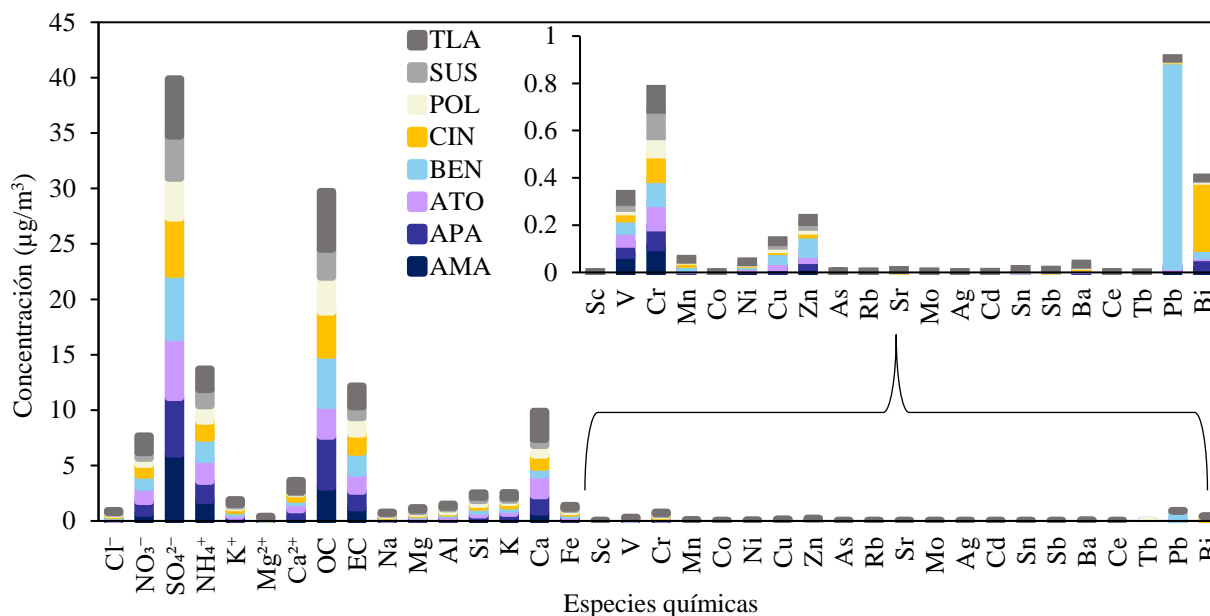


Figura 16. Composición química promedio de 24 horas de $\text{PM}_{2.5}$ del muestreo realizado a los sitios AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA.

A partir de la composición química se puede tener una idea preliminar de las posibles fuentes que provocaron los días con las mayores concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ durante los periodos de estudio. El sitio BEN se encuentra ubicado hacia el sur de la zona industrial, donde se encontró que la muestra del día que superó la norma mexicana se componía de un 82 % de aerosoles secundarios (NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-}). Estos iones se relacionan con partículas secundarias las cuales no se emiten directamente de las fuentes, sino que se forman en la atmósfera (Jamhari et al., 2022; Karjalainen et al., 2016; Zhang et al., 2018). El nivel de contaminación máximo registrado para el sitio BEN posiblemente se debió en gran proporción al transporte de los contaminantes desde la zona industrial y sitios externos donde se emiten precursores de los aerosoles secundarios hacia el sur. Esto es probable, puesto que se han realizado estudios que confirman la dispersión de contaminantes desde la zona de Tula en dirección sur, principalmente a causa de los vientos predominantes (Sosa et al., 2020).

La concentración que superó las NOM en el sitio TLA correspondió a una muestra compuesta de 53 % de OC. El sitio TLA está influenciado por actividades tanto agrícolas como industriales, donde se realizan quemas de terrenos para la siembra y quemas por procesos de producción industrial. Por lo tanto, es posible que el día que se superó el límite normado, se presentó cerca del sitio una quema de biomasa que produjo humo u otro tipo de combustión, las cuales son fuentes relacionada con emisiones de OC (Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016).

Iones solubles

Los iones solubles K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} , presentaron unas de las especies químicas con mayor presencia en las $PM_{2.5}$ de la zona de Tula, como lo son los aerosoles secundarios para todos los sitios. Las mayores concentraciones promedio de las especies químicas K^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , se obtuvieron en los sitios ATO, TLA y BEN.

Los precursores de los aerosoles secundarios (SO_2 , NO_x y NH_3) que se emiten en la zona industrial de Tula favorecen su formación (Sosa et al., 2020; Sosa et al., 2013; Vega et al., 2021). Especialmente la termoeléctrica que se caracteriza por emisiones de alto contenido de SO_2 y las cementeras que al momento de los muestreos (2010 y 2011) usaban “combustibles alternativos” (llantas, desechos industriales y otros) en sus hornos, que produjeron el aumento de emisiones de compuestos orgánicos. En cuanto a las altas contribuciones presentadas en el sitio SUS puede ser debido al transporte de contaminantes desde una termoeléctrica ubicada al norte como se sugiere en Vega et al. (2021).

La especie SO_4^{2-} presentó las mayores concentraciones hacia el sur en los sitios AMA y BEN como se observa en la Figura 17. A pesar de que el sitio ATO está muy cerca de la refinería solo obtuvo el 11.1 % de las concentraciones promedio medidas de SO_4^{2-} , lo cual puede indicar que la emisión posiblemente se está transportando hacia el sur debido a lo cual se registran las mayores concentraciones de los sitios en esta dirección. En la Figura 18 se muestra la rosa de vientos promedio, donde se explica el transporte de los contaminantes hacia el sur durante el periodo de muestreo de los sitios ATO y APA.

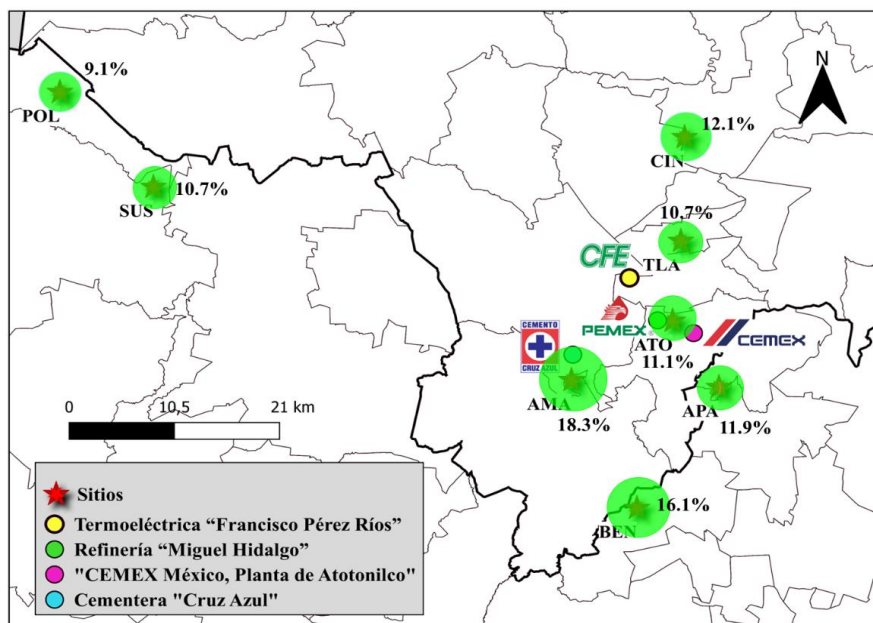


Figura 17. Distribución espacial de los porcentajes de concentración promedio de SO_4^{2-} en los sitios de muestreo.

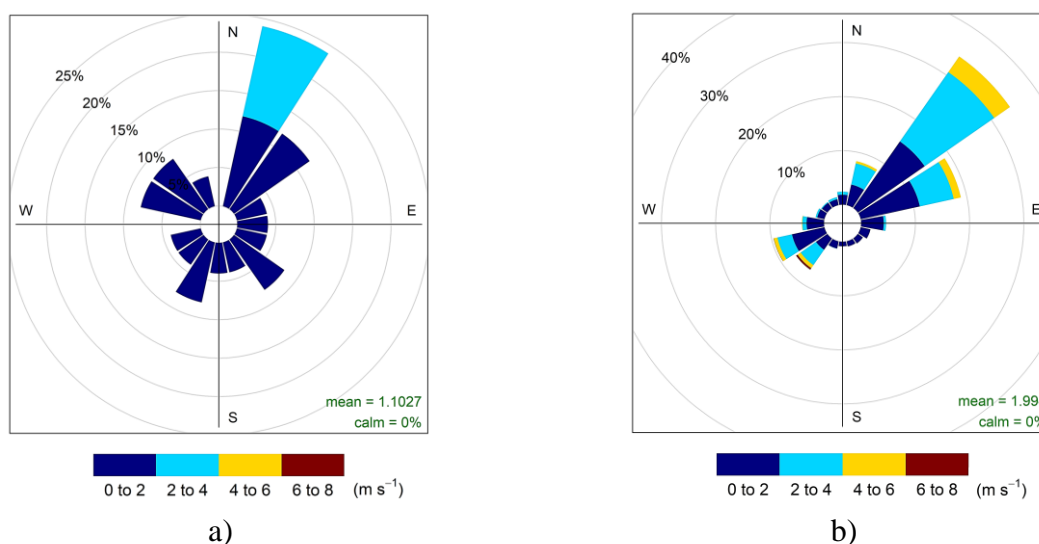


Figura 18. Rosa de vientos durante el periodo del muestreo (años 2010 y 2011) de $PM_{2.5}$ para los sitios: a) ATO y b) APA.

OC y EC

Las especies químicas OC y EC son compuestos que representan la mayoría de la composición (36 %) de las $PM_{2.5}$ del área de estudio. Dado que el OC primario y el EC se generan en su mayoría

a partir de las mismas fuentes, se puede calcular una relación entre estos dos componentes de las partículas, que se utiliza como indicador del OC generado por la combustión primaria (Huang et al., 2018). Las fuentes de emisión típicas de las fracciones carbonáceas (OC/EC) incluyen los gases de escape de los vehículos (1.1–4.1) (Kotchenruther, 2016; Li et al., 2020), la combustión de carbón (2.5–10.5) (Huang et al., 2018), humo envejecido de leña (< 2.7) (Kotchenruther, 2016) y la quema de biomasa (4.0–12.0) (Jain et al., 2018).

La relación OC/EC para base datos con todos los sitios es en promedio 3.19 y para los sitios los valores de esta relación promedio fueron: AMA (3.44), APA (3.03), ATO (2.75), BEN (2.87), CIN (2.32), POL (2.05), SUS (2.65) y TLA (3.51). Los sitios de menor promedio en la relación de OC/EC están más asociados a emisiones vehiculares, que en orden descendente son los sitios ATO > SUS > CIN > POL. También, el cálculo de la relación de K^+/EC puede dar una idea sobre la contribución de la quema de biomasa, para lo cual estas fuentes típicamente se encuentran en el rango de 0.2–1.1 (Jain et al., 2018). La relación K^+/EC indicó que algunos de los sitios se asocian con emisiones de quema de biomasa según la relación promedio calculada. Los valores de la relación K^+/EC por sitio son: AMA (0.17), APA (0.26), ATO (0.52), BEN (0.15), CIN (0.22), POL (0.27), SUS (0.16) y TLA (0.29). En el Anexo 5 se presenta la tabla de relaciones de OC/EC y K^+/EC por sitios y temporadas.

Material geológico

Los elementos inorgánicos con la mayor concentración en los sitios de la zona de Tula son el Ca, Si, Mg, Al, Fe y Pb. Las especies químicas como el Ca, Si, Mg, Al y Fe se relacionan con el material geológico que se resuspende en el área, en especial por causa de la extracción y manejo de material minero y de las actividades de agrícolas. El Ca se destaca por tener la mayor concentración en comparación con los demás elementos inorgánicos. El Ca en forma de óxido de calcio (CaO), es atribuido a actividades de minería de roca caliza y la manipulación de esta materia prima en la producción de cemento (Vega et al., 2021).

La distribución de las concentraciones de Ca en los sitios de muestreo de la Figura 19 presenta que esta especie se encuentra en mayor proporción en los sitios industriales, en especial en los sitios APA, ATO y TLA. El Ca está asociado a la producción de cemento y resuspensión de polvos,

como sucede en el sitio APA, el cual está muy cerca de minas a cielo abierto de extracción de calcita. Sin embargo, el sitio AMA que se ubica próximo a una cementera importante no presenta una concentración promedio alta, posiblemente debido a la altura del sitio de muestreo respecto a la ubicación de la cementera. En los sitios ATO, TLA y APA se observaron las mayores concentraciones promedio de Ca.

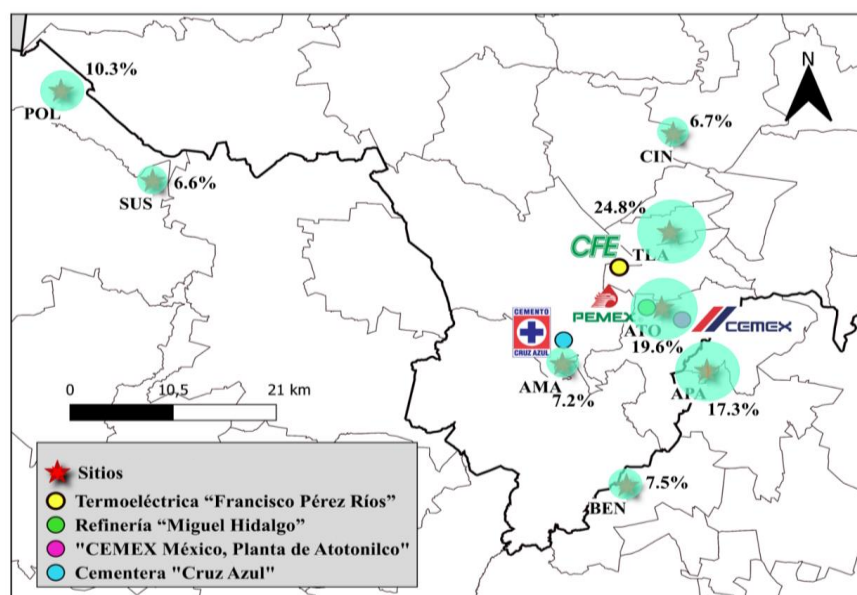


Figura 19. Distribución espacial de los porcentajes de concentración promedio de Ca en los sitios de muestreo.

Elementos traza

Los elementos traza tienen las menores concentraciones, destacando al V, Cr, Zn, Bi y Pb como los más representativos dentro de esta categoría en las $PM_{2.5}$. Particularmente, el Pb se encuentra concentrado en un solo sitio (BEN) lo cual llama la atención por tener el 83 % de representatividad en comparación con los demás sitios de muestreo como se observa en la Figura 20. El Pb se concentra cerca de los sitios donde operan industrias como “CEMEX México, Planta Atotonilco” y “PEMEX, Refinería Miguel Hidalgo” lo cual es consistente con el reporte de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes para los años estudiados (2010-2011) (RECT-SEMARNAT, 2010, 2011). No obstante, el porcentaje de concentración de Pb más alto se presentó en BEN, lo cual puede estar relacionado con la dispersión de contaminantes que se presentan debido a la dirección de los vientos de norte a sur. Además, se pudo identificar que cerca del sitio

BEN se encuentra una escuela militar y plantas productoras de baterías de autos, donde es posible que se emitan compuestos de Pb.

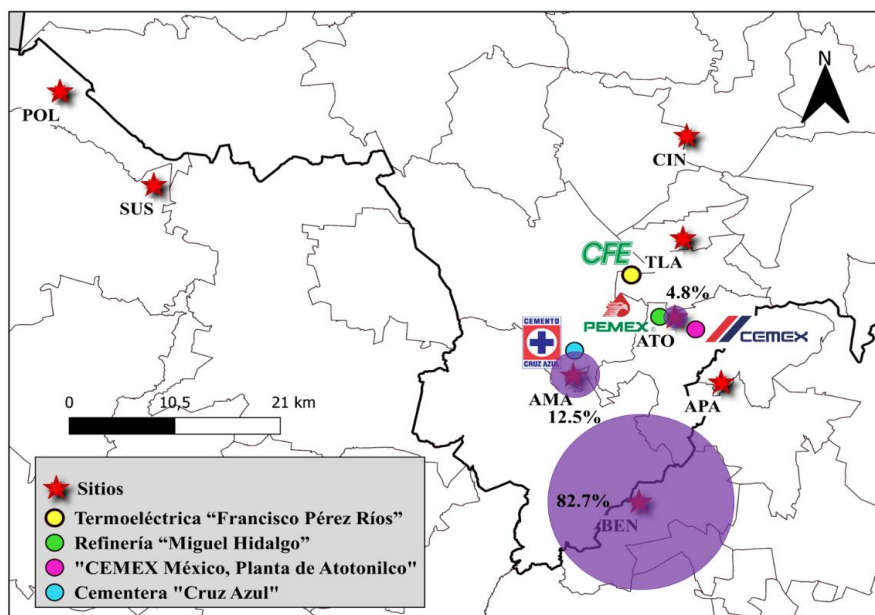


Figura 20. Distribución espacial de los porcentajes de concentración promedio de Pb en los sitios de muestreo.

Consistencia entre las concentraciones de PM_{2.5} y las especies químicas

En las pruebas de validación por consistencia de la suma de especies químicas relacionada con la concentración total de PM_{2.5} y de aniones contra cationes, se obtuvieron valores de correlación adecuados (> 0.7) para la base de datos completa (BASE) (Figura 21). Estos resultados y los obtenidos para las pruebas de correlación entre especies químicas se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Correlaciones (r) obtenidas de las pruebas para la validación de los datos.

Prueba	BASE	AMA	APA	ATO	BEN	CIN	POL	SUS	TLA
Masa vs. Especies	0.84	0.74	0.83	0.89	0.73	0.86	0.75	0.72	0.85
Aniones vs. Cationes	0.85	0.75	0.81	0.90	0.95	0.73	0.93	0.92	0.85
K ⁺ vs. K	0.78	0.80	0.89	0.59	0.85	0.56	0.60	0.80	0.76
OC vs. EC	0.67	0.71	0.72	0.41	0.74	0.80	0.66	0.38	0.72
SO ₄ ²⁻ vs. NH ₄ ⁺	0.88	0.82	0.84	0.89	0.94	0.80	0.90	0.95	0.96

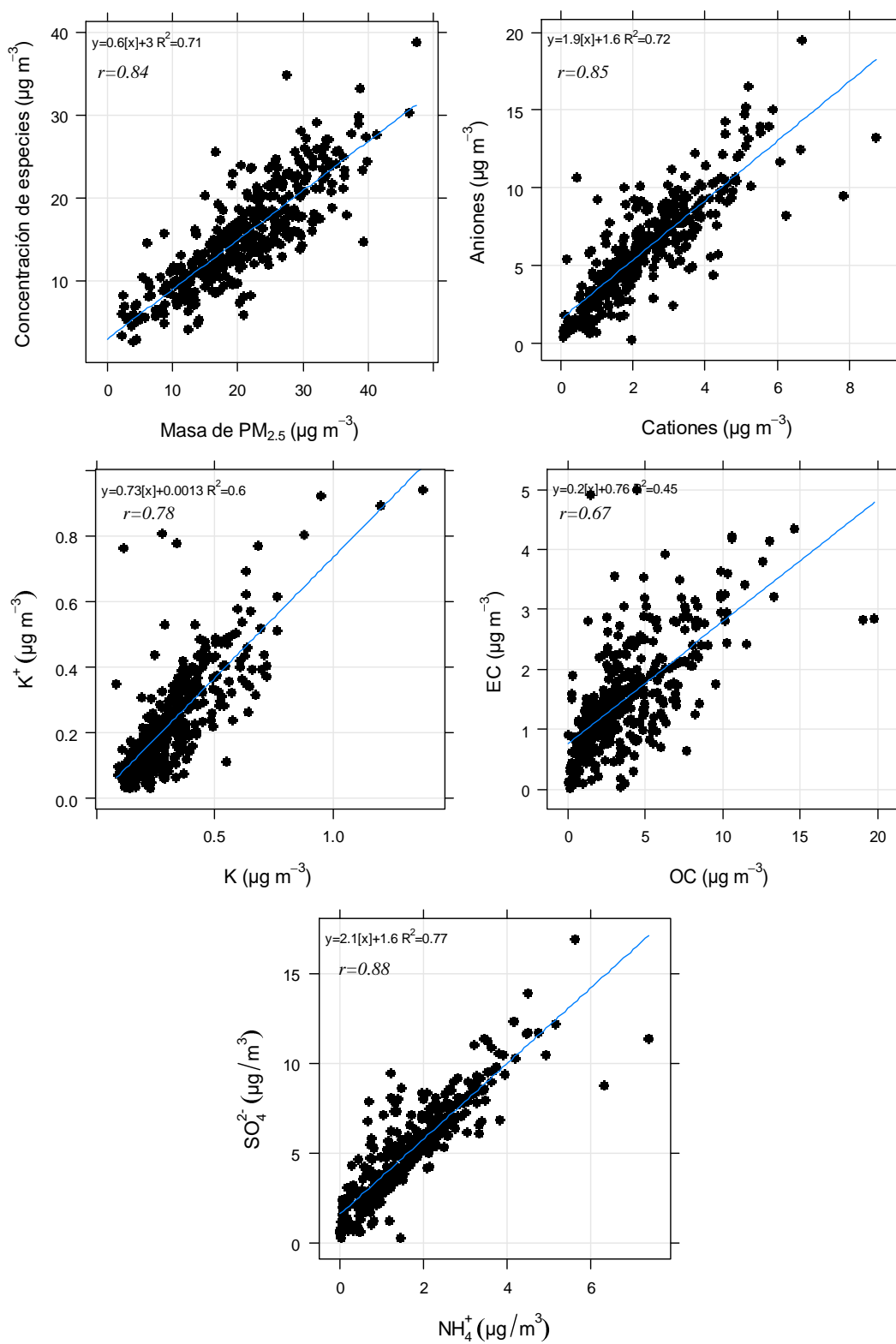


Figura 21. Coeficientes de correlación de las pruebas de validación por consistencia de los datos de $PM_{2.5}$ de los ocho sitios de muestreo.

La prueba de masa contra la suma de especies se realiza para depurar datos de las muestras que presentan errores en la determinación de las especies, lo cual provoca que su suma no sea similar a la concentración de partículas (Chow et al., 2022; Vega et al., 2004). En general, las correlaciones de las pruebas de consistencia para los sitios de muestreo fueron significativas, lo cual otorga un nivel de confianza para el uso de estos datos en la aplicación del modelo de receptor. Además, el análisis de las especies químicas de las $PM_{2.5}$ realizado mediante el balance de materia permitió de manera preliminar a la aplicación del modelo, ver el comportamiento de posibles fuentes de emisión como se muestra en el Anexo 6.

En la Figura 22 se presenta la distribución de los datos de concentración de las $PM_{2.5}$ y de suma de especies químicas, la cual muestra una tendencia similar en todos los sitios y temporadas. Esto evidencia que los datos depurados cumplen con la restricción de que la suma de la concentración de especies químicas individuales que constituyen las partículas sea menor o igual que la concentración de la masa medida (Chow et al., 2022; Vega et al., 2004).

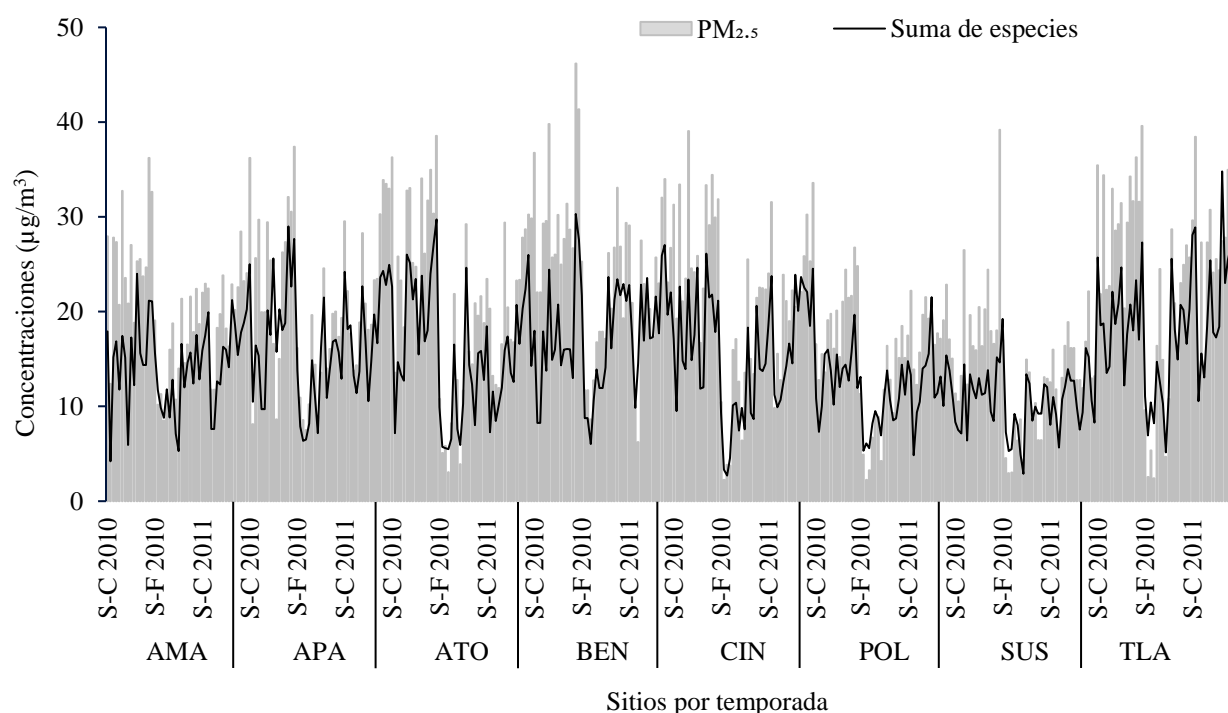


Figura 22. Variación de los datos de concentración de $PM_{2.5}$ y de suma de especies químicas de acuerdo con las temporadas.

La equivalencia de cationes y aniones estuvieron altamente correlacionadas ($r = 0.85$) según los requerimientos de Wang et al. (2019), aunque la pendiente se alejaba de la unidad (0.4). Esto revela que el número de cargas catiónicas fue bajo en comparación con los aniones, posiblemente debido a que no se detectaron otros cationes adicionales a los medidos (Na^+ , K^+ , NH_4^+ y Ca^{2+}) que pudieron estar presentes en las muestras. Esto se explica por causa de las altas concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ en ciertas muestras que, por las características de las fuentes de emisión cercanas a los sitios, las partículas pudieron contener otros cationes que no se midieron como los orgánicos y de metales pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc.) (Huang et al., 2016). Sin embargo, la buena correlación significa que la suficiencia de los datos es adecuada (Chow et al., 2022; Vega et al., 2004).

En la Tabla 12 se presentan las correlaciones y pendientes de cada sitio de muestreo por temporada, y en el Anexo 7 se presentan los gráficos de correlación. En general, para todos los sitios y temporadas la correlación (r) es adecuada, a excepción de la temporada S-C 2011, donde el sitio CIN obtuvo el valor más bajo ($r = 0.39$). Esto puede significar que para este sitio y en esta temporada posiblemente algunos cationes no se midieron, lo cual implica una dificultad para realizar el análisis en el modelo de receptor.

Tabla 12. Correlaciones (r) y pendientes (b) del balance entre aniones y cationes clasificado por temporadas para cada sitio de muestreo.

Sitios	S-C 2010		S-F 2010		S-C 2011	
	r	b	r	b	r	b
AMA	0.68	0.31	0.93	0.37	0.52	0.25
APA	0.76	0.36	0.94	0.43	0.76	0.35
ATO	0.76	0.38	0.88	0.28	0.97	0.46
BEN	0.95	0.32	0.93	0.34	0.96	0.38
CIN	0.74	0.39	0.97	0.38	0.39	0.15
POL	0.85	0.35	0.98	0.35	0.98	0.38
SUS	0.87	0.38	0.98	0.35	0.99	0.37
TLA	0.92	0.34	0.86	0.44	0.65	0.35

Los coeficientes de correlación del K^+ y K medidos con técnicas distintas (HPLC e ICP-MS, respectivamente) para la base de datos que incluye la información de los ocho sitios tienen un valor de $r = 0.78$. Esto demuestra que en general los resultados de las dos técnicas están correlacionados.

No obstante, para algunos de los sitios de muestreo como ATO ($r = 0.59$), CIN ($r = 0.56$) y POL ($r = 0.60$) los valores de correlación fueron bajos. Esto puede indicar que estas especies no se comportan de manera similar, por lo tanto, posiblemente provienen de fuentes diferentes asociadas a la quema de biomasa (Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016; Manousakas et al., 2017).

La prueba realizada al OC con el EC muestra una correlación más baja ($r = 0.67$) que las demás pruebas de validación realizada a la base de datos completa. Se identificó una correlación muy baja en el sitio SUS ($r = 0.38$), lo cual indica que el comportamiento de las especies químicas es diferente para las muestras. Este valor de r en SUS, refleja que las especies OC y EC en las $PM_{2.5}$ provienen de fuentes distintas (Huyen et al., 2021). A partir de esto, se destaca que el OC se asocia como componente trazador del humo desprendido de las quemas (Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016), y el EC con las emisiones vehiculares y otras fuentes de combustión (Chen et al., 2019; Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016; Li et al., 2020; Liu et al., 2017; Zong et al., 2016). Por lo cual, esto puede indicar que el sitio SUS tiene una marcada exposición a estos dos tipos de fuentes, que supone es debido a que en el área circundante se realizan quemas ocasionales a cielo abierto y que aproximadamente a 1 Km se encuentra una autopista muy concurrida (México-Querétaro).

En cuanto a la prueba de validación realizada con el SO_4^{2-} y NH_4^+ se observan correlaciones altas tanto para la base de datos completa como para cada uno de los sitios de muestreo. Este resultado de correlación indica que se está formando sulfato de amonio, es decir, que se neutralizan estas especies químicas (Zhao et al., 2016). El NH_4^+ es producto de la transformación de NH_3 (amoníaco), el cual es emitido por actividades agrícolas, industria y vehículos. Además, el NH_3 reacciona con SO_4^{2-} y NO_3^- para generar más partículas secundarias (Huang et al., 2016).

5.2. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES CON LA APLICACIÓN DEL MODELO PMF

En esta sección se describe el uso del modelo de receptor con el cual se determinaron las fuentes potenciales de emisión de $PM_{2.5}$, con los datos validados de las tres campañas de muestreo en la zona de Tula. A continuación, se explica la evaluación del ajuste del modelo PMF y el análisis de los perfiles de fuente que generó el modelo, los cuales permitieron explicar las fuentes de emisión.

5.2.1. MODELACIÓN PRELIMINAR Y EVALUACIÓN DEL AJUSTE DEL PMF

La determinación del número adecuado de factores en el EPA-PMF, permite la representación de los tipos de fuentes de emisión que contribuyeron a las partículas finas analizadas en los sitios de muestreo. Para encontrar el número adecuado de factores se evaluó el ajuste del modelo mediante la verificación de la correlación mediante el coeficiente de determinación (r^2) entre los valores medidos y los valores modelados, la verificación de no presencia de ambigüedad rotacional y principalmente la verificación del parámetro de ajuste (Q) (Vega et al., 2022).

Se realizó una primera corrida base exploratoria usando la base datos con la totalidad de los sitios de muestreo en las temporadas de estudio, con lo cual se obtuvo una diferencia significativamente alta con respecto a lo recomendado para el parámetro de ajuste Q ($Q_{\text{Robust}} \approx Q_{\text{True}}$) (Figura 23).

Run Number	Q (Robust)	Q (True)	Converged
1	25416.9	147708.0	Yes
2	25283.8	102377.0	Yes
3	25469.5	154174.0	Yes
4	25798.4	160038.0	Yes
5	25433.7	146401.0	Yes
6	25481.7	154973.0	Yes
7	25682.8	151149.0	Yes
8	25411.0	149832.0	Yes
9	25793.1	160486.0	Yes
10	25207.9	145885.0	Yes
11	25688.4	158582.0	Yes
12	25758.8	158807.0	Yes
13	26261.7	142683.0	Yes
14	25650.9	150907.0	Yes
15	26074.5	141968.0	Yes
16	25389.1	139300.0	Yes
17	25479.6	160775.0	Yes
18	25423.5	149157.0	Yes
19	25471.5	154168.0	Yes
20	25469.1	154130.0	Yes

Figura 23. Resumen de la corrida base utilizando la base de datos con todos los sitios de muestreo y todas las temporadas de estudio en el PMF.

En esta corrida base exploratoria la convergencia de los resultados fue adecuada, sin embargo, este resultado se obtuvo con una configuración en la cual el modelo no consideraba los valores asignados con -999, donde se pierde mucha de la información para el análisis de identificación de fuentes. El análisis de esta misma base de datos aplicando la opción de reemplazar los -999 por las

medias de los datos de las especies químicas obtuvo que los valores no eran convergentes. Lo anterior demostró la complejidad del análisis de varios sitios de muestreo simultáneamente dada las distintas características de cada sitio, ya que en algunos sitios se desarrollan actividades industriales, y en otros sitios actividades agrícolas, o una mezcla de ambas. Esto aunado a las diferentes épocas del año en las cuales se obtuvieron los datos. Por lo tanto, se realizó la separación de la base de datos en grupos para hacer los análisis en el modelo de receptor.

Los diez grupos de datos modelados son de cada uno de los ocho sitios de muestreo y los dos restantes son de las temporadas analizadas (S-C y S-F) incluyendo todos los sitios de muestreo. Se obtuvieron resultados razonables para cinco de los ocho sitios de muestreo y para la temporada seca-fría. Las corridas bases de los grupos de datos donde se obtuvieron los ajustes adecuados del modelo se utilizaron para la identificación de las fuentes.

La dificultad para obtener resultados satisfactorios del modelo se explica principalmente por el bajo número de especies con relación S/N fuerte (> 2) y varias especies con correlación baja ($r^2 < 0.6$) entre los valores medidos y estimados. Otra de las razones fue la eliminación de las especies químicas con insuficiencia de datos ($< 75\%$), que generó matrices \mathbf{X} asimétricas ($n > m$), las cuales dificultan el ajuste del modelo (Paatero & Tappert, 1994).

A continuación, se presenta la descripción de las corridas base aplicadas a los grupos de datos que obtuvieron un buen ajuste en el modelo. Si bien los ocho sitios no presentaron el mejor ajuste, los sitios que obtuvieron resultados óptimos en el modelo representaron características diferenciadoras de acuerdo con su ubicación industrial (ATO y TLA; área directa donde se encuentran las grandes industrias), de tipo residencial (APA; área de residencias muy cercana a la industria) y de tipo rural (POL y SUS; área rural que se encuentra al oeste del corredor industrial).

Ajuste de la corrida base para los sitios de muestreo

En la Tabla 13 se presentan las especies químicas categorizadas de acuerdo con el valor de S/N de los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA. En general, los porcentajes de especies químicas de acuerdo con las categorías fueron: “*Strong*” ($> 70\%$), “*Weak*” (6 y 24 %) y “*Bad*” ($< 3\%$).

Tabla 13. Categorización de las especies de acuerdo con la relación de S/N de los sitios de muestreo.

Sitio	Categoría*	Especies químicas	Porcentaje de especies (%) por categoría
APA	“Total Variable”	PM _{2.5} .	-
	“Strong”	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , K ⁺ , Mg, Ca ²⁺ , OC, EC, Na, Al, Si, K, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Sn, Sb, Ba, Ce, Pb y Sc.	88.0
	“Weak”	Bi, As y Cd.	9.0
	“Bad”	Ag	3.0
ATO	“Total Variable”	PM _{2.5} .	-
	“Strong”	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg, OC, EC, Na, Al, Si, K, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, Ce, Pb, Bi, Sn y Sb y Sc.	93.9
	“Weak”	Ag y Cd.	6.1
	“Bad”	-	-
POL	“Total Variable”	PM _{2.5} .	-
	“Strong”	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg, OC, EC, Na, Al, Si, K, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Ba, Ce, Pb, Bi, Sn, Sb y Sc.	91.0
	“Weak”	Ag y Cd.	6.0
	“Bad”	As	3.0
SUS	“Total Variable”	PM _{2.5} .	-
	“Strong”	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg, Si, OC, EC, Na, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, Sb, Ba, Pb y Ce.	72.8
	“Weak”	Cd, As, Ag, Bi, Sr, Ca ²⁺ , Cl ⁻ y Sc.	24.2
	“Bad”	Rb	3.0
TLA	“Total Variable”	PM _{2.5} .	-
	“Strong”	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , K ⁺ , Mg, Ca ²⁺ , OC, EC, Na, Al, Si, K, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Sn, As, Sb, Ba, Ce, Pb y Bi.	90.9
	“Weak”	Ag, Cd y Sc	9.1
	“Bad”	-	-

*“Strong” (> 2), “Weak” (0.6-1.9) y “Bad” (< 0.5)

Las especies químicas en la categoría “Strong” mayormente fueron los iones solubles, los elementos carbonáceos y elementos traza como Mg, Na, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Sn, Mo, Sb, Ba, Pb, Ce y Bi. La categoría “Weak” recurrentemente se le asignó a las especies Sc, As,

Ag y Cd; y en cuanto a la categoría “*Bad*” se le asignó a especies como Ag, As y Rb. En la Tabla 14 se presenta el resumen de los valores obtenidos de los parámetros de ajuste con las iteraciones asignando de 5 a 10 factores en el modelo PMF por cada grupo de datos de los sitios de muestreo. En el Anexo 8 se presenta el resumen de las corridas base.

Tabla 14. Resumen de los parámetros de ajuste de las corridas base en el modelo PMF para los sitios de muestreo en Tula.

Factor	Parámetro	APA	ATO	POL	SUS	TLA
5	Q _{True}	33781.8	50192.2	12774.9	7676.0	29060.6
	Q _{Robust}	9732.2	13205.0	6141.5	4186.5	9979.2
	Q _{Robust} /Q _{True}	0.29	0.26	0.48	0.55	0.34
	Convergencia*	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
	Colinealidad**	No	No	No	No	No
6	Q _{True}	24889.6	39937.2	9069.1	5806.6	23734.5
	Q _{Robust}	7726.5	10565.1	4484.4	3685.8	8492.8
	Q _{Robust} /Q _{True}	0.31	0.26	0.49	0.63	0.36
	Convergencia*	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
	Colinealidad**	No	No	No	No	No
7	Q _{True}	14742.7	28336.8	6163.5	5591.5	18156.7
	Q _{Robust}	5905.8	8683.96	3785.6	3215.2	7051.5
	Q _{Robust} /Q _{True}	0.40	0.31	0.61	0.58	0.39
	Convergencia*	Sí	Sí	No	Sí	Sí
	Colinealidad**	Sí	No	No	Sí	No
8	Q _{True}	9807.4	22978.9	4135.2	4057.8	14249.4
	Q _{Robust}	4676.1	7239.0	2914.66	8502.3	5703.7
	Q _{Robust} /Q _{True}	0.48	0.32	0.70	0.62	0.40
	Convergencia*	No	Sí	Sí	Sí	No
	Colinealidad**	Sí	No	Sí	Sí	No
9	Q _{True}	6251.7	13914.1	3238.0	2838.0	10302.2
	Q _{Robust}	3463.8	5675.5	2432.1	1911.6	5128.5
	Q _{Robust} /Q _{True}	0.55	0.41	0.75	0.67	0.50
	Convergencia*	No	No	Sí	No	No
	Colinealidad**	Sí	No	Sí	Sí	Sí
10	Q _{True}	4230.2	9768.8	2472.1	1944.6	6758.2
	Q _{Robust}	2513.0	4706.6	1938.5	1460.0	3661.0
	Q _{Robust} /Q _{True}	0.59	0.48	0.78	0.75	0.54
	Convergencia*	No	No	No	Sí	No
	Colinealidad**	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

*(Sí o No); la no convergencia implica que el modelo no resolvió adecuadamente los datos de entrada (Norris et al., 2014).

** (Sí o No); la colinealidad significa que un perfil de fuente de un factor es similar a otro (Peng et al., 2016), lo cual se verificó con la herramienta “*G-Space Plot*” del EPA-PMF.

Las corridas base con resultados satisfactorios fueron de seis factores para APA, POL y SUS, siete factores para TLA, y ocho factores para ATO. Estos factores asignados a cada sitio se eligieron debido a que correspondieron a las corridas que tuvieron convergencia, lo cual demuestra la estabilidad que tuvo el modelo para resolver los datos de entrada (Norris et al., 2014); la relación $Q_{\text{Robust}}/Q_{\text{True}}$ para todos los casos fue < 2 como un valor de aceptación (Shi et al., 2022); y que, además, no presentaron colinealidad entre factores. Así mismo se aplicó la verificación estadística de errores (DISP) de la cual se obtuvo una salida de Error = 0 (los gráficos de estimación de error se presentan en el Anexo 9). Los grupos de datos de los sitios AMA, BEN y CIN no cumplieron con estos criterios de selección, especialmente debido a que las corridas no tuvieron convergencia.

De manera general se obtuvieron valores adecuados del coeficiente de determinación ($r^2 > 0.7$) que validan la reproducibilidad de las concentraciones medidas y del análisis de agrupación de las especies químicas en los distintos factores en el modelo (Scotto et al., 2021; Sharma et al., 2016). El coeficiente de determinación de los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA fue de 0.83, 0.74, 0.70, 0.68 y 0.70, respectivamente. En el Anexo 10 se presenta los r^2 para las distintas especies químicas modeladas de acuerdo con los sitios de muestreo. La verificación de la correlación entre los valores de las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ medidos (línea azul) y modelados (línea roja) se observa en el EPA-PMF mediante los gráficos de la Figura 24.

En el sitio SUS se obtuvo el r^2 más bajo de todos los sitios, con algunos picos de altas concentraciones medidas que fueron subestimadas por el modelo. No obstante, las especies químicas de este sitio obtuvieron valores altos del coeficiente de determinación (K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Ni y OC), las cuales son relevantes para la identificación de fuentes potenciales. Por lo tanto, para este estudio se aceptó el r^2 de 0.68, pero con un trato cuidadoso a la hora de interpretar los perfiles de fuentes que arroja el modelo.

Las tendencias de las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ medidas y modeladas son similares para todos sitios (APA, ATO, POL, SUS y TLA), lo cual demostró un ajuste adecuado del modelo PMF para solucionar las matrices con los datos de entrada (\mathbf{X}) por cada sitio.

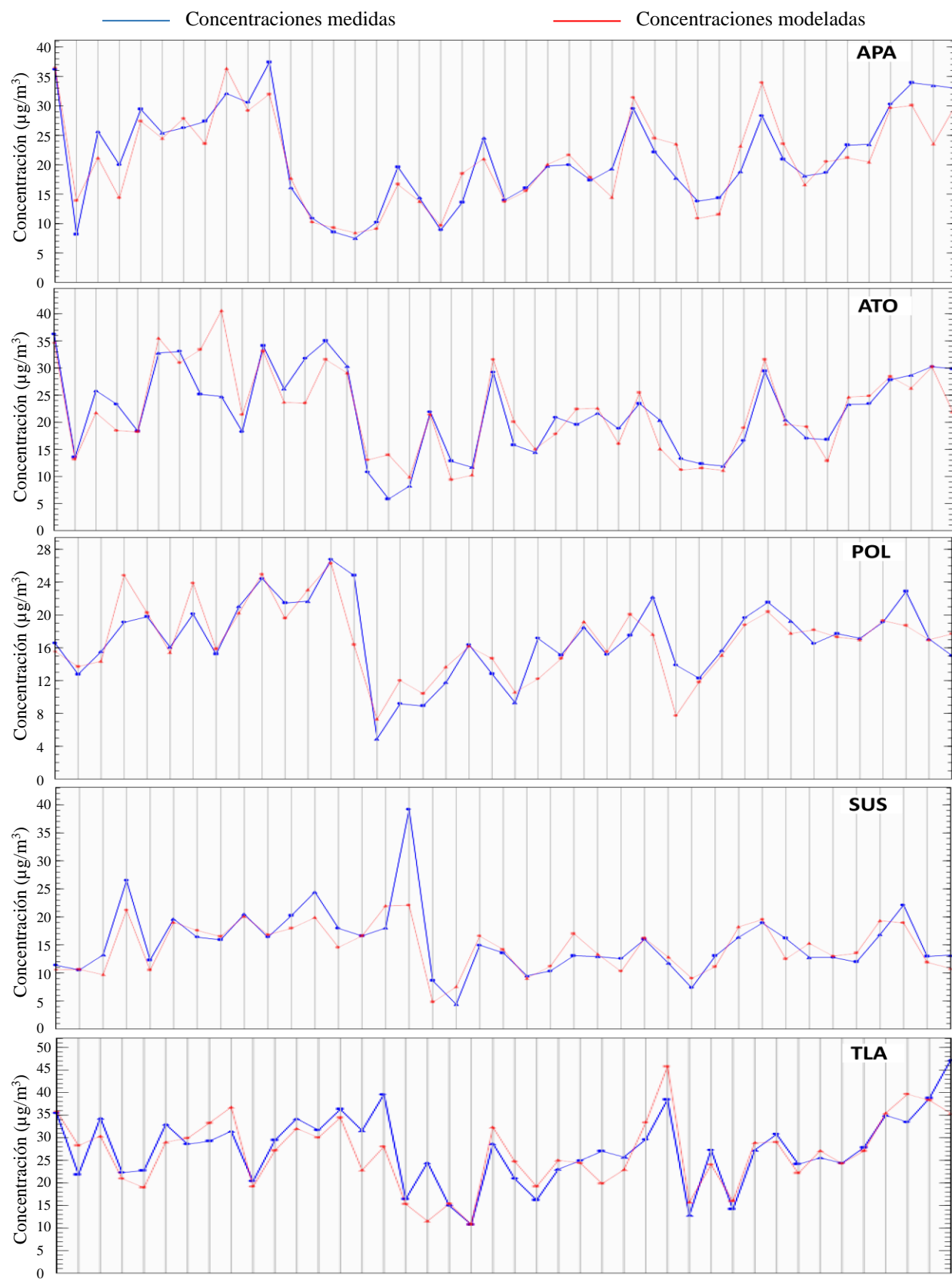


Figura 24. Gráficos de las concentraciones de PM_{2.5} medidos y modelados con el PMF.

Las especies químicas NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ y OC fueron las que mejor predictibilidad obtuvieron en el modelo, con un r^2 de: 0.82, 0.88, 0.67 y 0.86 en APA; 0.81, 0.94, 0.80 y 0.68 en ATO; 0.87, 0.91, 0.67 y 0.68 en POL; 0.74, 0.90, 0.75 y 0.83 en SUS; así como, 0.86, 0.90, 0.88 y 0.77 en TLA; respectivamente. Otras especies obtuvieron coeficientes bajos ($r^2 < 0.2$) en todas las corridas como Sc, Cr, As, Sr, Ag, Cd y Ce, las cuales en el modelo tienen una categoría baja o media para los análisis. El bajo coeficiente de estas especies puede atribuirse a la baja cantidad de datos y de concentraciones con respecto a las demás especies (Norris et al., 2014; Sharma et al., 2016).

Ajuste de la corrida base temporada seca-fría

El modelo PMF tiene la capacidad de analizar una corrida base a partir de datos de muestras colectadas simultáneamente en múltiples sitios (Cesari et al., 2016; Dai et al., 2020; Kara et al., 2015). Esto proporciona un análisis a nivel de cuenca atmosférica para conocer si diferentes partes del área de Tula y sus alrededores están siendo afectados por las mismas fuentes de emisión y en qué proporción. Estos análisis se realizan bajo la suposición clave de que la composición de las fuentes que impactan en los sitios no cambia entre sitios, lo cual ha demostrado aumentar la significancia estadística del análisis (Cesari et al., 2016; Hernández-Pellón & Fernández-Olmo, 2019; Norris et al., 2014).

La corrida base para la temporada seca-fría incluyendo todos los sitios de muestreo se realizó con 24 especies químicas, las cuales cumplían con el 75 % de suficiencia de datos que requiere el modelo. Los valores de S/N del modelo mostraron que la mayoría de las especies tenían una categoría “*Strong*” (58.4 %), y en menor proporción las categorías “*Weak*” y “*Bad*” (33.3 y 8.3 %, respectivamente), como se observa en la Tabla 15.

Los resultados muestran que los valores de los parámetros óptimos se obtuvieron con siete factores, la corrida número 3 y un valor semilla de 67. En la Tabla 16, se observa el ajuste de Q_{Robust} y Q_{True} de la corrida base realizada con los datos de la temporada seca-fría, donde se resalta en color verde el valor de Q_{Robust} mínimo. La relación $Q_{\text{True}}/Q_{\text{Theoric}}$ fue de 1.17 y una relación $Q_{\text{Robust}}/Q_{\text{True}}$ de 0.89 con una diferencia entre los mismos del 10.6 %. En la prueba estadística de errores (DISP) se obtuvo una salida de Error = 0 (Anexo 9).

Tabla 15. Categorización de las especies de acuerdo con la relación de S/N, para el grupo de datos en la temporada S-F.

Categoría*	Especies	Porcentaje de especies (%) por categoría
“Total Variable (Defaults to Weak)”	PM _{2.5} .	-
“Strong”	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , OC, EC, Na, Mg, Al, K, Fe, Zn y Ba.	58.4
“Weak”	Cl ⁻ , Si, V, Cr, Ni, Cu, Mo y Pb.	33.3
“Bad”	Mn y Sn.	8.3

*“Strong” (> 2), “Weak” (0.6-1.9) y “Bad” (< 0.5)

Tabla 16. Resumen de la corrida base de la temporada S-F en el programa EPA-PMF.

# de corrida	Q(Robusto)	Q(Verdadero)	Convergencia	# Iteraciones
1	2233.24	2486.82	Sí	674
2	2368.2	2632.12	Sí	558
3	2229.62	2493.92	Sí	653
4	2274.96	2522.12	Sí	671
5	2296.62	2591.56	Sí	500
6	2384.85	2640.73	Sí	784
7	2281.93	2533.24	Sí	652
8	2296.87	2591.5	Sí	688
9	2357.74	2655.87	Sí	510
10	2275.18	2522.06	Sí	675
11	2271.67	2493.66	Sí	502
12	2233.09	2487.28	Sí	641
13	2300.64	2635.77	Sí	410
14	2233.36	2486.19	Sí	833
15	2328.34	2678.94	Sí	766
16	2271.62	2493.66	Sí	764
17	2373.79	2608.91	Sí	478
18	2233.07	2487.18	Sí	610
19	2273.39	2489.19	Sí	333
20	2298.62	2625.5	Sí	655

En la Figura 25 se presenta el gráfico de pruebas $Q_{\text{True}}/Q_{\text{Theoric}}$ realizadas a las corridas con 5 a 10 factores, donde la corrida con siete factores es la más cercana a 1.0, lo cual indica un ajuste estadístico satisfactorio (Brown et al., 2015).

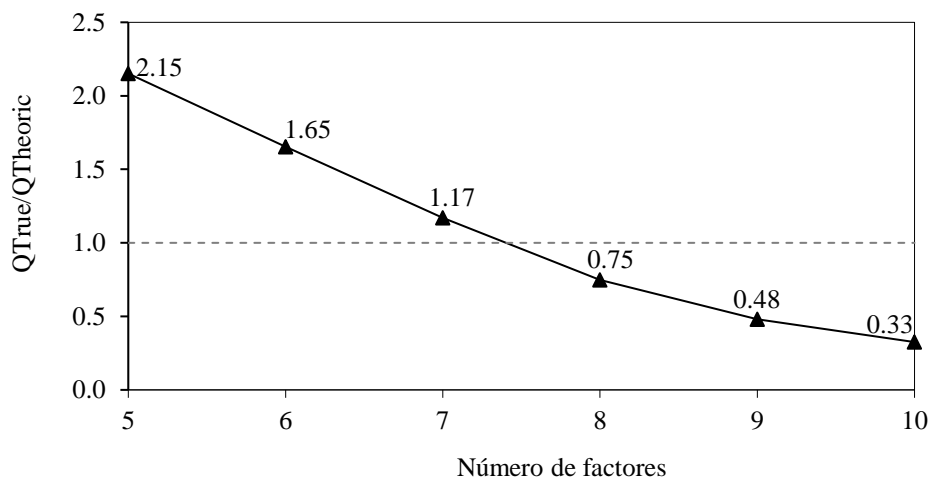


Figura 25. Prueba $Q_{True}/Q_{Theoric}$ para las corridas realizadas a los datos de la temporada S-F.

En las Figura 26 y 27 se observan las imágenes del EPA-PMF, donde se comparan las concentraciones de $PM_{2.5}$ medidas y las modeladas, lo cual obtuvo un r^2 de 0.75 que indica que la información que se ingresó al modelo le permite predecir de manera estadísticamente aceptable el comportamiento temporal de los datos medidos con respecto a los modelados. Cabe destacar que la correlación obtenida se ajusta a un resultado teniendo en cuenta la variación de los diferentes sitios en el grupo de datos, similar a lo obtenido por Scotto et al. (2021) y Dai et al. (2020), con $r^2 > 0.7$.

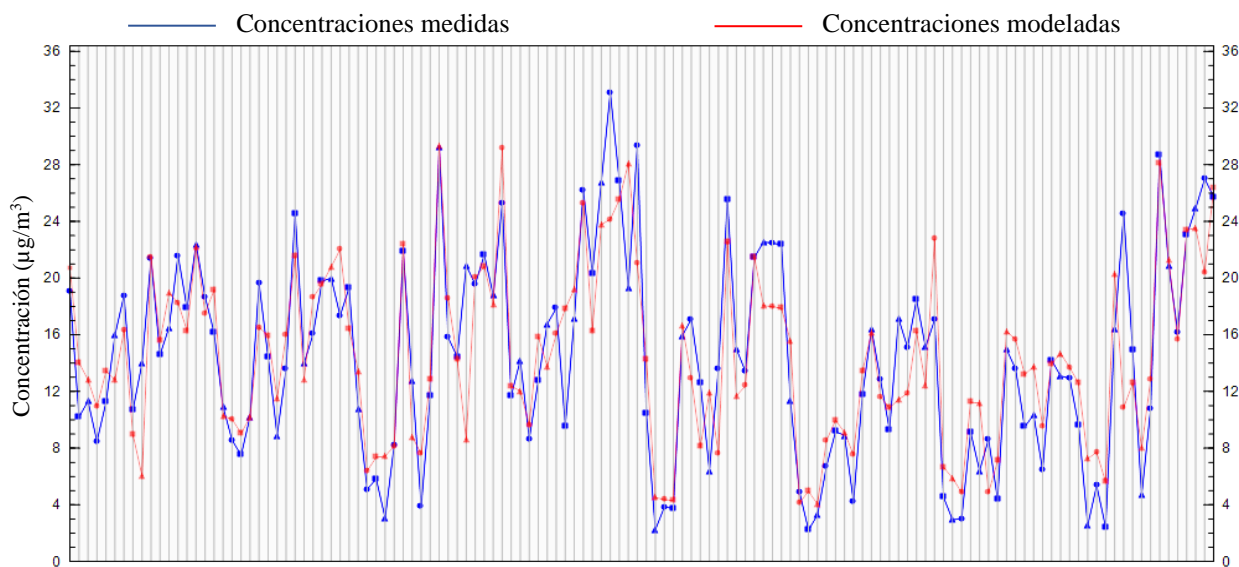


Figura 26. Variación de las concentraciones de $PM_{2.5}$ observadas contra las modeladas de la temporada S-F para la corrida base con siete factores en el EPA-PMF.

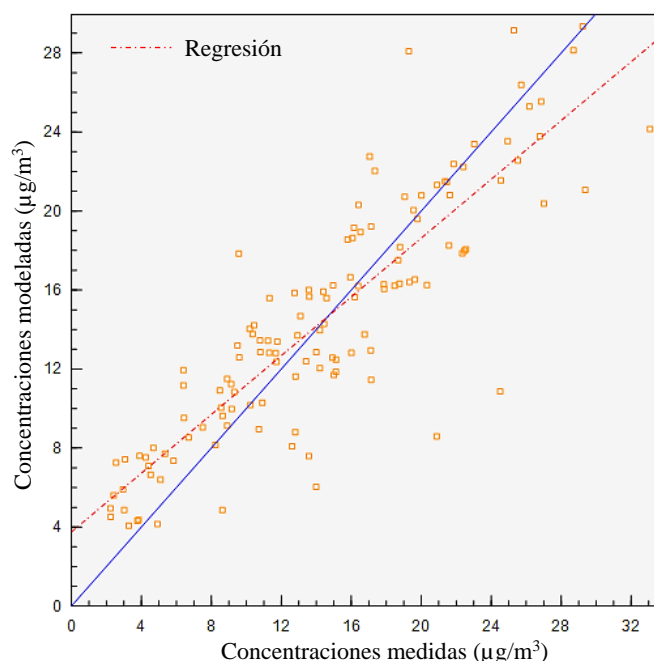


Figura 27. Gráfico de dispersión de las concentraciones de $PM_{2.5}$ observadas contra las modeladas de la temporada S-F para los siete factores en el EPA-PMF.

Las especies químicas que obtuvieron valores altos del coeficiente de determinación (r^2) fueron K^+ (0.86), K (0.76), NO_3^- (0.78), SO_4^{2-} (0.99), OC (0.93), Ca^{2+} (0.99) y Al (0.84). Esto indica que, a diferencia del ajuste obtenido a partir del grupo de datos de cada sitio individual, el ajuste con los sitios analizados en conjunto puede predecir con mucha precisión las especies SO_4^{2-} y Ca^{2+} , lo cual favorece la interpretación de aquellas fuentes de emisión que implican estos trazadores. También, esto puede significar que las especies están distribuidas más homogéneamente en la región de la zona de estudio, mientras que las especies con menor r^2 están relacionadas con procesos más locales. Las especies con menor peso en el análisis obtuvieron valores bajos de r^2 como Cr, Mn, Cu y Mo. En el Anexo 10 se presentan los coeficientes de determinación para las especies analizadas de la temporada seca-fría.

5.2.2. FUENTES DE EMISIÓN DE $PM_{2.5}$. EN TULA

Los perfiles y contribuciones de fuentes modelados en el EPA-PMF se graficaron para facilitar la interpretación de estos. En las Figuras 28-32 se presentan los perfiles de fuentes modelados para los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA, donde se representa con barras grises las concentraciones

de cada especie química por factor y con un cuadro rojo el porcentaje de cada especie sobre la suma total entre los factores de la corrida. Para cada perfil de fuente se identificó una fuente potencial de emisión y, en algunos casos, un solo perfil contenía la mezcla de dos fuentes.

Las fuentes identificadas entre los cinco sitios analizados con el modelo PMF fueron las siguientes: Quema de combustibles fósiles; emisiones vehiculares; resuspensión de polvos de carretera; mezcla de aerosoles secundarios y quema de biomasa; aerosoles secundarios; quema de biomasa; incineración de residuos; resuspensión de polvos industriales; emisiones de la industria de metales; emisiones de la industria mixta; emisiones de la producción de cemento; y resuspensión de polvos de corteza. El mapa con las contribuciones de las potenciales fuentes identificadas para cada sitio se muestra en la Figura 33.

En general, la quema de combustibles fósiles y las emisiones de escape de vehículos fueron identificadas en los cinco sitios con 30 y 24 % para APA, 19 y 7 % para ATO, 6 y 19 % para POL, 70 y 12 % para SUS, así como, 21 y 12 % para TLA, respectivamente. Los porcentajes de contribución de las emisiones de escape de vehículos fueron mayores para los sitios POL y SUS, probablemente por su cercanía a la autopista México-Querétaro. En cuanto a los sitios APA, ATO, y TLA mostraron que la quema de combustibles fósiles aportó la mayor contribución entre todas las fuentes identificadas, lo cual demuestra que tiene un impacto directo sobre área del corredor industrial y mayormente hacia el sur (sitio APA). En la Tabla 17 se incluyen los elementos trazadores de cada fuente identificada con los porcentajes de la especie en el perfil de fuente.

El sitio ATO obtuvo la mayor cantidad de factores con respecto a los otros sitios con ocho perfiles de fuentes característicos de lugares industriales. La cercanía de este sitio con la industria termoeléctrica, producción de cemento, fabricación de metales e industrias mixtas, se evidenciaron en los perfiles de fuente donde pudieron ser identificados. Los sitios rurales (POL y SUS) obtuvieron la menor cantidad de fuentes, las cuales tuvieron un menor impacto del área industrial.

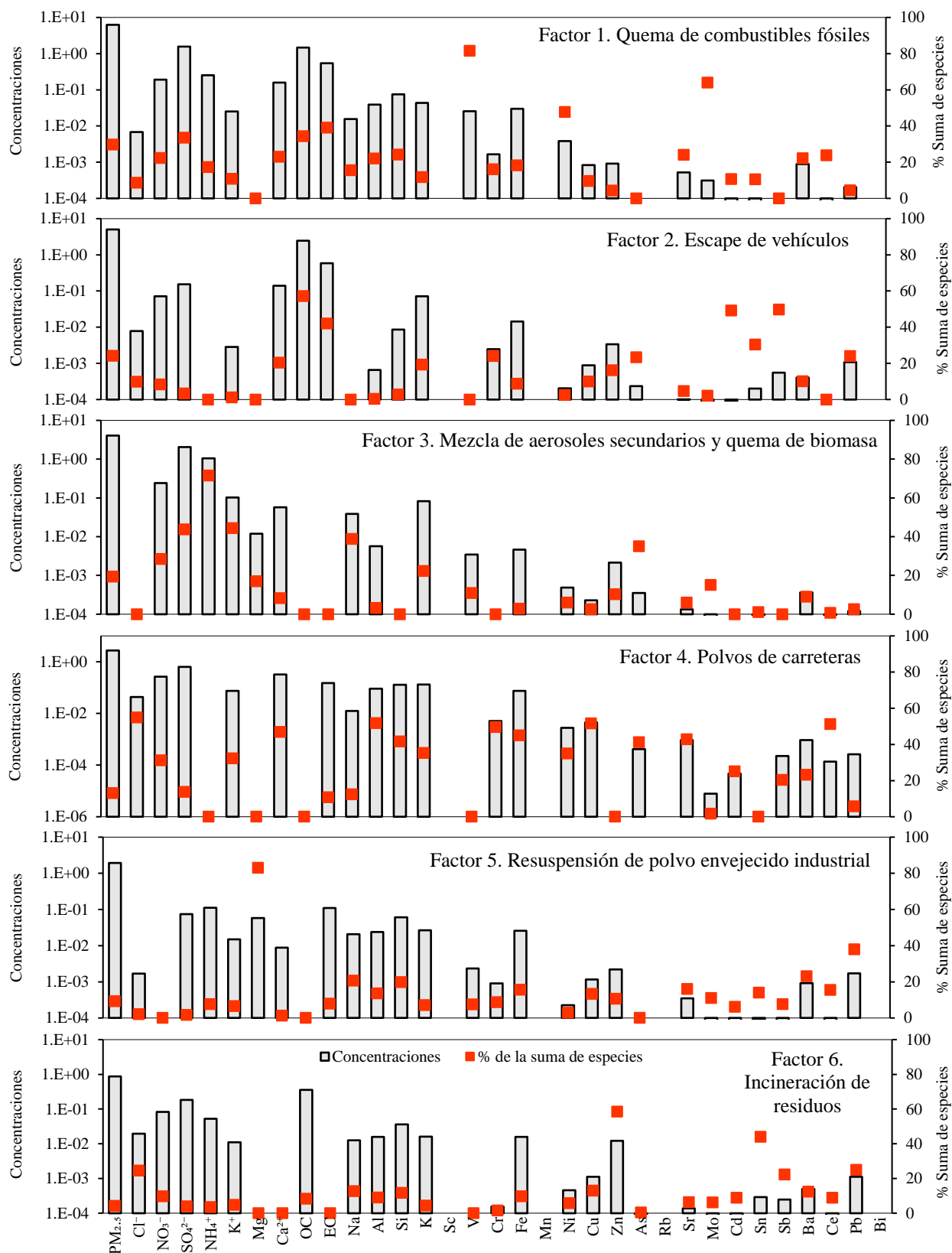


Figura 28. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio APA obtenidos con el PMF.

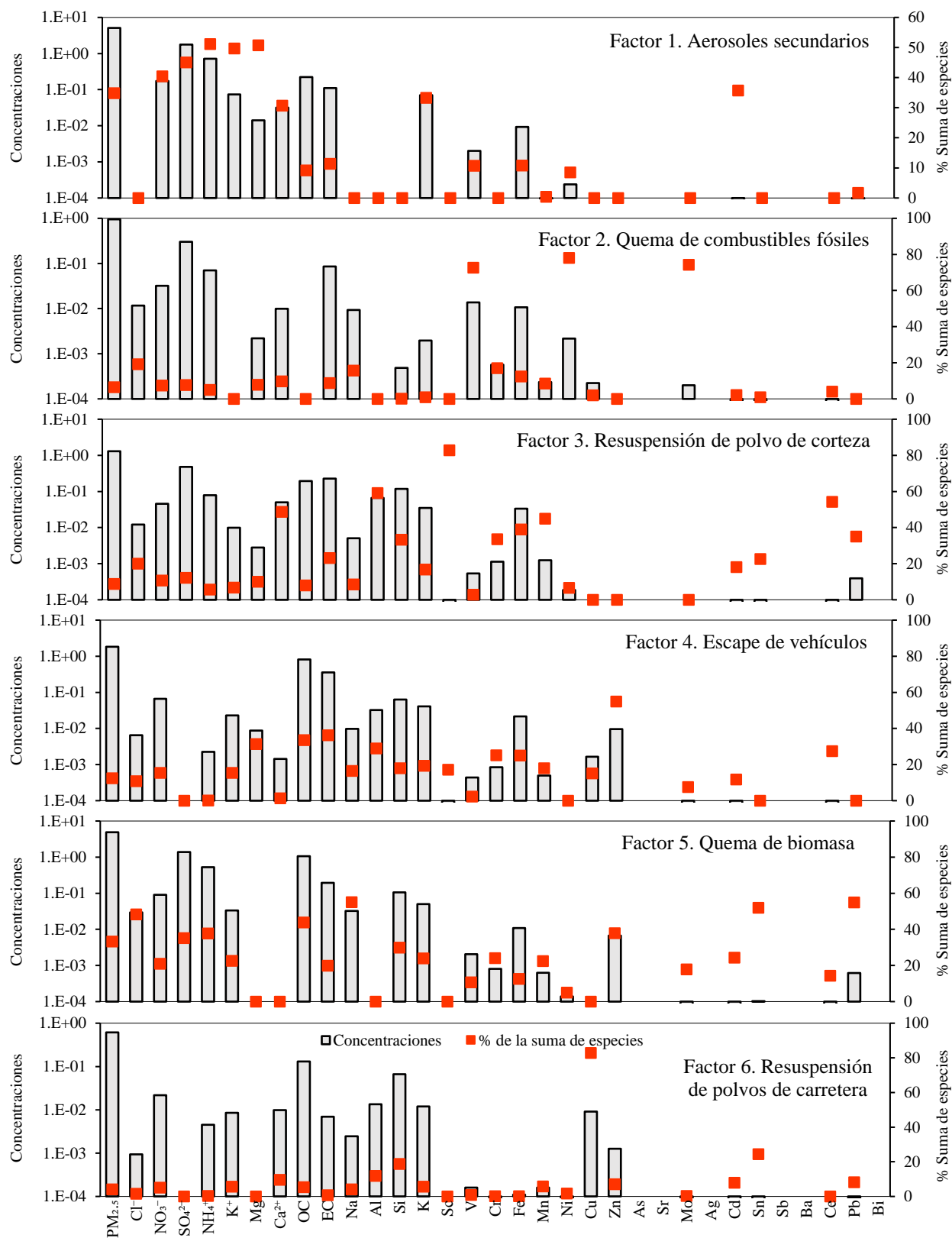


Figura 31. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio SUS obtenidos con el PMF.

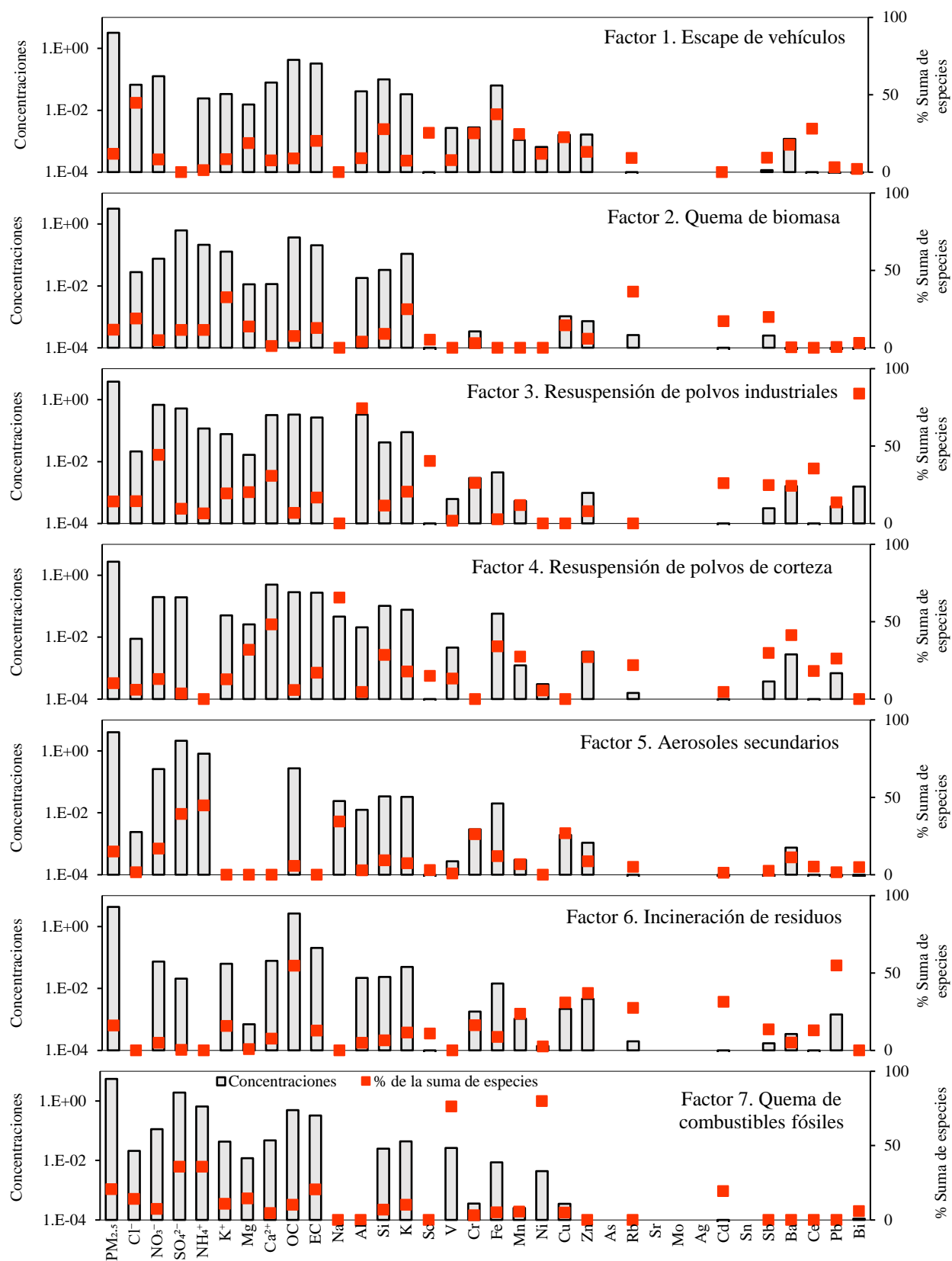


Figura 32. Perfiles y contribuciones de fuentes para el sitio TLA obtenidos con el PMF.

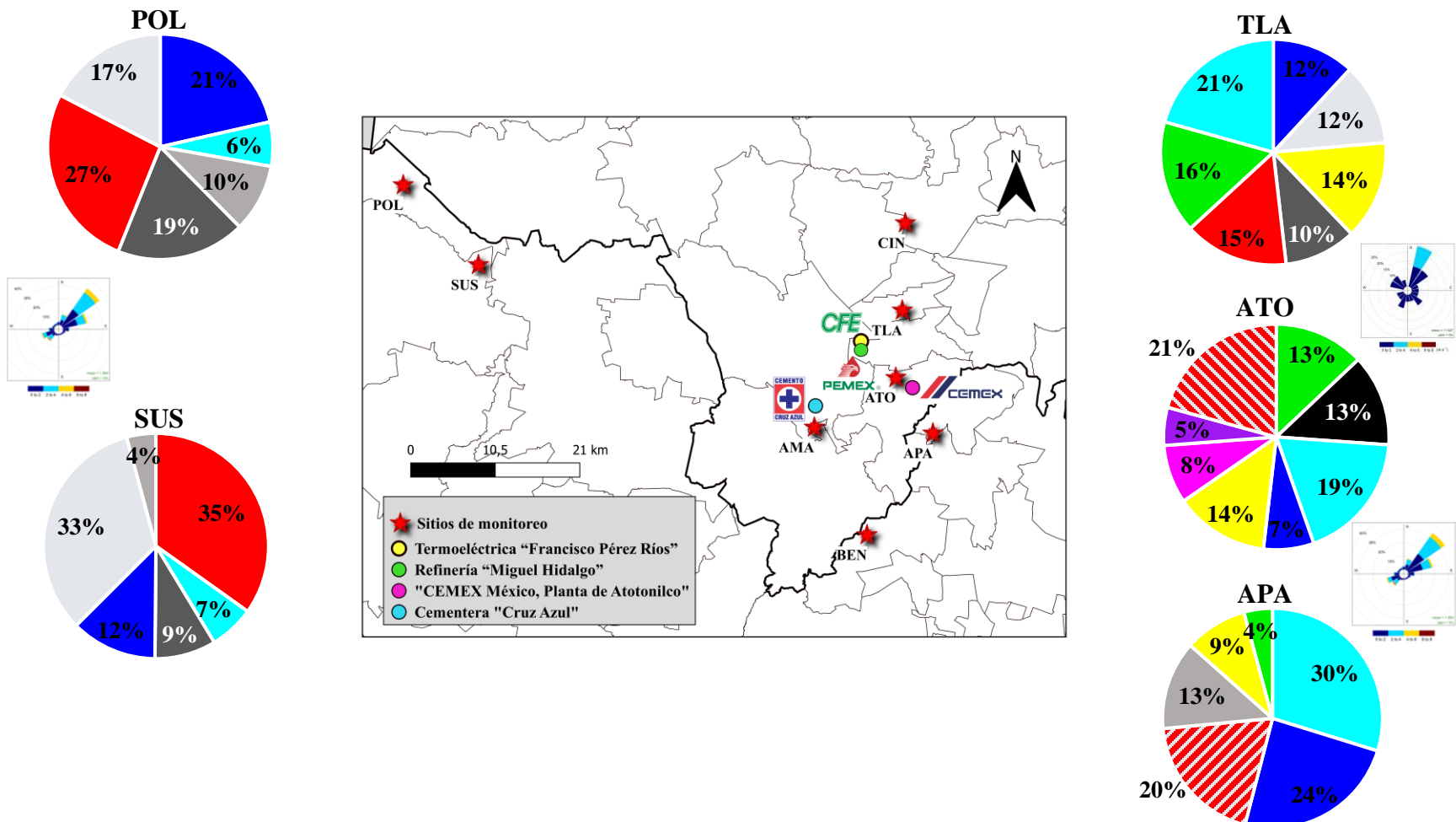
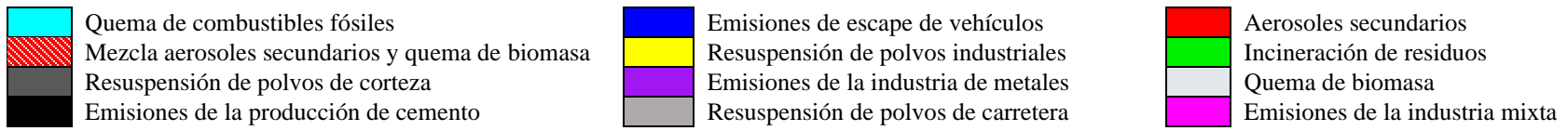


Figura 33. Contribuciones de las fuentes potenciales de emisión de PM_{2.5} en los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA del corredor industrial de TULA.

Tabla 17. Relación de las fuentes identificadas con las especies trazadoras del perfil de Fuente modelado con PMF.

Fuente	Sitio	Especies trazadoras de la corrida (%)*	Relaciones	Valores (ref.)
Quema de combustibles fósiles	APA	V (81.6), Ni (47.8), SO ₄ ²⁻ (33.6)	K ⁺ /EC=0.05	K ⁺ /EC<0.2 (Jain et al., 2020)
	ATO	V (72.0), Ni (71.6), SO ₄ ²⁻ (12.4)	K ⁺ /EC=0.05	
	POL	V (76.5), Ni (76.5), SO ₄ ²⁻ (10.7)	K ⁺ /EC=0.00	
	SUS	V (78.1), Ni (72.6), SO ₄ ²⁻ (7.7)	K ⁺ /EC=0.00	
	TLA	V (79.9), Ni (76.3), SO ₄ ²⁻ (35.7)	K ⁺ /EC=0.13	
Emisiones vehiculares	APA	OC (57.3), EC (42.2), NO ₃ ⁻ (8.4)	OC/EC=4.1	OC/EC=1.0-4.1 (Kotchenruther, 2016; Li et al., 2020)
	ATO	OC (22.9), EC (15.9), NO ₃ ⁻ (3.2)	OC/EC=2.8	
	POL	OC (25.1), EC (26.0), NO ₃ ⁻ (32.8)	OC/EC=2.0	
	SUS	OC (33.5), EC (36.2), NO ₃ ⁻ (15.5)	OC/EC=2.3	
	TLA	OC (8.9), EC (20.2), NO ₃ ⁻ (8.3)	OC/EC=1.3	
Resuspensión de polvos de carretera	APA	Fe (44.9), Ca (46.8), Cu (25.2)	-	-
	POL	Fe (9.2), Ca (13.2), Cu (55.1)		
	SUS	Fe (1.0), Ca (9.6), Cu (82.8)		
Mezcla de aerosoles secundarios y quema de biomasa	APA	K (22.3), K ⁺ (44.4), NO ₃ ⁻ (28.5), SO ₄ ²⁻ (43.8), NH ₄ ⁺ (71.6)	-	-
	ATO	K (18.8), K ⁺ (29.8), NO ₃ ⁻ (25.6), SO ₄ ²⁻ (53.4), NH ₄ ⁺ (50.4)		
Aerosoles secundarios	POL	NO ₃ ⁻ (28.4), SO ₄ ²⁻ (51.1), NH ₄ ⁺ (55)	-	-
	SUS	NO ₃ ⁻ (40.4), SO ₄ ²⁻ (45), NH ₄ ⁺ (51.1)		
	TLA	NO ₃ ⁻ (17), SO ₄ ²⁻ (39.3), NH ₄ ⁺ (44.7)		
Quema de biomasa	POL	K (17.7), K ⁺ (21.0), Cl ⁻ (45.4)	OC/EC=4.7	OC/EC=4.0-12.0 (Kotchenruther, 2016)
	SUS	K (23.9), K ⁺ (22.5), Cl ⁻ (48.3)	OC/EC=5.5	
	TLA	K (25.0), K ⁺ (32.6), Cl ⁻ (19.0)	OC/EC=3.9	
Incineración de residuos	APA	OC (8.3), Zn (58.4), Pb (24.9)	Presencia de NH ₄ ⁺	(Kim et al. 2022)
	ATO	OC (18.4), Zn (41.0), Pb (13.1)		
	TLA	OC (54.8), Zn (37.1), Pb (55.0)		
Resuspensión de polvos industriales	APA	Mg (83.0), Si (38.0), Pb (19.8)	Combina material geológico e industrial	(Nayebare et al. 2018)
	ATO	Al (66.4), Si (42.3), Cd (43.7)		
	TLA	Al (74.4), Si (28.6), Cr (26.2)		
Emisiones de la industria de metales	ATO	Cr (21.7), Cu (70.9), Fe (29.4)	-	-
Emisiones de la industria mixta	ATO	Pb (63.1), EC (21.6), Mn (18.5)	-	-
Emisiones de la producción de cemento	ATO	Ca ²⁺ (27.3), SO ₄ ²⁻ (11.6), OC (56.4), Mg (29.8)		
Resuspensión de polvos de corteza	POL	Si (12.6), Ca ²⁺ (26.2), Al (65.1)	-	-
	SUS	Si (33.2), Ca ²⁺ (48.7), Al (59.1)		
	TLA	Si (28.6), Ca ²⁺ (48.3), Al (5.5)		

* % de la especie sobre la suma de ésta en el total de factores de la corrida base.

La relación $K^+/EC < 0.2$ permitió corroborar que los perfiles de fuente correspondían a la quema de combustibles (Jain et al., 2020), con un 0.05, 0.05, 0.0, 0.0 y 0.13 para los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA, respectivamente. Este perfil se caracterizó por tener altos porcentajes de V y Ni que para todos los sitios fueron los mayores entre los perfiles de fuente, y junto con la presencia de SO_4^{2-} (Jain et al., 2020; Li et al., 2022; Nayebare et al., 2018).

Las emisiones del escape de vehículos se identificaron a partir de las especies trazadoras OC, EC y NO_3^- , donde se corroboró el perfil de fuente mediante la relación OC/EC con un valor entre 1.0 y 4.1 (Kotchenruther, 2016; Li et al., 2022). Los valores bajos de esta relación tienden a corresponder a vehículos a diésel (0.3 – 1.0) y los valores más altos a vehículos a gasolina (1.4 – 4.0) (Jain et al., 2020). Por lo tanto, las concentraciones de las especies químicas modeladas (OC y EC) evidencian que en los sitios analizados las emisiones son predominantemente de vehículos a gasolina.

Los aerosoles secundarios tuvieron las mayores contribuciones en los sitios rurales POL y SUS con 27 y 35 %, respectivamente. En sitios rurales los aerosoles pueden verse aumentados por las emisiones de NH_3 las cuales se originan por actividades agrícolas como el uso de fertilizantes y de la crianza de animales (Meng et al., 2018). El NH_3 es determinante en la formación de aerosoles secundarios, la transformación de este compuesto produce NH_4^+ , además, reacciona con SO_4^{2-} y NO_3^- (Huang et al., 2016). Los sitios POL y SUS si bien no está dentro del área directa del corredor industrial, por sus características de actividades rurales y la cercanía con el tráfico vehicular, pueden formarse estos aerosoles que se unen a las partículas finas. También, las altas contribuciones presentadas en estos sitios pueden ser debido al transporte de contaminantes desde una termoeléctrica ubicada al norte como lo sugiere Vega et al. (2021).

POL (17 %), SUS (33 %) y TLA (12 %) mostraron perfiles de la quema de biomasa que se caracterizan por las especies trazadoras K, K^+ y Cl^- (Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016; Liu et al., 2017; Scotto et al., 2021; Zong et al., 2018). Así mismo, los perfiles comunes de esta fuente presentan especies químicas en menor proporción como OC, EC, NH_4^+ , Na, Si, NO_3^- , SO_4^{2-} y Mn (Liu et al., 2017; Zong et al., 2016). Estos perfiles pueden corresponder posiblemente a las actividades agrícolas de los sitios donde se realizan quemas de terrenos para la siembra. Una

relación de OC/EC entre 4.0 y 12.0 se asocia con este perfil, por lo cual los sitios POL, SUS y TLA obtuvieron relaciones de 4.7, 5.5 y 3.9, respectivamente, lo que concuerda con el intervalo de esta relación para la quema de biomasa publicado por Kotchenruther (2016).

Los aerosoles secundarios y la quema de biomasa se combinaron en los perfiles de fuente de dos de los sitios (APA con 20 % y ATO con 21 % de contribución). Estos perfiles tuvieron como especies trazadoras K , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+ donde los porcentajes de estas especies en el perfil estuvieron por encima de los demás. Los porcentajes en APA y ATO fueron: K de 22.3 y 18.8 %, K^+ de 44.4 y 29.8 %, NO_3^- de 28.5 y 25.6, SO_4^{2-} de 43.8 y 53.4, y NH_4^+ de 71.6 y 50.4, respectivamente.

La incineración de residuos se presentó en los sitios APA (4 %), ATO (13 %) y TLA (16 %) con las especies trazadoras OC, Zn, Pb (Kim et al., 2022). En estudios previos realizados en Tula, se ha relacionado las especies de la incineración de residuos con el uso de “combustibles alternativos” para la producción cementera que se encuentra cercana a los sitios (Vega et al., 2021). También, se pudo observar que en la zona se presentan quemas ocasionales a cielo abierto especialmente en horas de la mañana. Los perfiles de fuente identificados contenían además especies químicas comunes de esta fuente como NH_4^+ , Cl^- , K^+ , Na, Mg, Al y Fe (Kim et al., 2022).

En el sitio ATO se identificaron tres tipos de fuentes industriales las cuales son: emisiones de la industria de metales (5 %), emisiones de la industria mixta (8 %) y emisiones de la producción de cemento (13 %). Las proporciones de las especies y las características diferenciadoras fueron clave para determinar el tipo de fuente. Las emisiones de industrias de metales se caracterizaron por tener especies trazadoras como Cr (21.7 %), Cu (70.9 %) y Fe (29.4 %) las cuales fueron encontradas anteriormente en la zona de estudio (Vega et al., 2021; Kim et al., 2018; Li et al., 2022; Liu et al., 2017; y Shi et al., 2022). La industria mixta presentó altas proporciones de metales pesados combinados en un mismo perfil, de lo cual se encontraron especies trazadoras como Pb (63.1 %), EC (21.6 %), Mn (18.5 %) como lo que se obtuvo en el estudio de Kim et al. (2018). En cuanto a las especies que representan la fuente de producción de cemento consta de especies dominadas por Ca^{2+} (27.3 %), SO_4^{2-} (11.6 %), OC (56.4 %) y Mg (29.8 %) (Kotchenruther, 2016).

La categoría de resuspensión de polvos incluye tres tipos de fuentes que consiste en polvos industriales, polvos de carreteras y polvos de corteza o del suelo. La resuspensión de polvos industriales se presentó solo en el área de influencia directa de Tula en los sitios APA (9 %), ATO (14 %) Y TLA (14 %) con las especies químicas dominantes de elementos provenientes de los compuestos de la industria que enriquecen el material geológico como Mg, Si, Pb, Al, Cd y Cr. El polvo de carretera se presentó en APA (13 %), POL (10 %) y SUS (4 %) con las especies trazadoras Fe, Ca y Cu (Taghvaei et al., 2018). El polvo de corteza se presentó en POL (19 %), SUS (9 %) y TLA (10 %) con las especies trazadoras Si, Ca²⁺ y Al (Kotchenruther, 2016; Manousakas et al., 2017; Vega et al., 2021; Zong et al., 2016).

5.2.3. IDENTIFICACIÓN DE FUENTES EN MÚLTIPLES SITIOS DURANTE LA TEMPORADA SECA-FRÍA

La corrida con el resultado óptimo de ajuste estadístico y de interpretación de los perfiles de fuente, permitió resolver siete factores para la temporada seca-fría. Los factores se identifican con las siguientes fuentes: mezcla de producción de cemento y resuspensión de polvos; emisiones de vehículos; polvos enriquecidos con plomo; quema de combustóleo; uso de combustibles fósiles/quema de petróleo crudo; mezcla de quema de biomasa y aerosoles secundarios; y proceso industrial. El análisis en conjunto de los distintos sitios de muestreo buscó determinar fuentes a nivel de área para encontrar que estos sitios de la zona de Tula son impactados por fuentes de emisión de PM_{2.5} similares. En la Figura 34 se presentan los perfiles de fuente de la temporada seca-fría con todos los sitios.

El factor 1 se identificó como la mezcla de producción de cemento y resuspensión de polvos (contribución de 12 %), el cual se caracteriza por tener un alto porcentaje de contribución de Ca²⁺ (66.2 %). El Ca es un elemento trazador de las emisiones de producción de cemento en hornos junto con el SO₄²⁻ (Kotchenruther, 2016), que contribuye con 5.1 %. Este factor presenta altas contribuciones de Si, Fe, K, Fe, Mg, Al, Na que son elementos característicos de la industria de cemento (Nayebare et al., 2018). Así mismo estos elementos están relacionados con los polvos que se resuspenden (Manousakas et al., 2017; Nayebare et al., 2018) debido a la extracción de material geológico para producción, así como del transporte de cemento y materias primas que se realiza en el corredor industrial de Tula.

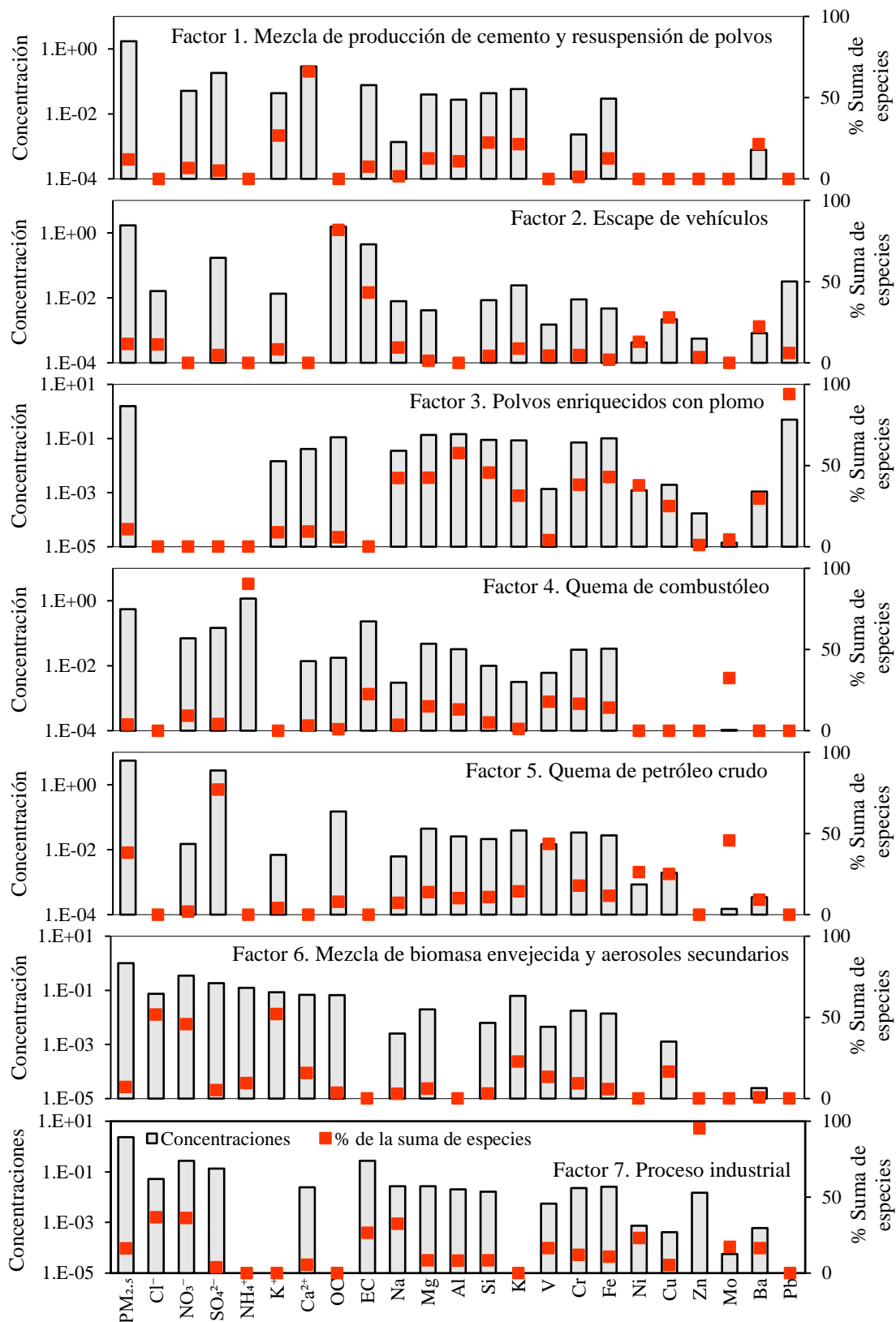


Figura 34. Perfiles de contribución con PMF para la zona industrial de Tula (Hidalgo) en la temporada S-F.

El factor 2, se asoció con las emisiones del escape de vehículos ya que éste contiene un 81.8 % de OC y 43.4 % de EC con una relación OC/EC de 3.5 que confirma el origen de la fuente (Jain et al., 2020; Kotchenruther, 2016; Li et al., 2020). Esta fuente representó el 11.7 % de contribución para la temporada seca fría.

El tercer factor se estableció como polvos enriquecidos con Pb (contribución de Pb de 93.9 %) y este factor explica el 10.8 % del total de la masa de $PM_{2.5}$. Este factor contiene elementos como Al, Si, Fe, Mg, Na, Cr, Ni, K, Ba, Ca y K que se atribuyen a polvos provenientes del suelo de tipo industrial (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca y Ti) (Nayebare et al., 2018), así como de áreas urbanas y de cultivos (Si, Ca, Mg, Al y Fe) (Liu et al., 2017). La resuspensión de partículas con Pb pueden provenir de algunas fuentes que están asociadas con la emisión de este elemento.

En los listados del Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RECT-SEMARNAT, 2010, 2011), se reportaron emisiones de compuestos de Pb a la atmósfera provenientes de empresas que realizan procesos industriales y manejo de residuos. Las empresas que reportaron emisiones a la atmósfera de compuestos de Pb fueron “CEMEX México, Planta Atotonilco”, “Lafarge Cementos,” y “Sistemas Integrales en el Manejo de Residuos Industriales” (404.3; 65.7; y 3.5 kg, respectivamente, para el año 2010). Asimismo, se reportaron emisiones de compuestos de plomo provenientes de “CEMEX México, Planta Atotonilco”, “PEMEX, Refinería Miguel Hidalgo” y “Sistemas Integrales en el Manejo de Residuos Industriales” (382.4; 106.0; y 4.3 kg, respectivamente, para el año 2011) (RECT-SEMARNAT, 2010, 2011).

La quema de combustóleo se asoció con el factor 4, en el cual se presentan contribuciones de NH_4^+ , EC, V, SO_4^{2-} con valores de 90, 23, 18 y 4 %, respectivamente. Este factor se caracterizó por presentar especies trazadoras como el NH_4^+ , SO_4^{2-} y V (Kotchenruther, 2016), además de la presencia de Ni. Este tipo de combustible es común en las refinerías en los calentadores o para la generación de electricidad como se presenta en la zona industrial de Tula.

Las especies trazadoras que se identificaron en el factor 5 fueron SO_4^{2-} , V y Ni (77.1, 43.8 y 26.2 %, respectivamente), las cuales están asociadas con el uso de combustibles fósiles (Čargonja et al., 2019; Li et al., 2022). Este factor también presenta contribuciones de elementos como Cu, Cr, K,

Mg y Fe, que se asocian al petróleo crudo, particularmente Cr, Cu y Na (Li et al., 2022; Nayebare et al., 2018). Este factor resuelve el 38.3 % de la masa total de $PM_{2.5}$, el cual es el mayor porcentaje entre los siete factores, por lo tanto, tiene un gran impacto en la calidad del aire en la zona de estudio. La alta contribución de SO_4^{2-} se asocia a la transformación del SO_2 emitido a la atmósfera en la refinería “Miguel Hidalgo” especialmente. Se ha afirmado que debido a las características de los procesos de la refinería lo posiciona como contribuyente importante de las emisiones en altas cantidades de SO_4^{2-} (Almanza et al., 2012; García-Escalante et al., 2014; Toledo et al., 2020; Sosa et al., 2020; Sosa et al., 2013).

La mezcla de biomasa envejecida y aerosoles secundarios es la fuente identificada para el factor 6. Este factor tiene una contribución alta de las especies químicas K^+ , Cl^- , NO_3^- y K, y presenta el porcentaje más alto de contribución de K^+ (52 %), el cual es un elemento trazador de la quema de biomasa junto con K y Cl^- (Liu et al., 2017; Scotto et al., 2021; Zong et al., 2016). No obstante, en el perfil se tiene un bajo porcentaje de OC (3.5 %) y una contribución casi nula de EC, lo cual indica el envejecimiento del humo de la quema de biomasa (Chansuebsri et al., 2022). Para este factor, la quema de biomasa envejecida se mezcló con los aerosoles secundarios que se caracterizan por distribuirse en proporciones específicas como lo presenta este perfil. Los aerosoles secundarios (NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-}) contribuyen con 46, 10 y 5 %, respectivamente.

El perfil de procesos industriales, identificado como factor 7, muestra una alta contribución de Zn, Cl^- , NO_3^- , Na, EC, Ni, Mo, Ba, V, Cr y Fe. El porcentaje de contribución de este factor es de 16.3 % respecto a los demás factores. El Zn es el más abundante (95 %) el cual se relaciona con la industria siderurgia (Zong et al., 2016) y la fundición de metales (Liu et al., 2017), industria que están activas en Tula (metalmecánicas) (Manzur et al., 2020). Los compuestos de Cr se integran dentro de las emisiones de algunas cementeras como lo presenta el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RECT-SEMARNAT, 2010, 2011). Adicionalmente, la mezcla de especies químicas puede ser como resultado de la quema de “combustibles alternativos” en los hornos de las cementeras generando diversos contaminantes emitidos a la atmósfera entre los que se encuentra el Zn, Cr, As, Cd, Hg y Pb (Vega et al., 2021).

En la Figura 35 se presenta el gráfico circular de la contribución para los siete factores obtenidos mediante el EPA-PMF y el gráfico de porcentajes de contribución de cada especie analizada. Estos gráficos muestran las especies químicas que están representadas en cada una de las fuentes potenciales de emisión de $PM_{2.5}$; por ejemplo, en los polvos enriquecidos con plomo (barras amarillas), este elemento abarca el mayor porcentaje es el Pb, así como, los elementos relacionados con el material geológico (Si, Ca^{2+} , Al, Fe y Al). Así mismo, el uso de combustibles fósiles (barras azul claro) presenta las especies SO_4^{2-} y V con el mayor porcentaje de contribución.

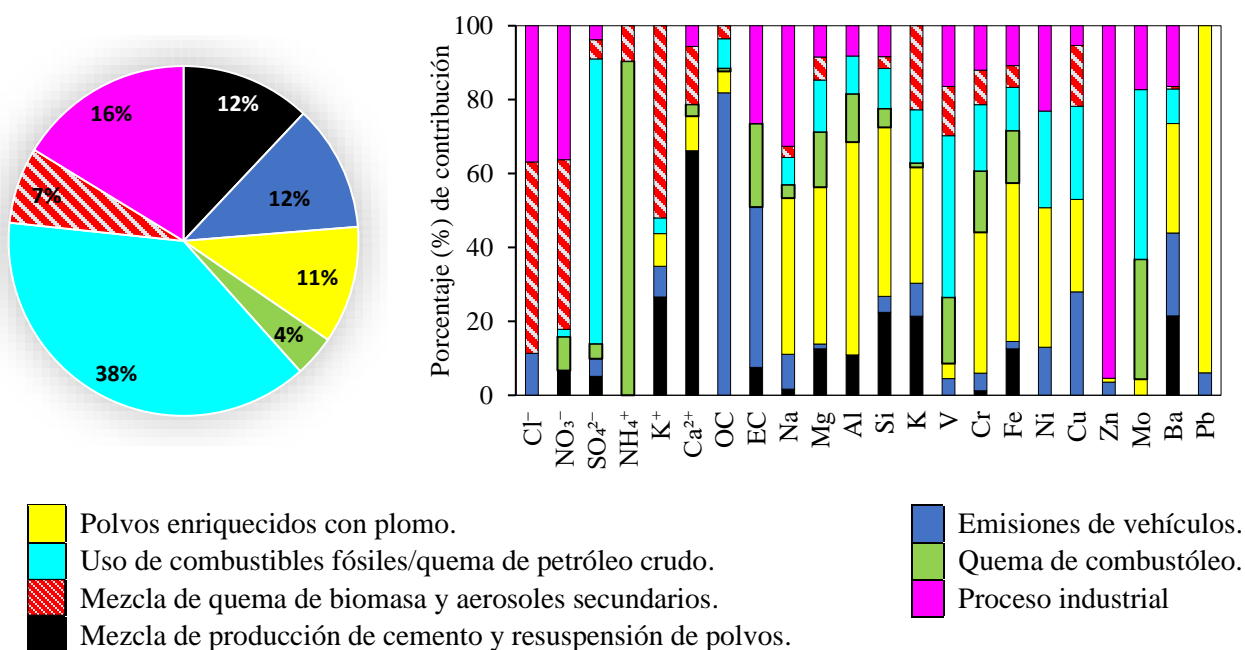


Figura 35. Gráfico circular con la contribución de las $PM_{2.5}$ de los factores obtenidos mediante el modelo PMF para la temporada S-F.

5.3. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS MODELADOS CON EL INVENTARIO DE EMISIONES

El inventario de emisiones más reciente para el estado de Hidalgo tiene como año base 2016, el cual fue expedido por la secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales de Hidalgo (SEMARNATH). Este inventario considera los cinco municipios principales dentro de la zona de Tula como lo son: Tula de Allende, Atitalaquia, Tepeji del Río Ocampo, Tlaxcoapan y Atotonilco

de Tula, de los cuales los últimos dos coinciden con los sitios de muestreo modelados con el PMF (TLA y ATO, respectivamente). El reporte de este inventario categoriza las fuentes en fijas, móviles, naturales y de área para cada municipio y presenta una distribución de fuentes a nivel estatal.

Las fuentes de $PM_{2.5}$ y sus contribuciones en el estado de Hidalgo reportadas por el inventario de emisiones son: generación de energía eléctrica (23 %); combustión doméstica (16 %); quemas agrícolas (13 %); cemento y cal (11 %); caminos pavimentados y no pavimentados (9 %); petróleo y petroquímica (5 %); labranza (5 %); erosivas (3 %); vehículos (12 %); y otros (3 %) (SEMARNATH, 2016). Debido a que las contribuciones reportadas corresponden al estado en general, no es posible compararlas con la modelación realizada mediante PMF para la zona de Tula, no obstante, se resalta que algunas de las fuentes identificadas en el inventario de emisiones y la modelación son similares.

Las fuentes de emisión que coinciden entre el inventario de emisiones del estado de Hidalgo y el modelo son las relacionadas con la producción de cemento y las del tráfico vehicular. También, coinciden para los dos métodos de identificación, las fuentes relacionadas con el uso de combustibles fósiles para la generación de energía e industria petroquímica, así como, la quema de material vegetal (biomasa). Entre tanto, la modelación no tuvo el nivel de detalle para clasificar los polvos de calles pavimentadas y no pavimentadas, de labranza y de erosión, sino que se agruparon junto con la producción de cemento y los polvos enriquecidos con elementos producidos por las actividades industriales.

Para efectos de comparar las contribuciones de las fuentes de emisión con los resultados obtenidos en las modelaciones, se utilizó la información del INEM (año base 2016), el cual detalla las emisiones de $PM_{2.5}$ a nivel municipal. En la Tabla 18 se presentan las contribuciones de las fuentes de $PM_{2.5}$ en la zona de Tula (Tula de Allende, Atitalaquia, Tepeji del Río Ocampo, Tlaxcoapan y Atotonilco de Tula) obtenidas mediante el INEM y las obtenidas mediante el modelo PMF.

Tabla 18. Fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ reportadas en el INEM de la zona de Tula y las obtenidas mediante modelación con el PMF.

INEM		Modelación con PMF	
Fuente de emisión	Contribución (%)	Fuente de emisión	Contribución (%)
Generación de energía eléctrica; Petróleo y petroquímica.	75.0	Uso de combustibles fósiles.	38.0
Quemas agrícolas e incendios forestales.	3.2	Mezcla de quema de biomasa y aerosoles secundarios.	7.0
Cemento y cal.	2.9	Mezcla de producción de cemento y resuspensión polvos.	12.0
Vehículos.	8.4	Emisiones de vehículos.	12.0
Combustión doméstica.	1.6	-	-
Labranza y calles pavimentadas y no pavimentadas.	7.9	-	-
Otros*	1.0	-	-
-	-	Proceso industrial.	16.0
-	-	Polvos enriquecidos con plomo.	11.0
-	-	Quema de combustóleo.	4.0

*Incluye emisiones de actividades agropecuarias (crianza de animales de corral), industriales (química, metales, textil, etc.) y quema de residuos.

Es claro que la generación de energía eléctrica y la petroquímica es considerada por el INEM como las fuentes que emite mayor cantidad de $PM_{2.5}$ en Tula, especialmente por sus procesos de combustión. Esto coincide con el resultado de la modelación que obtuvo como fuente principal el uso de combustibles fósiles (38 %), pero con una subestimación de la contribución del INEM (75 %). La modelación atribuye un porcentaje importante a los procesos industriales (16 %), los vehículos (12 %), la producción de cemento y los polvos (23 %). Las fuentes de vehículos (8.4 %) y de polvos (7.9 %) también son consideradas dentro de los porcentajes de contribuciones más altos del INEM, sin embargo, se le atribuye un bajo porcentaje (2.9 %) a la producción de cemento y cal, además, de que los procesos industriales son agrupados en “otros” (1 %).

Los polvos resuspendidos son una fuente importante según los dos métodos de identificación, que para el INEM se consideran los polvos del suelo, polvos de carreteras y los polvos desprendidos de actividades de labranza; en tanto para la modelación, esta fuente se agrupa dentro de las fuentes denominadas como resuspensión de polvos y producción de cemento, así como, polvos enriquecidos con plomo. La agrupación que realiza el modelo PMF se explica por la correlación

de las especies químicas que se desprenden de la misma fuente, donde las actividades de producción de cemento comprenden además la extracción y el transporte de las materias primas, lo cual genera polvos. Mientras que los polvos enriquecidos con plomo contienen los mayores porcentajes de elementos asociados al material geológico producto de la resuspensión de partículas del suelo agrícola, así como, calles pavimentadas y no pavimentadas.

La modelación muestra que los procesos industriales varios, que generan partículas con elementos metálicos como las metalúrgicas, las siderúrgicas, entre otros, son una fuente potencial relevante de $PM_{2.5}$, y no solo la generación de energía eléctrica y petroquímicas como lo contempla el INEM. A pesar de esto, el INEM reporta las emisiones de algunas fuentes fijas que se encuentran en Tula como se muestra en la Tabla 19 (SEMARNAT, 2021; SIINEM, 2016).

Tabla 19. Industrias con mayores aportes de $PM_{2.5}$ para los municipios de la zona de Tula según el INEM.

Municipio	Fuente de emisión	Emisión (Mg/año)
Atitalaquia	Petróleo y petroquímica	1100.7
	Química	15.0
	Minerales no metálicos	8.9
	Alimentos y bebidas	1.9
	Automotriz	0.8
	Metálico	0.02
Atotonilco de Tula	Cemento y cal	130.7
	Generación de energía eléctrica	4900.0
Tula de Allende	Cemento y cal	106.1
	Extracción y beneficio de minerales	22.8
Tepeji del Río Ocampo	Industria textil	0.7
	Metalúrgica y siderúrgica	0.4
	Pinturas y tintas	0.1
	Química	0.04

Fuente: SEMARNAT (2016).

De acuerdo con el INEM, para el municipio de Tlaxcoapan donde se ubicó el sitio TLA, no se registran fuentes fijas de emisión de partículas finas, mientras para Atotonilco donde se encuentra el sitio ATO solo se registra una fuente de emisión. El sitio ATO que se encuentra próximo a la refinería y la termoeléctrica, también está influenciado por muchas otras industrias en especial de extracción de minerales, metalúrgica y siderúrgica, debido a la cercanía entre Atotonilco de Tula, Tula de Allende y Atitalaquia. La aplicación del modelo de receptor pudo determinar fuentes

relacionadas con estas industrias en el sitio ATO, como se muestra en la Tabla 20 sobre la comparación entre las fuentes de emisión en ATO y TLA según el INEM y el modelo PMF

Tabla 20. Fuentes de emisión de $PM_{2.5}$ reportadas en el INEM y las obtenidas mediante modelación con el PMF para los sitios ATO y TLA.

Sitio	INEM		Modelación con PMF	
	Fuente de emisión	Contribución (%)	Fuente de emisión	Contribución (%)
ATO	Cemento y cal.	46.0	Producción de cemento.	13.0
	Quemas agrícolas, Quema de residuos e incendios forestales.	18.6	Quema de biomasa, aerosoles secundarios y quema de residuos.	34.0
	Vehículos.	16.8	Emisiones de vehículos.	7.0
	Labranza y calles pavimentadas y no pavimentadas.	10.6	-	-
	Quema de combustibles	8.0	Uso de combustibles fósiles	19.0
	-	-	Polvos industriales.	14.0
	-	-	Emisiones de la industria de metales y mixta	13.0
TLA	Quema de combustibles.	52.9	Uso de combustibles fósiles.	21.0
	Quemas agrícolas, Quema de residuos e incendios forestales.	25.5	Mezcla de quema de biomasa, y quema de residuos.	28.0
	Vehículos.	12.6	Emisiones de vehículos.	12.0
	Labranza y calles pavimentadas y no pavimentadas.	8.9	Polvos de carreteras.	10.0
	Actividades agropecuarias.	0.1	-	-
	-	-	Aerosoles secundarios.	15.0
	-	-	Polvos industriales.	14.0

Las emisiones industriales en ATO obtuvieron 13 % de contribución entre las fuentes identificadas mediante el modelo PMF. Adicionalmente, se encontró que los polvos resuspendidos contenían trazas de elementos producidos por diferentes industrias como de metales, química y otras, lo cual representó el 14 % de contribución. En cuanto al registro del INEM, no reporta emisiones de la industria mixta, y de polvos, a las cuales se les atribuyó un 10.6 % de contribución al aplicar el modelo.

En Atotonilco, el INEM reporta que la quema de combustibles es la fuente con la menor contribución (8 %), mientras la modelación posiciona el uso de combustibles fósiles como la segunda fuente principal de contribución (19 %). Esto se explica debido a que el inventario de emisiones estima las contribuciones de las fuentes en el municipio sin considerar el transporte de contaminantes, lo cual sí se considera en la modelación. La cercanía del municipio Atotonilco con las grandes industrias de Tula ocasiona que parte de la contaminación que se ha dispersado llegue al sitio ATO, y que, por lo tanto, se puedan registrar partículas con la composición característica de esta fuente de emisión.

Por otra parte, la fuente de emisión relacionada con cemento y cal es la industria principal que se desarrolla en el municipio de Atotonilco según el INEM, la cual representa una contribución de 46 %. El sitio ATO fue el único sitio en donde se identificó el perfil de producción de cemento (13 % de contribución) al aplicar el modelo PMF, lo cual indica la relevancia de esta actividad en el municipio. Otras fuentes de emisión que coincidieron en ATO fue la mezcla conjunto de la quema de biomasa, aerosoles secundarios y quema de residuos, como la fuente principal con una contribución de 34 %, mientras que, en el inventario de emisiones, se le atribuye una contribución de 18.6 %, bajo el rubro denominado como quemas agrícolas, quemas de residuos e incendios forestales. Además, las emisiones de vehículos mostraron una discrepancia con una contribución de 7 % y 16.8 % en el modelo y el INEM, respectivamente.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES

Con base en los objetivos e hipótesis planteados para este estudio se concluye que:

El análisis de variación espaciotemporal de $PM_{2.5}$ en la zona de Tula evidenció que los sitios más cercanos a la zona de influencia industrial como ATO, TLA, AMA, APA, CIN y BEN mostraron las concentraciones más altas en comparación con los sitios rurales de POL y SUS. Las concentraciones de $PM_{2.5}$ en todos los sitios fueron más altas en la temporada seca-caliente (periodos del 28 de abril al 28 de mayo de 2010 y del 02 de marzo al 01 de abril de 2011). La temporada seca-fría (periodo del 22 de septiembre al 22 de octubre de 2010) incluyó los días del 22 al 30 de septiembre de 2010 en los cuales finaliza la temporada de lluvias, lo que posiblemente determinó que éste fuera el periodo con las concentraciones más bajas, no superando el valor recomendado por la OMS ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Las concentraciones de $PM_{2.5}$ rebasaron el límite máximo permitido por la NOM-025-SSA1-2014 ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en dos días que correspondieron al 26 de mayo de 2010 en BEN y el 01 de abril de 2011 en TLA. Las partículas analizadas de estos días estuvieron compuestas de 82 % de aerosoles secundarios y 53 % de OC, respectivamente. Lo que indica que, la formación de contaminantes en la atmósfera a partir de las emisiones primarias de gases, favorecen la formación de los aerosoles secundarios y dando como resultado el incremento de la concentración de partículas finas en la zona región de estudio.

La información de composición química de las muestras ambientales de $PM_{2.5}$ validadas, mostraron que el SO_4^{2-} fue la especie más abundante en los ocho sitios, seguido por el OC, NH_4^+ , EC, Ca y NO_3^- . Esto refleja la actividad de uso de combustibles fósiles en la zona, así como, la contribución de la resuspensión de material utilizado para la producción de cemento. Adicionalmente, la relación promedio de $PM_{2.5}/PM_{10}$ en APA y CIN fue de 0.38 y 0.47,

respectivamente. La correlación promedio en todos los sitios de masa vs. suma de especies fue de 0.84 y de aniones vs. cationes 0.85, lo cual significa que la mayor parte de los iones fue determinada. Además, la validación de los datos aseguró la calidad de estos antes de ser utilizados en la aplicación del modelo PMF.

La aplicación del modelo PMF mostró ser una herramienta útil para identificar y cuantificar las fuentes potenciales de PM_{2.5}. Se identificaron en cinco sitios, las fuentes con las mayores contribuciones a la quema de combustibles fósiles y las emisiones de escape de vehículos. En APA (30 %), ATO (19 %) y TLA (21 %) las mayores contribuciones provinieron de la quema de combustibles fósiles. En los sitios SUS (12 %) y POL (19 %) la fuente con mayor contribución fue la de emisiones provenientes del escape de vehículos. Esto demostró la influencia de las fuentes potenciales de acuerdo con las características de los sitios, donde los sitios cercanos a las actividades industriales se encuentran más afectadas por las emisiones provenientes de la termoeléctrica o la refinería. Mientras, los sitios rurales cercanos a la autopista reciben mayores contribuciones del tráfico vehicular.

Las contribuciones obtenidas en ATO se asociaron a fuentes de tipo industrial debido a su ubicación en la zona de Tula dentro del área industrial. Fuentes identificadas como: mezcla de aerosoles secundarios y quema de biomasa (21 %), incineración de residuos (13 %), resuspensión de polvos industriales (14 %), emisiones de la industria de metales (5 %), emisiones de la industria mixta (8 %) y emisiones de la producción de cemento (13 %). En el análisis de los sitios individualmente, solo en ATO se pudo identificar la fuente de producción de cemento, posiblemente debido a la cercanía con las cementeras.

Las fuentes identificadas con el modelo al integrar todos los sitios simultáneamente en la temporada seca-fría del periodo de estudio fueron: mezcla de producción de cemento y resuspensión de polvos (12 %), escape de vehículos (12 %), polvos enriquecidos con plomo (11 %), quema de combustóleo (4 %), quema de petróleo crudo (38 %), mezcla de biomasa envejecida y aerosoles secundarios (7 %), y proceso industrial (16 %). Mediante este análisis a nivel cuenca atmosférica de la zona de Tula se encontró que la quema de combustibles fósiles es el mayor contribuyente, seguido de las emisiones de procesos industriales.

La modelación en el PMF permitió observar que las emisiones de $PM_{2.5}$ de los procesos industriales representan una contribución importante en Tula, lo cual no se considera de manera relevante en el inventario de emisiones del estado de Hidalgo. Por lo tanto, las concentraciones de muestras ambientales de $PM_{2.5}$ y su composición química medidas en Tula permitió determinar las principales fuentes potenciales de emisión que afectan la zona industrial con la aplicación del modelo PMF, lo cual es una información que sirve para la gestión informada de estrategias de control de la calidad del aire. Además, los resultados de esta tesis permiten que la comunidad de la zona de estudio cuente con la información del diagnóstico con respecto a la contaminación por partículas finas durante el periodo específico de este trabajo.

6.2. RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se recomienda continuar con las campañas de muestreo de partículas finas junto con variables meteorológicas en la zona de Tula con el fin de seguir obteniendo datos del análisis de composición química, lo cual, hasta el momento, las estaciones de monitoreo de contaminantes criterio no realiza. Esto permitirá identificar las fuentes potenciales de emisión por periodos más prolongados y diferentes temporadas para obtener más información actualizada que sirva a los tomadores de decisiones sobre la gestión de la calidad del aire en esta zona crítica. Adicionalmente, es recomendable analizar otras especies orgánicas que sirvan como trazadores para procesos específicos.

En futuros estudios se sugiere que la matriz de concentraciones de partículas finas para la aplicación del modelo PMF contenga un número robusto de muestras y que además tenga simetría con el número de especies químicas medidas, con el fin de que el modelo tenga un ajuste adecuado en el cual se asemejen los parámetros Q_{robust} y Q_{true} . Además, se recomienda continuar realizando análisis a nivel de cuenca atmosférica de Tula teniendo en cuenta que, como se encontró en este trabajo, varios de sitios de la zona están siendo afectados por las mismas fuentes de emisión de $PM_{2.5}$.

Es necesario realizar mayores estudios sobre el transporte de los contaminantes hacia las zonas rurales SUS y POL, debido a que se pudo identificar un alto porcentaje de contribución en las $PM_{2.5}$ de aerosoles secundarios. Esto debe complementarse con variables meteorológicas que permitan corroborar de donde se origina la contaminación.

Se recomienda en posteriores inventarios de emisiones para el Estado de Hidalgo considerar en el área de Tula otras fuentes de $PM_{2.5}$, adicional a la industria de la energía, como el proceso de fabricación de metales. Además, de considerar otras industrias que usan combustibles fósiles en sus procesos para no omitir la contaminación que puede generar las decenas de industrias en conjunto.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

7.1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aklilu, Y., Adams, C., Wentworth, G. R., Mazur, M., & Dabek-Zlotorzynska, E. (2023). An approach to inform air quality management through receptor source apportionment and thermodynamic modelling of fine particulate matter in Red Deer, Alberta, Canada. *Atmospheric Research*, 283, 106583. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106583>
- Ali, M. U., Liu, G., Yousaf, B., Ullah, H., Abbas, Q., & Munir, M. A. M. (2019). A systematic review on global pollution status of particulate matter-associated potential toxic elements and health perspectives in urban environment. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(3), 1131–1162. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0203-z>
- Almanza, V. H., Molina, L. T., & Sosa, G. (2012). Soot and SO₂ contribution to the supersites in the MILAGRO campaign from elevated flares in the Tula Refinery. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(21), 10583–10599. <https://doi.org/10.5194/acp-12-10583-2012>
- Almeida, S. M., Manousakas, M., Diapouli, E., Kertesz, Z., Samek, L., Hristova, E., Šega, K., Alvarez, R. P., Belis, C. A., Eleftheriadis, K., Albania, Civici, N., Radic, R., Vukic, L., Hristova, E., Veleva, B., Šega, K., Bešlic, I., Davila, S., ... Karydas, A. G. (2020). Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas. *Environmental Pollution*, 266, 115199. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115199>
- Al-Thani, H., Koç, M., & Isaifan, R. J. (2018). A review on the direct effect of particulate atmospheric pollution on materials and its mitigation for sustainable cities and societies. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(28), 27839–27857. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2952-8>
- AMPIP. (2023). *Infraestructura estratégica para las cadenas productivas creadoras de empleo y desarrollo económico*. Asociación Mexicana de Parques Industriales. <https://www.ampip.org.mx/>

- Arfala, Y., Douch, J., Assabbane, A., Kaaouachi, K., Tian, H., & Hamdani, M. (2018). Assessment of heavy metals released into the air from the cement kilns co-burning waste: Case of Oujda cement manufacturing (Northeast Morocco). *Sustainable Environment Research*, 28(6), 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.07.005>
- Ashraf, M. F., Ahmad, R. U., & Tareen, H. K. (2022). Worsening situation of smog in Pakistan: A tale of three cities. *Annals of Medicine and Surgery*, 79, 103947. <https://doi.org/10.1016/j.amsu.2022.103947>
- Aslam, A., Ibrahim, M., Mahmood, A., Mubashir, M., Sipra, H. F. K., Shahid, I., Ramzan, S., Latif, M. T., Tahir, M. Y., & Show, P. L. (2021). Mitigation of particulate matters and integrated approach for carbon monoxide remediation in an urban environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105546. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105546>
- Baklanov, A., Molina, L. T., & Gauss, M. (2016). Megacities, air quality and climate. *Atmospheric Environment*, 126, 235–249. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.059>
- Bari, M. A., & Kindzierski, W. B. (2016). Fine particulate matter (PM_{2.5}) in Edmonton, Canada: Source apportionment and potential risk for human health. *Environmental Pollution*, 218, 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.014>
- Braithwaite, I., Zhang, S., Kirkbride, J. B., Osborn, D. P. J., & Hayes, J. F. (2019). Air pollution (Particulate matter) exposure and associations with depression, anxiety, bipolar, psychosis and suicide risk: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 127(12), 126002. <https://doi.org/10.1289/EHP4595>
- Brown, S. G., Eberly, S., Paatero, P., & Norris, G. A. (2015). Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment*, 518–519, 626–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>
- Čargonja, M., Mekterović, D., Mance, D., Žauhar, G., Bogdanović Radović, I., & Zamboni, I. (2019). Characteristics of aerosol pollution in the vicinity of an oil refinery near Rijeka, Croatia. *X-Ray Spectrometry*, 48(5), 561–568. <https://doi.org/10.1002/xrs.3052>

- Carrasco-Gallegos, B. V. (2019). *Respuestas comunitarias ante conflictos territoriales: Casos de estudio en México y Latinoamérica*. Universidad Autónoma del Estado de México, pp. 270. <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/65696/respuestas%20comunitarias%20V%20Elect.pdf?sequence=1#page=13>
- Cesari, D., Donateo, A., Conte, M., & Contini, D. (2016). Inter-comparison of source apportionment of PM₁₀ using PMF and CMB in three sites nearby an industrial area in central Italy. *Atmospheric Research*, 182, 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.08.003>
- Chansuebsri, S., Kraisitnitikul, P., Wiriya, W., & Chantara, S. (2022). Fresh and aged PM_{2.5} and their ion composition in rural and urban atmospheres of Northern Thailand in relation to source identification. *Chemosphere*, 286, 131803. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131803>
- Chatkin, J., Correa, L., & Santos, U. (2022). External environmental pollution as a risk factor for asthma. *Clinical Reviews in Allergy and Immunology*, 62(1), 72–89. <https://doi.org/10.1007/s12016-020-08830-5>
- Chen Qinqin, & Taylor, D. (2018). Transboundary atmospheric pollution in Southeast Asia: Current methods, limitations and future developments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(16–18), 997–1029. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1493337>
- Chen, X. C., Ward, T. J., Cao, J. J., Lee, S. C., Lau, N. C., Yim, S. H., & Ho, K. F. (2019). Source identification of personal exposure to fine particulate matter (PM_{2.5}) among adult residents of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 218, 116999. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116999>
- Cheng, N., Zhang, C., Jing, D., Li, W., Guo, T., Wang, Q., & Li, S. (2020). An integrated chemical mass balance and source emission inventory model for the source apportionment of PM_{2.5} in typical coastal areas. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 92, 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.01.018>

- Chow, J. C., Lowenthal, D. H., Chen, L. W. A., Wang, X., & Watson, J. G. (2015). Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: A review. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 8(3), 243–263. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0338-3>
- Chow, W. S., Liao, K., Huang, X. H. H., Leung, K. F., Lau, A. K. H., & Yu, J. Z. (2022). Measurement report: The 10-year trend of PM_{2.5} major components and source tracers from 2008 to 2017 in an urban site of Hong Kong, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(17), 11557–11577. <https://doi.org/10.5194/acp-22-11557-2022>
- CMIC. (2020). *Datos estadísticos de la infraestructura e inversión actual*. Infraestructura Sector Energético. <http://gaia.inegi.org.mx/mdm-clientna/>
- Dai, Q., Bi, X., Huangfu, Y., Yang, J., Li, T., Khan, J. Z., Song, C., Xu, J., Wu, J., Zhang, Y., & Feng, Y. (2019). A Size-Resolved Chemical Mass Balance (SR-CMB) approach for source apportionment of ambient particulate matter by single element analysis. *Atmospheric Environment*, 197, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.026>
- Dai, Q., Hopke, P. K., Bi, X., & Feng, Y. (2020). Improving apportionment of PM_{2.5} using multisite PMF by constraining G-values with a priori information. *Science of the Total Environment*, 736, 139657. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139657>
- Data México. (2023). *Industrias Manufactureras: Salarios, producción, inversión, oportunidades y complejidad*. Gobierno de México. <https://datamexico.org/es/profile/industry/manufacturing>
- De-Leeuw, F., Benešová, N., & Horálek, J. (2016). *Evaluation of international air quality standards (Artículo técnico 2016/10)*. European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation. <http://acm.eionet.europa.eu/>
- Dhaka, S. K., & Kumar, V. (2023). *Composition and thermal structure of the earth's atmosphere*. S. T. Abhay Kumar Singh (Ed.), *Atmospheric Remote Sensing* (pp. 1–18). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99262-6.00023-7>
- DOF. (1988a). LGEEPA. *Ley General del Equilibrio ecológico y la Protección al Ambiente*. <https://www.gob.mx/profepa/documentos/ley-general-del-equilibrio-ecologico-y-la-proteccion-al-ambiente-63043>

- DOF. (1988b). *Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera*. https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/regley/Reg_LGEEPA_MEIA_311014.pdf
- DOF. (2012). NOM-085-SEMARNAT-2011. *Contaminación atmosférica-Niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/134768/29.-_NORMA_OFICIAL_MEXICANA_NOM-085-SEMARNAT-2011.pdf
- DOF. (2021). NOM-025-SSA1-2021. *Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a las partículas suspendidas PM_{10} y $PM_{2.5}$. Valores normados para la concentración de partículas suspendidas PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población*. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5633855&fecha=27/10/2021#gsc.tab=0
- EEA. (2020). *Air quality in Europe - 2020 report*. European Environment Agency. <https://doi.org/10.2800/786656>
- Fadel, M., Courcot, D., Seigneur, M., Kfoury, A., Oikonomou, K., Sciare, J., Ledoux, F., & Afif, C. (2023). Identification and apportionment of local and long-range sources of $PM_{2.5}$ in two East-Mediterranean sites. *Atmospheric Pollution Research*, 14(1), 101622. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101622>
- Falcon-Rodriguez, C. I., Osornio-Vargas, A. R., Sada-Ovalle, I., & Segura-Medina, P. (2016). Aeroparticles, composition, and lung diseases. *Frontiers in Immunology*, 7(3), 1-9. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2016.00003>
- Feng, X., Feng, Y., Chen, Y., Cai, J., Li, Q., & Chen, J. (2022). Source apportionment of $PM_{2.5}$ during haze episodes in Shanghai by the PMF model with PAHs. *Journal of Cleaner Production*, 330, 129850. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129850>
- Ferreira, A., Paixão, S., Figueiredo, J. P., Moreira, F., & Caldeira, M. (2019). Environment air quality and health. *Annals of Medicine*, 51(1), 70–70. <https://doi.org/10.1080/07853890.2018.1561625>

- Filonchyk, M., Hurynovich, V., Yan, H., & Yang, S. (2020). Atmospheric pollution assessment near potential source of natural aerosols in the South Gobi Desert region, China. *GIScience and Remote Sensing*, 57(2), 227–244. <https://doi.org/10.1080/15481603.2020.1715591>
- Galvão, E. S., de Cassia Feroni, R., & D'Azeredo Orlando, M. T. (2021). A review of the main strategies used in the interpretation of similar chemical profiles yielded by receptor models in the source apportionment of particulate matter. *Chemosphere*, 269, 128746. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128746>
- García-Escalante, J., García-Reynoso, J., Jazcilevich-Diamant, A., & Ruiz-Suárez, L. (2014). The influence of the Tula, Hidalgo complex on the air quality of the México City Metropolitan Area. *Atmósfera*, 27(2), 215–225.
- Gika, H., Kaklamanos, G., Manesiotis, P., & Theodoridis, G. (2016). *Chromatography: High-Performance Liquid Chromatography*. Encyclopedia of Food and Health (pp. 93–99). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00159-8>
- Groma, V., Alföldy, B., Börcsök, E., Czömpöly, O., Fűri, P., Horváthné Kéri, A., Kovács, G., Török, S., & Osán, J. (2022). Sources and health effects of fine and ultrafine aerosol particles in an urban environment. *Atmospheric Pollution Research*, 13(2), 101302. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101302>
- Gulia, S., Shiva Nagendra, S. M., Khare, M., & Khanna, I. (2015). Urban air quality management- A review. *Atmospheric Pollution Research*, 6(2), 286–304. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.033>
- Han, L., Cheng, S., Zhuang, G., Ning, H., Wang, H., Wei, W., & Zhao, X. (2015). The changes and long-range transport of PM_{2.5} in Beijing in the past decade. *Atmospheric Environment*, 110, 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.013>
- Han, B., Ming, Z., Zhao, Y., Wen, T., & Xie, M. (2022). Effect of mixed magnetic field on physical properties of atmospheric suspended fine particles. *Heliyon*, 8(11), e11722. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11722>
- Hand, J., Copeland, S., McDade, C., Day, D., Moore Jr., C., Dillner, A., Pitchford, M., Indresand, H., Schichtel, B., Malm, W., & Watson J. (2011). *Spatial and Seasonal Patterns and*

- Temporal Variability of Haze and its Constituents in the United States (Report V). Interagency Monitoring of Protected Visual Environments.*
<http://vista.cira.colostate.edu/Improve/spatial-and-seasonal-patterns-and-temporal-variability-of-haze-and-its-constituents-in-the-united-states-report-v-june-2011/>
- Harrison, R., Hester, E., & Querol, X. (2016). *Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health*. (Vol. 42). Environmental Science and Technology.
<https://doi.org/10.1039/9781782626589>
- Harrison, R. M. (2020). Airborne particulate matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 378, 20190319. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0319>
- Hernández-Pellón, A., & Fernández-Olmo, I. (2019). Using multi-site data to apportion PM-bound metal(loid)s: Impact of a manganese alloy plant in an urban area. *Science of the Total Environment*, 651, 1476–1488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.261>
- Hime, N. J., Marks, G. B., & Cowie, C. T. (2018). A comparison of the health effects of ambient particulate matter air pollution from five emission sources. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(6), 1206.
<https://doi.org/10.3390/ijerph15061206>
- Hopke, P. K. (2015). *Applying multivariate curve resolution to source apportionment of the atmospheric aerosol*. 40 Years of Chemometrics – From Bruce Kowalski to the Future (pp. 129–157). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1199.ch006>
- Huang, T., Chen, J., Zhao, W., Cheng, J., & Cheng, S. (2016). Seasonal variations and correlation analysis of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Wuhan, 2013. *Atmosphere*, 7, 49.
<https://doi.org/10.3390/atmos7040049>
- Huang, Y., Liu, Y., Zhang, L., Peng, C., & Yang, F. (2018). Characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} at Wanzhou in the Southwest of China. *Atmosphere*, 9, 37.
<https://doi.org/10.3390/atmos9020037>
- Huyen, T. T., Yamaguchi, R., Kurotsuchi, Y., Sekiguchi, K., Dung, N. T., Thuy, N. T. T., & Thuy, L. B. (2021). Characteristics of chemical components in fine particles (PM_{2.5}) and ultrafine

- particles (PM_{0.1}) in Hanoi, Vietnam: A case study in two seasons with different humidity. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(5), 183. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05108-0>
- INEGI. (2023). Comunicado de Prensa Núm. 152/23. 8 de Marzo de 2023. Indicador mensual de la actividad industrial por entidad federativa-noviembre de 2022. https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2023/imaief/imaief2023_03.pdf
- Jain, S., Sharma, S. K., Mandal, T. K., & Saxena, M. (2018). Source apportionment of PM₁₀ in Delhi, India using PCA/APCS, UNMIX and PMF. *Particuology*, 37, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.05.009>
- Jain, S., Sharma, S. K., Vijayan, N., & Mandal, T. K. (2020). Seasonal characteristics of aerosols (PM_{2.5} and PM₁₀) and their source apportionment using PMF: A four year study over Delhi, India. *Environmental Pollution*, 262, 114337. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114337>
- Jamhari, A. A., Latif, M. T., Wahab, M. I. A., Hassan, H., Othman, M., Abd Hamid, H. H., Tekasakul, P., Phairuang, W., Hata, M., Furuchi, M., & Rajab, N. F. (2022). Seasonal variation and size distribution of inorganic and carbonaceous components, source identification of size-fractionated urban air particles in Kuala Lumpur, Malaysia. *Chemosphere*, 287, 132309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132309>
- Jeong, J. H., Shon, Z. H., Kang, M., Song, S. K., Kim, Y. K., Park, J., & Kim, H. (2017). Comparison of source apportionment of PM_{2.5} using receptor models in the main hub port city of East Asia: Busan. *Atmospheric Environment*, 148, 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.055>
- Jeričević, A., Gašparac, G., Mikulec, M. M., Kumar, P., & Prtenjak, M. T. (2019). Identification of diverse air pollution sources in a complex urban area of Croatia. *Journal of Environmental Management*, 243, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.024>
- Johnson, G. W., Ehrlich, R., Full, W., & Ramos, S. (2015). *Principal Components Analysis and Receptor Models in Environmental Forensics*. Introduction to Environmental Forensics:

- Third Edition (pp. 609–653). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00018-7>
- Kara, M., Hopke, P. K., Dumanoglu, Y., Altiok, H., Elbir, T., Odabasi, M., & Bayram, A. (2015). Characterization of PM using multiple site data in a heavily industrialized region of turkey. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(1), 11–27. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.02.0039>
- Karjalainen, P., Timonen, H., Saukko, E., Kuuluvainen, H., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Bloss, M., Dal Maso, M., Simonen, P., Ahlberg, E., Svenningsson, B., Brune, W. H., Hillamo, R., Keskinen, J., & Rönkkö, T. (2016). Time-resolved characterization of primary particle emissions and secondary particle formation from a modern gasoline passenger car. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(13), 8559–8570. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8559-2016>
- Kim, S., Kim, T. Y., Yi, S. M., & Heo, J. (2018). Source apportionment of PM_{2.5} using positive matrix factorization (PMF) at a rural site in Korea. *Journal of Environmental Management*, 214, 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.027>
- Kim, S. W., Heo, J., Bae, M. S., & Kim, J. Y. (2022). PM_{2.5} source apportionment in Seoul, Korea: A comparison of PMF and SMP receptor modeling results. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20, 2417–2426. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04183-y>
- Kotchenruther, R. A. (2016). Source apportionment of PM_{2.5} at multiple Northwest U.S. sites: Assessing regional winter wood smoke impacts from residential wood combustion. *Atmospheric Environment*, 142, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.048>
- Kwon, H. S., Ryu, M. H., & Carlsten, C. (2020). Ultrafine particles: Unique physicochemical properties relevant to health and disease. *Experimental and Molecular Medicine*, 52(3), 318–328. <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0405-1>
- Latha, R., Mukherjee, A., Dahiya, K., Bano, S., Pawar, P., Kalbande, R., Maji, S., Beig, G., & Murthy, B. S. (2022). On the varied emission fingerprints of particulate matter over typical

- locations of NCR (Delhi) – A perspective for mitigation plans. *Journal of Environmental Management*, 311, 114834. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114834>
- Li, M., Hu, M., Du, B., Guo, Q., Tan, T., Zheng, J., Huang, X., He, L., Wu, Z., & Guo, S. (2017). Temporal and spatial distribution of PM_{2.5} chemical composition in a coastal city of Southeast China. *Science of the Total Environment*, 605–606, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.260>
- Li, X., Yan, C., Wang, C., Ma, J., Li, W., Liu, J., & Liu, Y. (2022). PM_{2.5}-bound elements in Hebei Province, China: Pollution levels, source apportionment and health risks. *Science of the Total Environment*, 806, 150440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150440>
- Li, Y., Liu, B., Xue, Z., Zhang, Y., Sun, X., Song, C., Dai, Q., Fu, R., Tai, Y., Gao, J., Zheng, Y., & Feng, Y. (2020). Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} using PMF modelling coupled with 1-hr resolution online air pollutant dataset for Linfen, China. *Environmental Pollution*, 263, 114532. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114532>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.059>
- Liati, A., Schreiber, D., Lugovyy, D., Gramstat, S., & Dimopoulos Eggenschwiler, P. (2019). Airborne particulate matter emissions from vehicle brakes in micro- and nano-scales: Morphology and chemistry by electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 212, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.037>
- Liu, B., Wu, J., Zhang, J., Wang, L., Yang, J., Liang, D., Dai, Q., Bi, X., Feng, Y., Zhang, Y., & Zhang, Q. (2017). Characterization and source apportionment of PM_{2.5} based on error estimation from EPA PMF 5.0 model at a medium city in China. *Environmental Pollution*, 222, 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.005>
- Liu, Q., Wang, Z. yu, Wu, B. gui, Liu, J. le, Nie, H. hao, Chen, D. hua, & Gultepe, I. (2021). Microphysics of fog bursting in polluted urban air. *Atmospheric Environment*, 253, 118357. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118357>

- Liu, Y., Zheng, M., Yu, M., Cai, X., Du, H., Li, J., Zhou, T., Yan, C., Wang, X., Shi, Z., Harrison, R. M., Zhang, Q., & He, K. (2019). High-time-resolution source apportionment of PM_{2.5} in Beijing with multiple models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(9), 6595–6609. <https://doi.org/10.5194/acp-19-6595-2019>
- Lozano-Sánchez, J., Borrás-Linares, I., Sass-Kiss, A., & Segura-Carretero, A. (2018). *Chromatographic Technique: High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)*. Modern Techniques for Food Authentication (pp. 459–526). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814264-6.00013-x>
- Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A. G., Bogdanovic-Radovic, I., & Eleftheriadis, K. (2017). Assessment of PM_{2.5} sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. *Science of the Total Environment*, 574, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.047>
- Massabò, D., Caponi, L., Bove, M. C., & Prati, P. (2016). Brown carbon and thermal-optical analysis: A correction based on optical multi-wavelength apportionment of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 125, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.011>
- Mendez-Astudillo, J., Caetano, E., & Pereyra-Castro, K. (2022). Synergy between the urban heat island and the urban pollution island in Mexico City during the dry season. *Aerosol and Air Quality Research*, 22(8), 210278. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210278>
- Meng, Z., Xu, X., Lin, W., Ge, B., Xie, Y., Song, B., Jia, S., Zhang, R., Peng, W., Wang, Y., Cheng, H., Yang, W., & Zhao, H. (2018). Role of ambient ammonia in particulate ammonium formation at a rural site in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(1), 167–184. <https://doi.org/10.5194/acp-18-167-2018>
- Molina, L., Velasco, E., Retama, A., & Zavala, M. (2019). Experience from integrated air quality management in the Mexico City Metropolitan Area and Singapore. *Atmosphere*, 10(9), 512. <https://doi.org/10.3390/atmos10090512>

- Molina-Pasquel, M., Mena, C., Mediavilla-Sahagún, A., Gómez-Sánchez, M., Barrera-Huertas, H., García-Escalante, J., Hernández-Valdez, N., Sánchez-Martínez, S., Castillo, J., & Klakamp, J. (2019). *Análisis de la Contaminación por PM_{2.5} en la Ciudad de Monterrey, Nuevo León, Enfocado a la identificación de Medidas Estratégicas de Control*. Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos Sobre Energía y Medio Ambiente A.C.
http://aire.nl.gob.mx/docs/reportes/An%C3%A1lisis_de_la_Contaminaci%C3%B3n_PM2_5_Monterrey.pdf
- Murillo-Tovar, M. A., Barradas-Gimate, A., Arias-Montoya, M. I., & Saldarriaga-Noreña, H. A. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with PM_{2.5} in Guadalajara, Mexico: *Environmental levels, health risks and possible sources*. *Environments - MDPI*, 5(5), 1–12. <https://doi.org/10.3390/environments5050062>
- Nayebare, S. R., Aburizaiza, O. S., Siddique, A., Carpenter, D. O., Hussain, M. M., Zeb, J., Aburiziza, A. J., & Khwaja, H. A. (2018). Ambient air quality in the Holy City of Makkah: A source apportionment with elemental Enrichment Factors (EFs) and Factor Analysis (PMF). *Environmental Pollution*, 243, 1791–1801.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.086>
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., & Bai, S. (2014). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide*. United States Environmental Protection Agency.
www.epa.gov
- O'Dell, K., Hornbrook, R. S., Permar, W., Levin, E. J. T., Garofalo, L. A., Apel, E. C., Blake, N. J., Jarnot, A., Pothier, M. A., Farmer, D. K., Hu, L., Campos, T., Ford, B., Pierce, J. R., & Fischer, E. v. (2020). Hazardous air pollutants in fresh and aged western US wildfire smoke and implications for long-term exposure. *Environmental Science and Technology*, 54(19), 11838–11847. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04497>
- Oetari, P. S., Hadi, S. P., & Huboyo, H. S. (2019). Trace elements in fine and coarse particles emitted from coal-fired power plants with different air pollution control systems. *Journal of Environmental Management*, 250, 109497.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109497>

- OMS. (2021). *WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. World Health Organization. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>
- OMS. (2022). *Ambient (outdoor) air pollution*. World Health Organization. [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- OMS. (2023). *Air pollution*. World Health Organization. https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1
- Ortíz-Espejel, B. (2020). *Región Atitalaquia-Tula-Apaxco: hacia un modelo de restauración ecológica*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/538909/22_TulaD.pdf
- Paatero, P., & Tappert, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *ENVIRONMETRICS*, 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., & Mihalopoulos, N. (2014). Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: The case of Athens, Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23), 13313–13325. <https://doi.org/10.5194/acp-14-13313-2014>
- Park, M. B., Lee, T. J., Lee, E. S., & Kim, D. S. (2019). Enhancing source identification of hourly PM_{2.5} data in Seoul based on a dataset segmentation scheme by Positive Matrix Factorization (PMF). *Atmospheric Pollution Research*, 10(4), 1042–1059. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.01.013>
- Park, J. M., Lee, T. J., & Kim, D. S. (2022). Improving PMF source reconciliation with cluster analysis for PM_{2.5} hourly data from Seoul, Korea. *Atmospheric Pollution Research*, 13(5), 101398. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101398>
- Patel, H., Talbot, N., Salmond, J., Dirks, K., Xie, S., & Davy, P. (2020). Implications for air quality management of changes in air quality during lockdown in Auckland (New Zealand) in

- response to the 2020 SARS-CoV-2 epidemic. *Science of the Total Environment*, 746, 141129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141129>
- Peng, C., Tian, M., Chen, Y., Wang, H., Zhang, L., Shi, G., Liu, Y., Yang, F., & Zhai, C. (2019). Characteristics, formation mechanisms and potential transport pathways of PM_{2.5} at a rural background site in Chongqing, Southwest China. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(9), 1980–1992. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.01.0010>
- Peng, X., Shi, G. L., Zheng, J., Liu, J. Y., Shi, X. R., Xu, J., & Feng, Y. C. (2016). Influence of quarry mining dust on PM_{2.5} in a city adjacent to a limestone quarry: Seasonal characteristics and source contributions. *Science of the Total Environment*, 550, 940–949. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.195>
- PROAIRE. (2016). *Programa de Gestión para Mejorar la Calidad del Aire del Estado de Hidalgo. PROAIRE 2016-2024*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/774856/ProAire_Hidalgo.pdf
- PROAIRE. (2017). *Programa de Gestión para Mejorar la Calidad del Aire del Estado de Coahuila de Zaragoza 2017-2026*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. http://www.torreon.gob.mx/medioambiente/pdf/Pro_Aire_Coahuila_2017.pdf
- Rahman, A., Luo, C., Khan, M. H. R., Ke, J., Thilakanayaka, V., & Kumar, S. (2019). Influence of atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, O₃, CO, NO₂, SO₂, and meteorological factors on the concentration of airborne pollen in Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 212, 290–304. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.049>
- Rai, P. K. (2016). Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129, 120–136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.012>
- Ramírez, O., Sánchez de la Campa, A. M., Amato, F., Catacolí, R. A., Rojas, N. Y., & de la Rosa, J. (2018). Chemical composition and source apportionment of PM₁₀ at an urban background site in a high–altitude Latin American megacity (Bogota, Colombia). *Environmental Pollution*, 233, 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.045>

- RECT-SEMARNAT. (2010). *Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/registro-de-emisiones-y-transferencia-de-contaminantes-retc>
- RECT-SEMARNAT. (2011). *Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/registro-de-emisiones-y-transferencia-de-contaminantes-retc>
- Richards, G., & Agranovski, I. E. (2017). Dioxin-like pcb emissions from cement kilns during the use of alternative fuels. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 698–709. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.040>
- Rivera-Rivera, D. M., Escobedo-Urías, D. C., Jonathan, M. P., Sujitha, S. B., & Chidambaram, S. (2020). Evidence of natural and anthropogenic impacts on rainwater trace metal geochemistry in central Mexico: A statistical approach. *Water (Switzerland)*, 12(1), 192. <https://doi.org/10.3390/w12010192>
- Rönkkö, T. J., Jalava, P. I., Happo, M. S., Kasurinen, S., Sippula, O., Leskinen, A., Koponen, H., Kuuspallo, K., Ruusunen, J., Väisänen, O., Hao, L., Ruuskanen, A., Orasche, J., Fang, D., Zhang, L., Lehtinen, K. E. J., Zhao, Y., Gu, C., Wang, Q., ... Hirvonen, M. R. (2018). Emissions and atmospheric processes influence the chemical composition and toxicological properties of urban air particulate matter in Nanjing, China. *Science of the Total Environment*, 639, 1290–1310. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.260>
- Scotto, F., Bacco, D., Lasagni, S., Trentini, A., Poluzzi, V., & Vecchi, R. (2021). A multi-year source apportionment of PM_{2.5} at multiple sites in the southern Po Valley (Italy). *Atmospheric Pollution Research*, 12(11), 101192. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101192>
- SEDEMA. (2020). *Informe Anual Calidad del aire 2018*. Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/informe-anual-calidad-del-aire-2018.pdf>

- SEDEMA. (2021). *Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México 2018*. Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. www.sedema.cdmx.gob.mxwww.aire.cdmx.gob.mx
- SEMARNAT. (2015). *Glosario de educación ambiental*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/glosario-de-educacion-ambiental>
- SEMARNAT. (2016). *Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes Criterio (INEM)*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/documentos-del-inventario-nacional-de-emisiones>
- SEMARNAT. (2019). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México 2018*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/pdf/Cap5_atmosfera.pdf
- SEMARNAT. (2021). *Documentos del Inventario Nacional de Emisiones*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/documentos-del-inventario-nacional-de-emisiones>
- SEMARNATH. (2016). *Inventario de Emisiones del Estado de Hidalgo*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de Hidalgo. <https://aireysalud.semarnath.gob.mx/descargas/inventario.pdf>
- Sharma, S. K., Mandal, T. K., Jain, S., Saraswati, Sharma, A., & Saxena, M. (2016). Source apportionment of PM_{2.5} in Delhi, India using PMF model. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 97(2), 286–293. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1836-1>
- Shen, X., Vogel, H., Vogel, B., Huang, W., Mohr, C., Ramisetty, R., Leisner, T., Prévôt, A. S. H., & Saathoff, H. (2019). Composition and origin of PM_{2.5} aerosol particles in the upper Rhine valley in summer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(20), 13189–13208. <https://doi.org/10.5194/acp-19-13189-2019>

- Shi, J., Zhao, C., Wang, Z., Pang, X., Zhong, Y., Han, X., & Ning, P. (2022). Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} in a border city in southwest China. *Atmosphere*, 13(1), 7. <https://doi.org/10.3390/atmos13010007>
- SIINEM. (2016). *Inventarios de Emisiones de Contaminantes Criterio*. Subsistema de Información del Inventario Nacional de Emisiones de México. <https://gisviewer.semarnat.gob.mx/wmaplicacion/inem/>
- Sofowote, U. M., Su, Y., Dabek-Zlotorzynska, E., Rastogi, A. K., Brook, J., & Hopke, P. K. (2015). Sources and temporal variations of constrained PMF factors obtained from multiple-year receptor modeling of ambient PM_{2.5} data from five speciation sites in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment*, 108, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.055>
- Soleimani, M., Amini, N., Sadeghian, B., Wang, D., & Fang, L. (2018). Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM_{2.5}) in Isfahan City, Iran. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 72, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.01.002>
- Sonwani, S., & Shukla, A. (2022). *Introduction to Airborne Particulate Matter: Source, Chemistry and Health*. Airborne Particulate Matter (Vol. 1, pp. 1-7). Springer Nature Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-5387-2>
- Sosa, E. R., Vega, E., Wellens, A., Jaimes, M., Fuentes G, G., Granados H, E., Alarcón J, A. L., Torres B, M. del C., Sánchez A, P., Rosas A, S., & Mateos D, E. (2020). Reduction of atmospheric emissions due to switching from fuel oil to natural gas at a power plant in a critical area in Central Mexico. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 70(10), 1043–1059. <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1808113>
- Sosa, G., Vega, E., González-Avalos, E., Mora, V., & López-Veneroni, D. (2013). Air pollutant characterization in Tula industrial corridor, central Mexico, during the MILAGRO study. *BioMed Research International*, 2013(521728), 13. <https://doi.org/10.1155/2013/521728>
- Spada, N. J., & Hyslop, N. P. (2018). Comparison of elemental and organic carbon measurements between IMPROVE and CSN before and after method transitions. *Atmospheric Environment*, 178(1), 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.043>

- Stanaway, J. D., Reiner, R. C., Blacker, B. F., Goldberg, E. M., Khalil, I. A., Troeger, C. E., Andrews, J. R., Bhutta, Z. A., Crump, J. A., Im, J., Marks, F., Mintz, E., Park, S. E., Zaidi, A. K., Abebe, Z., Abejie, A. N., Adedeji, I. A., Ali, B. A., ... Hay, S. I. (2018). Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioral, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks for 195 countries and territories, 1990-2017: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017. *Global Health Metrics*, 392(1), 1923–1994. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(18\)32225-6](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(18)32225-6)
- Sugiyama, T., Ueda, K., Seposo, X. T., Nakashima, A., Kinoshita, M., Matsumoto, H., Ikemori, F., Honda, A., Takano, H., Michikawa, T., & Nitta, H. (2020). Health effects of PM_{2.5} sources on children's allergic and respiratory symptoms in Fukuoka, Japan. *Science of the Total Environment*, 709, 136023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136023>
- Sulaymon, I. D., Mei, X., Yang, S., Chen, S., Zhang, Y., Hopke, P. K., Schauer, J. J., & Zhang, Y. (2020). PM_{2.5} in Abuja, Nigeria: Chemical characterization, source apportionment, temporal variations, transport pathways and the health risks assessment. *Atmospheric Research*, 237, 104833. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104833>
- Taghvaei, S., Sowlat, M. H., Mousavi, A., Hassanvand, M. S., Yunesian, M., Naddafi, K., & Sioutas, C. (2018). Source apportionment of ambient PM_{2.5} in two locations in Central Tehran using the Positive Matrix Factorization (PMF) model. *Science of the Total Environment*, 628–629, 672–686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.096>
- Taiwo, A. M., Harrison, R. M., & Shi, Z. (2014). A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. *Atmospheric Environment*, 97, 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.051>
- Thunis, P., Clappier, A., Tarrason, L., Cuvelier, C., Monteiro, A., Pisoni, E., Wesseling, J., Belis, C. A., Pirovano, G., Janssen, S., Guerreiro, C., & Peduzzi, E. (2019). Source apportionment to support air quality planning: Strengths and weaknesses of existing approaches. *Environment International*, 130, 104825. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.019>
- Tian, Y., Wang, X., Zhao, P., Shi, Z., & Harrison, R. M. (2023). PM_{2.5} source apportionment using organic marker-based chemical mass balance modeling: Influence of inorganic markers

- and sensitivity to source profiles. *Atmospheric Environment*, 294, 119477. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119477>
- Tian, Y., Zhang, Y., Liang, Y., Niu, Z., Xue, Q., & Feng, Y. (2020). PM_{2.5} source apportionment during severe haze episodes in a Chinese megacity based on a 5-month period by using hourly species measurements: Explore how to better conduct PMF during haze episodes. *Atmospheric Environment*, 224, 117364. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117364>
- Toledo, M., V. M., Trujillo Segura, J., Martínez Arroyo, M. A., Ruiz Suárez, L. G., Ortinez Álvarez, J. A., Iniestra Gómez, R., Rico Moreno, B., Ramírez Vargas, R., Pérez Trejo, E., Páramo Figueroa, V. H., Barrios Castrejón, R., & Calva Cruz, G. J. (2020). *Calidad del Aire en la Cuenca Atmosférica de Tula*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/571616/Calidad_del_Aire_Cuenca_At_m_de_Tula-FINAL.pdf
- Trueman, C. N., Rodgers, K. J., McLellan, I. S., & Hursthouse, A. S. (2018). *Geochemistry: Inorganic*. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14362-8>
- USEPA. (1997). 40 CFR Part 50. National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-C/part-50>
- USEPA. (2014). Method 6020B, SW-846 Update V. Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/6020b.pdf>
- Uwak, I., Olson, N., Fuentes, A., Moriarty, M., Pulczynski, J., Lam, J., Xu, X., Taylor, B. D., Taiwo, S., Koehler, K., Foster, M., Chiu, W. A., & Johnson, N. M. (2021). Application of the navigation guide systematic review methodology to evaluate prenatal exposure to particulate matter air pollution and infant birth weight. *Environment International*, 148, 106378. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106378>
- Vallero, D. (2014). *Air Pollutant Hazards*. En *Fundamentals of Air Pollution* (pp. 197–214). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-401733-7.00007-4>

- 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(10), 210047. <https://doi.org/10.4209/AAQR.210047>
- Vega, E., Martínez-Villa, G., Zárate, E., Flores, H., Sosa-Iglesias, G., Perdomo, V., Gutiérrez, R., Duboboi, S., Ramírez, J., Mediavilla-Sahagun, A., & López-Figueroa, F. (2004). *Estudio integral de partículas atmosféricas en la Ciudad de México*. Instituto Mexicano del Petróleo.
- Vega, E., Ramírez, O., Sánchez-Reyna, G., Chow, J. C., Watson, J. G., López-Veneroni, D., & Jaimes-Palomera, M. (2022). Volatile organic compounds and carbonyls pollution in Mexico City and an urban industrialized area of Central Mexico. *Aerosol and Air Quality Research*, 22(6), 210386. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210386>
- 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. <https://doi.org/10.5094/APR.2011.054>
- Vidal, F., Vicente, R., & Mendes Silva, J. (2019). Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention. *Journal of Cultural Heritage*, 37, 273–295. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.11.006>
- Wang, J., Li, X., Zhang, W., Jiang, N., Zhang, R., & Tang, X. (2016). Secondary PM_{2.5} in Zhengzhou, China: Chemical species based on three years of observations. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(1), 91–104. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.01.0007>
- Wang, Q., Huang, X. H. H., Tam, F. C. V., Zhang, X., Liu, K. M., Yeung, C., Feng, Y., Cheng, Y. Y., Wong, Y. K., Ng, W. M., Wu, C., Zhang, Q., Zhang, T., Lau, N. T., Yuan, Z., Lau, A. K. H., & Yu, J. Z. (2019). Source apportionment of fine particulate matter in Macao, China with and without organic tracers: A comparative study using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 198, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.057>

- Wang, Y., Jia, C., Tao, J., Zhang, L., Liang, X., Ma, J., Gao, H., Huang, T., & Zhang, K. (2016). Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in a semi-arid and petrochemical-industrialized city, Northwest China. *Science of the Total Environment*, 573, 1031–1040. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.179>
- Wang, Y., Zhang, L., Wang, J., & Lv, J. (2020). Identifying quantitative sources and spatial distributions of potentially toxic elements in soils by using three receptor models and sequential indicator simulation. *Chemosphere*, 242, 125266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125266>
- Watercube. (2021). *Particulate: PM, PM₁₀, PM_{2.5} sustainability / water as a remedy*. Watercube Design. <https://www.watercubedesign.it/particulate/>
- Weng, C. H., Pillai, G., & Li, S.-S. (2020). A PM_{2.5} sensor module based on a TPoS MEMS oscillator and an aerosol impactor. *IEEE Sensors Journal*, 20(24), 14722–14731. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3010283>
- Wong, Y. K., Huang, X. H. H., Cheng, Y. Y., Louie, P. K. K., Yu, A. L. C., Tang, A. W. Y., Chan, D. H. L., & Yu, J. Z. (2019). Estimating contributions of vehicular emissions to PM_{2.5} in a roadside environment: A multiple approach study. *Science of the Total Environment*, 672, 776–788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.463>
- Zhang, Q., Meng, X., Shi, S., Kan, L., Chen, R., & Kan, H. (2022). Overview of particulate air pollution and human health in China: Evidence, challenges, and opportunities. *The Innovation*, 3(6), 100312. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2022.100312>
- Zhang, R., Liu, C., Zhou, G., Sun, J., Liu, N., Hsu, P. C., Wang, H., Qiu, Y., Zhao, J., Wu, T., Zhao, W., & Cui, Y. (2018). Morphology and property investigation of primary particulate matter particles from different sources. *Nano Research*, 11(6), 3182–3192. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1724-y>
- Zhao, M., Wang, S., Tan, J., Hua, Y., Wu, D., & Hao, J. (2016). Variation of urban atmospheric ammonia pollution and its relation with PM_{2.5} chemical property in winter of Beijing, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(6), 1378–1389. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.12.0699>

- Zhou, C., Shen, X., Liu, Z., Zhang, Y., & Xin, J. (2018). Simulating aerosol size distribution and mass concentration with simultaneous nucleation, condensation/coagulation, and deposition with the GRAPES–CUACE. *Journal of Meteorological Research*, 32(2), 265–278. <https://doi.org/10.1007/s13351-018-7116-8>
- 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. *American Journal of the Medical Sciences*, 359(6), 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.amjms.2020.03.016>
- Zong, Z., Wang, X., Tian, C., Chen, Y., Fu, S., Qu, L., Ji, L., Li, J., & Zhang, G. (2018). PMF and PSCF based source apportionment of PM_{2.5} at a regional background site in North China. *Atmospheric Research*, 203, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.12.013>
- Zong, Z., Wang, X., Tian, C., Chen, Y., Qu, L., Ji, L., Zhi, G., Li, J., & Zhang, G. (2016). Source apportionment of PM_{2.5} at a regional background site in North China using PMF linked with radiocarbon analysis: Insight into the contribution of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(17), 11249–11265. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11249-2016>

ANEXOS

ANEXO 1. Tabla de errores y soluciones para iniciar con las corridas del software EPA-PMF.

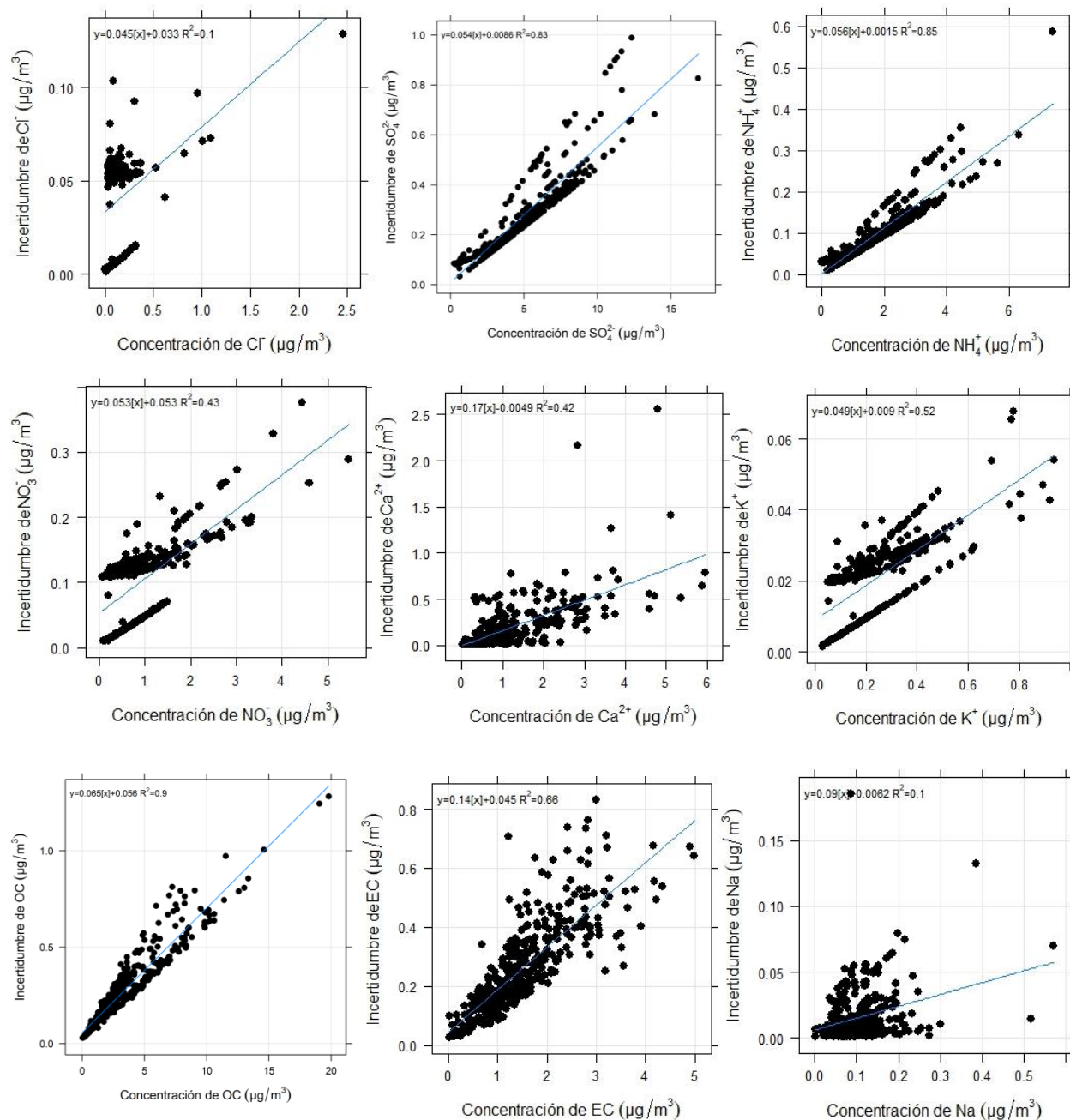
Tabla A1-1. Errores comunes que pueden presentarse para iniciar a correr el EPA-PMF.

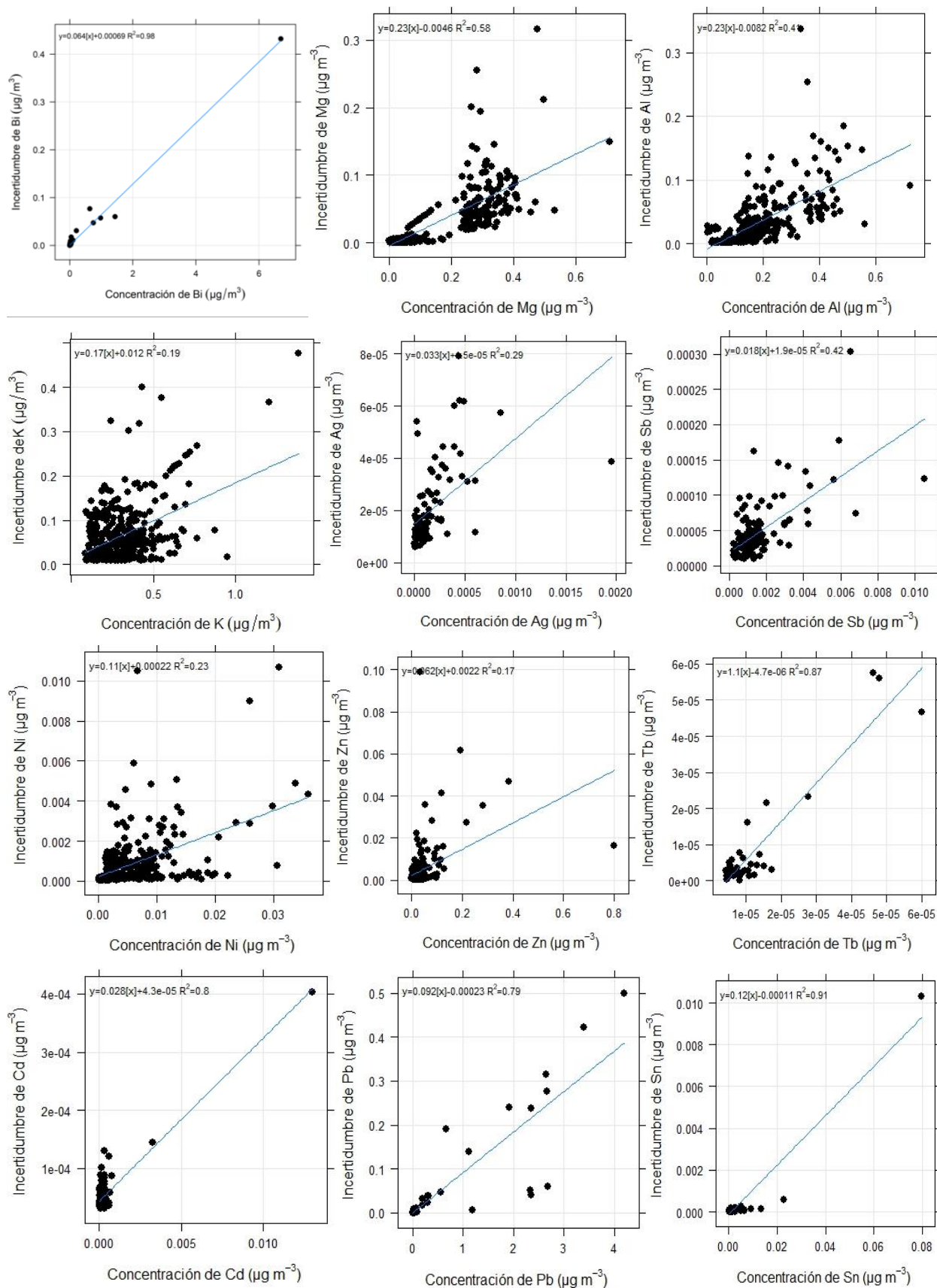
Problema	Mensaje de error	Acción
No se puede realizar la corrida base.	Se niega el acceso a la ruta 'C:\Program Files\EPA PMF 5.0\PMFData.txt'. Cierre todos los archivos de salida.	Desactivar los controles de acceso de usuario en Microsoft Vista (actualmente se manejan versiones para Windows 10/11).
Los encabezados de columna de concentración e incertidumbre de los archivos no coinciden.	Los nombres de las especies en el archivo de incertidumbre no coinciden con los del archivo de concentración. ¿Desea continuar?	Si los nombres son correctos, continúe. Si las columnas están en un orden diferente, corrija y vuelva a intentarlo.
Número de columnas en archivo de concentración no es lo mismo que en el archivo de incertidumbre.	El número de especies en el archivo de incertidumbre no coincide con el número de especies en el archivo de concentración.	Seleccione "Aceptar" y examine los archivos de entrada. Debe incluirse el mismo número de columnas, en el mismo orden, en los archivos de concentración e incertidumbre.
Existen celdas en blanco en archivo de entrada de concentración.	No se permiten celdas vacías en el archivo de entrada de concentración. Por favor revise su archivo de datos.	Seleccione "Aceptar" y reemplace las celdas vacías del archivo de entrada por el número -999 antes de volver a intentarlo.
Celdas en blanco, cero valores, o valores negativos están incluidos en archivo de incertidumbre.	No se permiten valores de incertidumbre nula, cero y negativa. Por favor revise su archivo de datos.	Seleccione "Aceptar" y reemplace las celdas inapropiadas del archivo de entrada antes de volver a intentarlo.
No se puede guardar archivos de entrada porque uno está abierto.	El proceso no puede acceder al archivo 'ruta y nombre del archivo' porque lo está utilizando otro proceso. Cierre todos los archivos de entrada.	Cierre el archivo y seleccione "Reintentar" o seleccione "Cancelar" para cambiar la ruta y el nombre del archivo.

Fuente: Norris et al. (2014).

ANEXO 2. Concentración de las especies químicas contra las incertidumbres.

Figura A2-1. Gráficos de dispersión de concentraciones de las especies químicas Vs. las incertidumbres.





ANEXO 3. Especies químicas trazadoras y componentes secundarios asociados a fuentes de emisión de PM_{2.5} en zonas industriales o cercanas a la industria para el análisis de identificación de fuentes con el modelo de receptor PMF.

Tabla A3-1. Especies químicas trazadoras de fuentes de emisión de PM_{2.5} en zonas industriales.

Fuente de emisión	Especies trazadoras	Constituyentes secundarios	Relaciones	Referencia
Combustión de combustóleo	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , V, Ni	-	V/Ni≈3	(Kotchenruther, 2016)
Quema de combustibles fósiles/combustión de petróleo	S, Pb, V, Zn, Br, Cu, Ni, Na, BC	Fe, Mn, Cr, Al, Mg	-	(Nayebare et al., 2018)
Quema de combustibles fósiles Y Quema de carbón y madera	Cl, F, Cr, Br	-	K ⁺ /EC <0.2	(Jain et al., 2020)
Combustión de petróleo	Cr, Ni	-	-	(Li et al., 2022)
Combustión de carbón	OC, EC, SO ₄ ²⁻	As, Se, Pb, Hg	OC/EC de 2.7 y 12.0	(Li et al., 2022; Li et al., 2020; Zong et al., 2018)
	Cl ⁻ , Na ⁺ , OC, EC, SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Ni, As	-	(Zong et al., 2016)
Combustión de carbón en centrales eléctricas	OC, EC, SO ₄ ²⁻	Cu, Zn, As, Br, Pb	-	(Chen et al., 2019)
Refinería de petróleo	Ni, V, S	Ti, Cr, Fe, Cu, BC, Zn	-	(Čargonja et al., 2019)
Procesos de la siderurgia	Pb, Hg, Zn	SO ₄ ²⁻ , otros metales pesados	-	(Zong et al., 2016)
Industria de fabricación de metales	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V	Pb, Zn, Mg, Na	-	(Liu et al., 2017)
fundición de metales ferrosos	Au, Ag, Cd, Cu, Pb	-	-	(Li et al., 2022)
Industria del Cemento y hormigón	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Zn y Sr	-	-	(Nayebare et al., 2018)
Hornos de cemento	SO ₄ ²⁻ , Ca	-	-	(Kotchenruther, 2016)
Material geológico y polvos				

Fuente de emisión	Especies trazadoras	Constituyentes secundarios	Relaciones	Referencia
Polvo fugitivo	Al, Ca, Fe y Si	Ti, K	-	(Kotchenruther, 2016)
Polvo mineral	Ca ⁺ , Ti, Fe	V, Mg ²⁺ , Co	-	(Zong et al., 2016)
	Al, Si, Ca, Ti	Fe, Na	-	(Manousakas et al., 2017)
Polvo envejecido industrial	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti	Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Er, Lu, BC (carbono negro)	-	(Nayebare et al., 2018)
Polvo de corteza terrestre	Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ca	Pb	-	(Nayebare et al., 2018)
Polvo del suelo (área urbana y de cultivos)	Si, Ca, Mg, Al, Fe	Na, Mn	-	(Liu et al., 2017)
Polvo del suelo con resuspensión de polvo de la superficie de carreteras	Al, Ti, Fe, Ca y Si	Cu, Zn, Mn y Cr	-	(Taghvaei et al., 2018)
Polvo de actividades de construcción	Ca	Na, Si, Mg	-	(Liu et al., 2017)
Quema de biomasa y humo				
Quema de biomasa	K ⁺ , OC, EC, NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ , Fe, Mn	-	(Zong et al., 2016)
	K, OC, Cl ⁻ , EC	Na, Si, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Mn	-	(Liu et al., 2017)
	K ⁺ , OC, Cl ⁻ , EC	Zn, Cd, As, Pb	-	(Scotto et al., 2021)
	K ⁺ , OC, EC, Cl ⁻	Br, Pb	OC/EC entre 5.0 y 12.0 K ⁺ /EC entre 0.2 y 1.1	(Jain et al., 2020)
Humo fresco de la quema de biomasa fresca	KCl	-	S/K≈0.5	(Chansuebsri et al., 2022; Manousakas et al., 2017)
Humo envejecido de la quema de biomasa	K ₂ SO ₄ , KNO ₃	-	S/K≈8.0	
Humo de leña primario	OC, EC,	K, Cl		(Kotchenruther, 2016)
Humo de leña envejecido	OC, EC	K	OC/EC>2.7 K/OC<0.021	(Kotchenruther, 2016)

Fuente de emisión	Especies trazadoras	Constituyentes secundarios	Relaciones	Referencia
Quema de residuos	NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , OC, K ⁺ , Pb	Na ⁺ , Mg, Al, Fe	-	(Kim et al., 2022)
Emisiones vehiculares				
Emisiones de vehículos a motor	EC, OC, NO ₃ ⁻	Zn, Cu, Fe	OC/EC entre 1.1 y 4.1	(Kotchenruther, 2016; Li et al., 2020)
	EC, OC, Zn, Mn	-	OC/EC entre 1.4 y 4.0 (vehículos a gasolina) OC/EC entre 0.3 y 1.0 (vehículos a Diesel)	(Jain et al., 2020)
Escape de motor de vehículos	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , OC, EC	Zn, Cu, Pb, Cd	-	(Zong et al., 2016)
	OC, EC	Cu, Zn, Ca, Rb y Zr	-	(Chen et al., 2019; Liu et al., 2017)
Abrasión de neumáticos	Cu, Fe, Zn, Pb	-	-	(Li et al., 2022)
Desgaste de frenos	Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn, Ti	-	-	(Nayebare et al., 2018)
Aerosoles secundarios				
Aerosoles Secundarios	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	-	-	(Liu et al., 2017; Taghvaei et al., 2018)
Nitrato de Amonio (NH ₄ NO ₃)	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	-	-	(Kotchenruther, 2016)
Sulfato de Amonio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , SO ₂	-	-	(Kotchenruther, 2016)
Emisiones de sal marina				
Sal marina	Na, Cl	Mg, Ca	-	(Kotchenruther, 2016)
	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻	-	-	(Zong et al., 2016)
Sal marina fresca	Na ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	-	Cl ⁻ /Na ⁺ ≈ 1.8	(Fadel et al., 2023)
Sal marina envejecida	Na	NO ₃ ⁻ , Mg, Ca	-	(Kotchenruther, 2016)
	Na, Mg	Cl, S, Ca	-	(Manousakas et al., 2017)
	Na ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	-	Cl ⁻ /Na ⁺ ≈ 0.8	(Fadel et al., 2023)

Fuente de emisión	Especies trazadoras	Constituyentes secundarios	Relaciones	Referencia
Emisiones de transporte marítimo				
Transporte marítimo (emisiones de aceite residual)	V, Ni	-	V/Ni>0.7	(Zong et al., 2016)
Transporte marítimo (zona costera)	V, Ni	Fe, Ca, K, Si, Zn	V/Ni≈3	(Manousakas et al., 2017)

ANEXO 4. Composición química promedio (PROM) y desviación estándar (DS) de PM_{2.5} de muestreos de 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Tula, Hidalgo (sitios AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA), durante tres campañas en los periodos de: 1) el 28 de abril al 28 de mayo del año 2010; 2) el 22 de septiembre al 22 de octubre del año 2010; y 3) el 02 de marzo al 01 abril del año 2011.

Tabla A4-1. Composición química promedio (PROM) y desviación estándar (DS) de muestreos de 24 horas de PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en los sitios de muestreo.

Especies químicas	AMA		APA		ATO		BEN		CIN		POL		SUS		TLA	
	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS
PM _{2.5}	20.79	6.19	21.04	8.20	21.15	9.04	24.98	8.33	21.42	8.57	15.79	5.70	14.15	6.49	25.09	10.15
Cl ⁻	0.08	0.06	0.08	0.05	0.09	0.05	0.23	0.24	0.14	0.35	0.08	0.15	0.07	0.06	0.15	0.08
NO ₃ ⁻	0.69	0.33	1.08	0.63	1.27	1.02	1.08	0.52	1.00	0.52	0.54	0.33	0.53	0.26	1.47	1.02
SO ₄ ²⁻	6.03	2.39	5.11	2.96	5.42	3.57	5.72	3.08	5.08	2.42	3.57	1.85	3.81	2.07	5.14	2.92
NH ₄ ⁺	1.87	1.07	1.74	1.43	1.94	1.47	1.95	1.14	1.53	0.99	1.39	0.72	1.46	0.76	1.82	1.15
K ⁺	0.16	0.10	0.28	0.17	0.27	0.14	0.23	0.08	0.27	0.16	0.17	0.13	0.15	0.07	0.38	0.20
Ca ²⁺	0.32	0.17	0.71	0.29	0.64	0.41	0.30	0.17	0.49	0.43	0.09	0.06	0.09	0.06	1.01	0.69
OC	3.08	2.44	4.57	2.75	2.79	2.21	4.54	3.07	3.88	2.97	3.14	1.98	2.53	1.47	5.18	4.50
EC	1.18	0.76	1.52	0.75	1.61	1.19	1.91	0.88	1.65	0.90	1.46	0.62	1.00	0.34	1.84	1.07
Na	0.07	0.04	0.12	0.07	0.10	0.06	0.15	0.09	0.09	0.08	0.09	0.04	0.08	0.05	0.10	0.06
Mg	0.12	0.13	0.18	0.13	0.16	0.17	0.12	0.12	0.12	0.11	0.15	0.14	0.15	0.15	0.19	0.17
Al	0.12	0.06	0.19	0.07	0.26	0.19	0.17	0.11	0.12	0.05	0.25	0.11	0.14	0.08	0.27	0.15
Si	0.26	0.17	0.30	0.16	0.32	0.19	0.35	0.21	0.28	0.17	0.35	0.18	0.28	0.17	0.36	0.13
K	0.24	0.09	0.45	0.21	0.37	0.12	0.29	0.09	0.32	0.15	0.21	0.09	0.21	0.10	0.46	0.20
Ca	0.82	0.60	1.47	0.93	1.88	1.17	0.70	0.46	1.10	0.86	0.87	0.70	0.55	0.48	2.49	1.57
Sc	1.3E-04	0.00	8.7E-05	0.00	1.6E-04	0.00	1.4E-04	0.00	7.4E-05	0.00	1.3E-04	0.00	3.9E-05	0.00	1.8E-04	0.00
V	0.07	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03
Cr	0.11	0.10	0.08	0.08	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.09	0.11	0.12	0.09	0.08

Especies químicas	AMA		APA		ATO		BEN		CIN		POL		SUS		TLA	
	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS	PROM	DS
Fe	0.16	0.08	0.19	0.06	0.19	0.11	0.19	0.10	0.16	0.08	0.16	0.07	0.12	0.08	0.23	0.18
Mn	3.4E-03	0.00	0.01	0.00	4.5E-03	0.00	0.02	0.09	0.01	0.06	3.3E-03	0.00	2.6E-03	0.00	4.8E-03	0.00
Co	1.5E-04	0.00	6.8E-05	0.00	9.6E-05	0.00	7.7E-05	0.00	6.6E-05	0.00	1.1E-04	0.00	4.2E-05	0.00	1.1E-04	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	4.4E-03	0.00	2.4E-03	0.00	2.9E-03	0.00	5.0E-03	0.00
Cu	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.08	0.04	0.18	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
Zn	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.08	0.13	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
As	2.7E-04	0.00	6.6E-04	0.00	7.8E-04	0.00	1.0E-03	0.00	8.7E-04	0.00	2.2E-04	0.00	5.3E-04	0.00	1.4E-03	0.00
Rb	6.2E-04	0.00	8.2E-04	0.00	7.3E-04	0.00	5.8E-04	0.00	7.2E-04	0.00	5.8E-04	0.00	9.1E-05	0.00	9.9E-04	0.00
Sr	1.3E-03	0.00	1.7E-03	0.00	1.6E-03	0.00	1.4E-03	0.00	1.9E-03	0.00	1.2E-03	0.00	6.0E-04	0.00	2.4E-03	0.00
Mo	8.3E-04	0.00	4.6E-04	0.00	7.1E-04	0.00	6.0E-04	0.00	4.3E-04	0.00	2.3E-04	0.00	2.3E-04	0.00	6.2E-04	0.00
Ag	1.7E-04	0.00	3.7E-05	0.00	1.2E-04	0.00	2.5E-04	0.00	4.5E-05	0.00	2.5E-04	0.00	1.8E-04	0.00	6.1E-05	0.00
Cd	2.2E-04	0.00	2.2E-04	0.00	2.3E-04	0.00	1.4E-03	0.00	2.0E-04	0.00	3.0E-04	0.00	1.2E-04	0.00	1.9E-04	0.00
Sn	9.4E-04	0.00	9.8E-04	0.00	0.01	0.02	4.5E-03	0.01	1.4E-03	0.00	9.4E-04	0.00	3.5E-04	0.00	1.1E-03	0.00
Sb	1.1E-03	0.00	1.4E-03	0.00	1.3E-03	0.00	3.0E-03	0.00	1.2E-03	0.00	2.1E-03	0.00	7.7E-04	0.00	1.5E-03	0.00
Ba	4.3E-03	0.00	4.3E-03	0.00	4.3E-03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	3.3E-03	0.00	1.9E-03	0.00	0.01	0.00
Ce	1.6E-04	0.00	1.8E-04	0.00	1.4E-04	0.00	1.9E-04	0.00	1.9E-04	0.00	2.5E-04	0.00	1.1E-04	0.00	2.1E-04	0.00
Tb	2.3E-05	0.00	8.3E-06	0.00	6.1E-06	0.00	1.5E-05	0.00	6.9E-06	0.00	9.2E-06	0.00	7.8E-06	0.00	6.0E-06	0.00
Pb	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.87	1.21	3.8E-03	0.01	2.2E-03	0.00	1.6E-03	0.00	4.0E-03	0.00
Bi	0.01	0.04	0.05	0.26	0.01	0.02	0.03	0.11	0.28	1.23	0.01	0.01	0.01	0.01	3.0E-03	0.00

ANEXO 5. Relación promedio (PROM) y desviación estándar (DS) de elementos carbonáceos (OC/EC) y de la quema de biomasa con el EC (K^+/EC) para todos los sitios y por temporada.

Tabla A5-1. Relación promedio (PROM) y desviación estándar (DS) de OC/EC y K^+/EC para todos los sitios y por temporada.

Sitio y temporada	OC/EC		K^+/EC	
	PROM	DS	PROM	DS
BASE	2.83	3.27	0.25	0.61
AMA	3.44	6.09	0.17	0.12
S-C 2010	1.75	0.92	0.26	0.13
S-F 2010	2.02	1.11	0.13	0.07
S-C 2011	6.54	9.93	0.10	0.10
APA	3.03	1.47	0.26	0.25
S-C 2010	3.50	0.95	0.31	0.17
S-F 2010	1.39	0.56	0.34	0.36
S-C 2011	3.99	1.26	0.13	0.11
ATO	2.75	3.10	0.52	1.29
S-C 2010	1.35	0.71	0.21	0.12
S-F 2010	2.89	4.36	1.23	2.33
S-C 2011	4.13	3.01	0.29	0.40
BEN	2.87	4.22	0.15	0.09
S-C 2010	1.67	0.67	0.17	0.06
S-F 2010	3.96	7.10	0.16	0.12
S-C 2011	2.99	0.95	0.10	0.05
CIN	2.32	1.40	0.22	0.32
S-C 2010	3.10	4.09	0.27	0.66
S-F 2010	1.10	1.11	0.29	0.56
S-C 2011	3.35	1.19	0.11	0.09
POL	2.05	1.03	0.27	1.05
S-C 2010	1.97	0.86	0.17	0.07
S-F 2010	1.43	0.50	0.07	0.02
S-C 2011	2.80	1.17	0.51	1.73
SUS	2.65	1.46	0.16	0.10
S-C 2010	2.12	0.60	0.24	0.10
S-F 2010	1.75	0.60	0.11	0.05
S-C 2011	4.03	1.64	0.13	0.08
TLA	3.51	3.54	0.29	0.30
S-C 2010	1.88	0.64	0.24	0.09
S-F 2010	3.63	5.00	0.42	0.49
S-C 2011	5.03	3.05	0.23	0.14

ANEXO 6. Balance de materia de PM_{2.5} en los sitios de muestreo

Los factores de corrección aplicados permitieron reconstruir la masa total de PM_{2.5} para cada muestra utilizando las especies químicas (datos validados). A partir de esto se obtuvo una distribución de la masa en seis grupos químicos (sales, aerosoles secundarios, material geológico, OC, EC y elementos traza), para cada sitio de muestreo. Los resultados del balance de materia de PM_{2.5} para los sitios de muestreo dividido por temporadas se presentan a continuación.

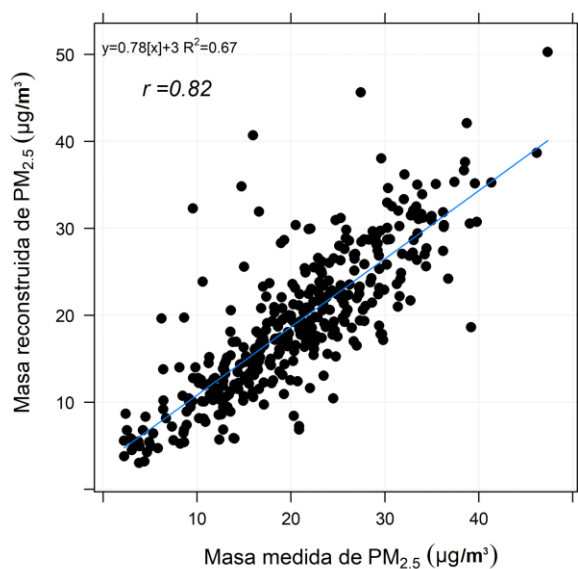
Tabla A6-1. Resultados del balance de materia de PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para los sitios de muestreo dividido en temporadas.

Sitio	Temporada	Sales	Aerosoles Secundarios	Material Geológico	Elementos traza	OC	EC	Masa reconstruida
	Base completa	0.18	9.64	1.79	0.60	5.29	1.51	19.00
	S-C 2010	0.08	12.63	1.64	0.33	3.21	1.23	19.12*
AMA	S-F 2010	0.15	9.36	1.29	0.82	2.16	0.80	14.57
	S-C 2011	0.12	10.40	1.39	0.27	8.49	1.86	22.53
	S-C 2010	0.07	12.73	2.62	1.00	7.28	1.55	25.26
APA	S-F 2010	0.18	7.11	2.47	0.81	2.21	1.09	13.88
	S-C 2011	0.10	9.77	1.80	0.31	9.54	1.86	23.38
	S-C 2010	0.19	17.22	2.41	0.20	3.86	2.42	26.30
ATO	S-F 2010	0.17	6.04	2.53	0.98	0.99	0.50	11.21
	S-C 2011	0.09	9.47	1.57	0.38	6.62	1.41	19.55
	S-C 2010	0.22	13.56	1.91	1.29	3.93	1.70	22.61*
BEN	S-F 2010	0.64	8.77	1.55	1.27	6.99	1.57	20.78
	S-C 2011	0.29	10.42	1.38	1.06	9.58	2.42	25.14
	S-C 2010	0.13	12.31	1.90	0.74	5.89	1.68	22.66
CIN	S-F 2010	0.42	6.79	1.56	0.76	1.76	1.19	12.48
	S-C 2011	0.14	10.21	1.53	0.28	8.66	2.07	22.88
	S-C 2010	0.17	9.32	1.45	0.16	4.49	1.69	17.29
POL	S-F 2010	0.10	4.96	1.57	0.78	2.11	1.03	10.55
	S-C 2011	0.07	6.48	1.23	0.25	6.59	1.68	16.31
	S-C 2010	0.06	8.92	1.19	0.13	3.03	1.01	14.35*
SUS	S-F 2010	0.17	5.79	1.08	0.73	2.27	0.94	10.98
	S-C 2011	0.02	6.80	0.31	0.16	5.76	1.11	14.17
	S-C 2010	0.23	15.05	2.60	0.22	5.34	2.01	25.46
TLA	S-F 2010	0.27	6.60	3.07	0.94	2.86	0.94	14.67
	S-C 2011	0.24	10.60	2.89	0.48	13.58	2.46	30.25

*los valores de la masa reconstruida que tienen una diferencia > 20 % que la masa de la concentración medida.

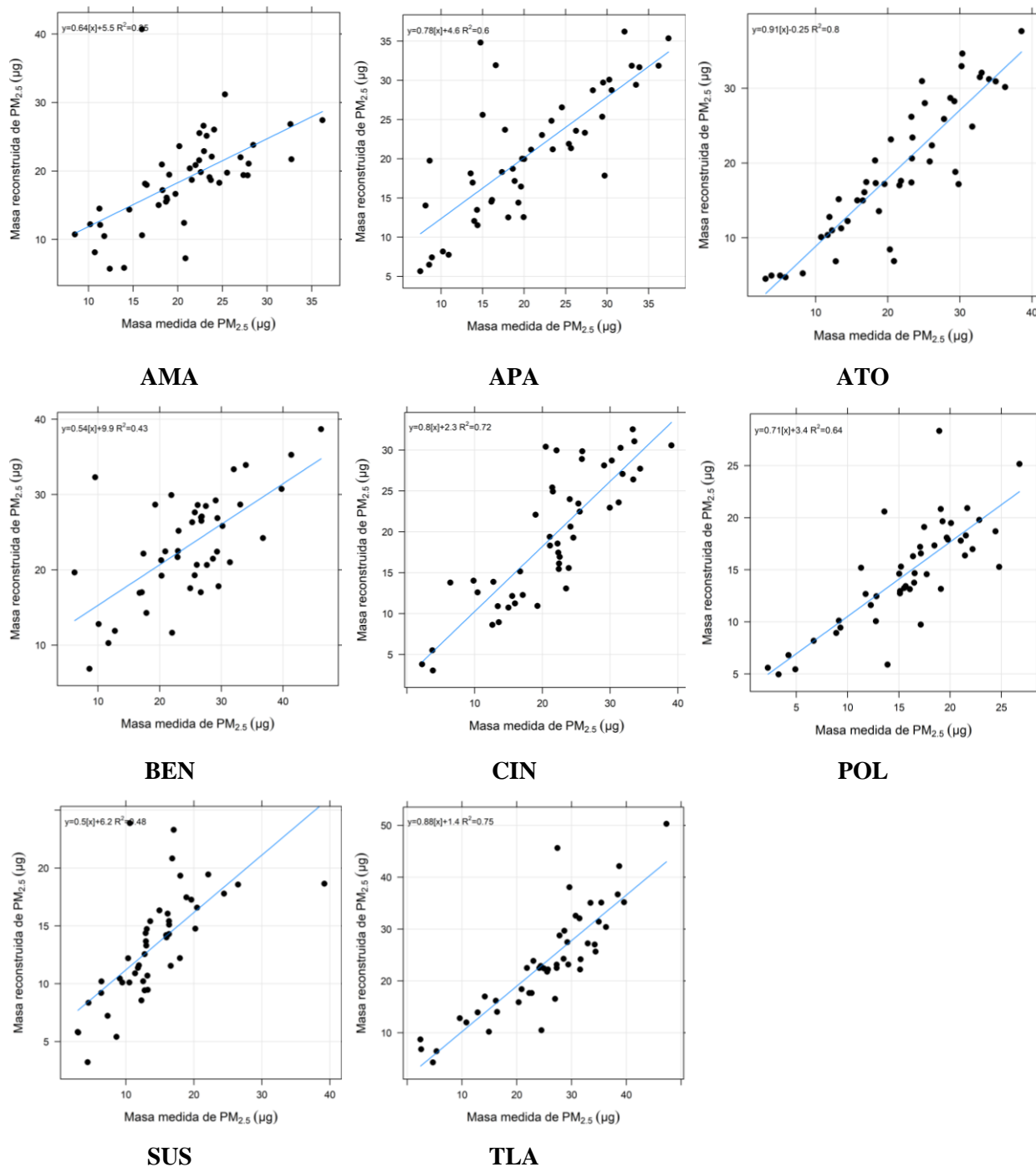
La correlación entre la masa reconstruida y la masa medida para la base de datos completa es alta ($r = 0.82$), lo cual indica que la representación de los grupos químicos con el balance de materia usando la composición química de $PM_{2.5}$ es adecuada (Figura A6-1).

Figura A6-1. Correlación de la masa de $PM_{2.5}$ y el resultado del balance de materia.



La subestimación de la masa es usualmente debido a una porción pequeña de componentes de la partícula que no fueron medidos y que por lo tanto no fueron incluidos en el análisis. También, se atribuye esta subestimación a errores de medición e incertidumbre resultantes de los factores de corrección (Li M. et al., 2017). En la Figura A6-2 se muestran las correlaciones obtenidas entre la masa medida y la masa reconstruida de $PM_{2.5}$ por sitio. Para los sitios AMA, BEN y SUS se encontró que tenían las mayores diferencias ($> 20\%$) entre los valores obtenidos con el balance y lo medido. Esto se repitió en los tres sitios en la temporada S-C 2010, lo cual es una subestimación asociada al aumento de reacciones secundarias que puede influir en la subestimación de los compuestos no medidos en el OC (Li M. et al., 2017).

Figura A6-2. Gráficos de correlaciones obtenidas entre la masa medida y la masa reconstruida de $PM_{2.5}$ por sitio.



En la Figura A6-3 se presenta la comparación de las concentraciones obtenidas en el balance de materia y las concentraciones de $PM_{2.5}$ medidas para cada una de las temporadas y para cada sitio de muestreo. Además, en la Figura A6-4 se muestran los porcentajes de los grupos químicos obtenidos en el balance de materia por cada sitio de muestreo.

Figura A6-3. Comparación de la concentración de $PM_{2.5}$ obtenidas en el balance de materia y las concentraciones de $PM_{2.5}$ medidas para cada sitio por temporada.

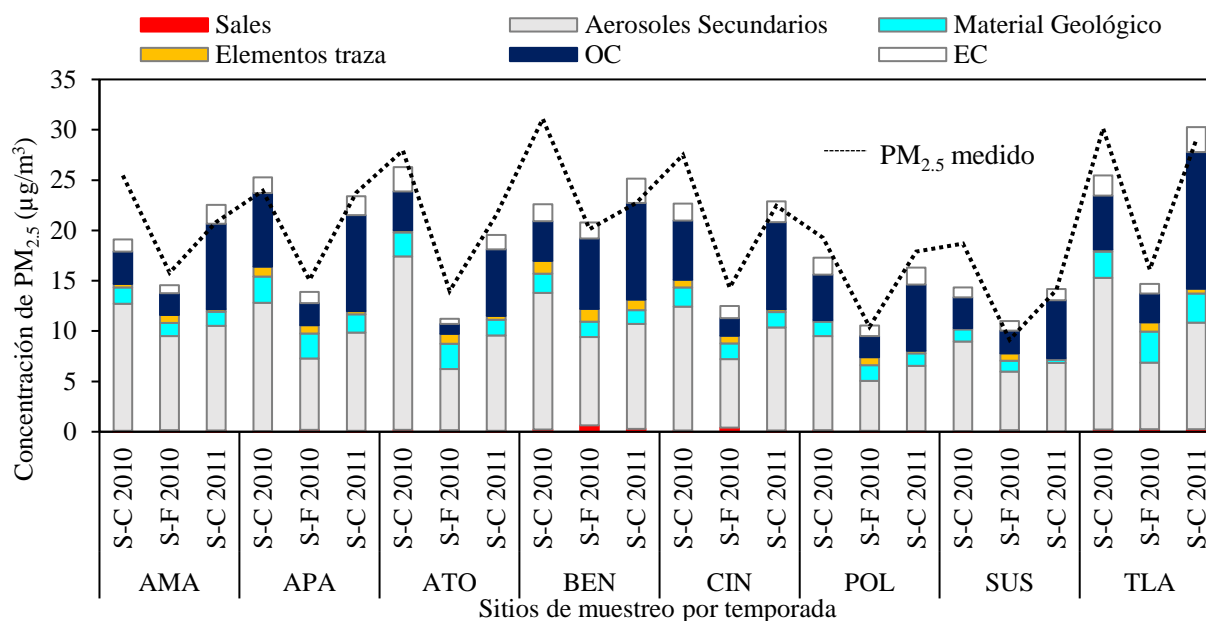
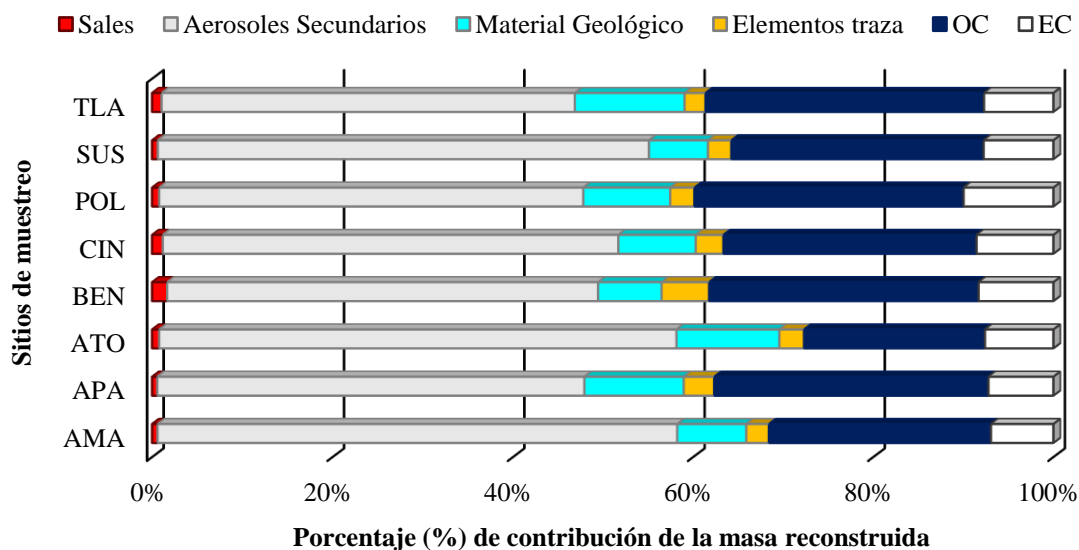


Figura A6-4. Balance de materia (%) de $PM_{2.5}$ en los sitios de muestreo.



El orden de proporción de los grupos químicos para los sitios AMA, APA, ATO, CIN y TLA es aerosoles secundarios > OC > material geológico > EC > elementos traza > sales. En cuanto al orden en los sitios BEN, POL y SUS es aerosoles secundarios > OC > EC > material geológico > elementos traza > sales. Los aerosoles secundarios son el componente que predomina para los ocho sitios de muestreo (50.7 %), seguido del OC (27.8 %). Sin embargo, el porcentaje de contribución de la materia reconstruida de algunos sitios cambia entre los grupos EC y material geológico. Para la mayoría de los sitios el material geológico se encuentra en mayor proporción en las muestras (10.2 %) que el EC (7.6 %), mientras el resto de los sitios el EC representa una mayor proporción (8.7 %) comparado con el material geológico (7.8 %). A continuación, se describe cada grupo químico.

Aerosoles Secundarios

Los aerosoles secundarios representan el mayor componente de las $PM_{2.5}$ tanto para cada sitio de muestreo como para cada temporada. Esto coincide con la composición común de las partículas donde generalmente los aerosoles secundarios tienen una porción aproximada de 50 % en las $PM_{2.5}$ (Peng et al., 2019; Wang J. et al., 2016). Los sitios con mayor porcentaje de aerosoles secundarios en la composición de las $PM_{2.5}$ son AMA, ATO y SUS, de los cuales AMA y ATO están dentro del área de influencia industrial y SUS es un sitio rural.

Los precursores de los aerosoles secundarios (SO_2 , NO_x y NH_3) que se emiten en la zona industrial de Tula favorecen su formación (Sosa et al., 2020; Sosa et al., 2013; Vega et al., 2021). Especialmente la termoeléctrica que se caracteriza por emisiones de alto contenido de SO_2 y las cementeras que al momento de los muestreos (2010 y 2011) usaban “combustibles alternativos” (llantas, desechos industriales y otros) en sus hornos, que produjeron el aumento de emisiones de compuestos orgánicos. En cuanto a las altas contribuciones presentadas en el sitio SUS puede ser debido al transporte de contaminantes desde una termoeléctrica ubicada al norte como se sugiere en Vega et al. (2021).

La temporada S-C para el 2010 y 2011 tuvieron las mayores contribuciones de aerosoles secundarios en comparación con la temporada S-F 2010, para todos los sitios. Esto es congruente con estudios previos realizados en otros países (Peng et al., 2019; Wang J. et al., 2016) y los

realizados en el corredor de Tula (Sosa et al., 2020; Sosa et al., 2013). La relación característica de la formación de aerosoles secundarios con la temporada seca caliente, principalmente en época de verano, se debe a las condiciones meteorológicas que propician las reacciones fotoquímicas a partir de las cuales se generan estos aerosoles (Wang J. et al., 2016). Además, durante la temporada seca caliente en Tula se presenta una capa estable poco profunda y una baja dispersión de contaminantes (Vega et al., 2022).

OC y EC

El grupo químico OC es el segundo contribuyente más alto en promedio de las $PM_{2.5}$ para todos los sitios, no obstante, esto no se cumple durante todas las temporadas. Para los sitios APA, ATO y TLA durante la temporada S-F 2010 el OC es menor que el material geológico. El OC se forma tanto a partir de la emisión primaria (OC primario) como de la transformación secundaria por reacciones químicas de carbono orgánico primario (OC secundario) (Huang et al., 2018; Li M. et al., 2017; Wang Y. et al., 2016). Varios compuestos orgánicos conforman el OC como los HAPs, bifenilos policlorados y otros (Huang et al., 2018). Por lo cual, la baja contribución puede deberse en primer lugar por la eliminación de los compuestos carbonáceos mediante la precipitación ocurrida en los días del 22 al 30 de septiembre de 2010. En segundo lugar, por la influencia de las emisiones de precursores que forman el OC secundario que pueden estarse subestimando en los tres sitios mencionados, los cuales son los más cercanos a las grandes industrias en Tula. Durante la temporada seca fría en México se ha encontrado un aumento de la formación de los HAPs atribuidos a las bajas temperaturas ambientales y la actividad fotoquímica, lo que causa una tendencia mayor de la unión de estos compuestos a las partículas (Murillo-Tovar et al., 2018).

La suma de la contribución OC y EC para la masa reconstruida es de 35.8 % lo cual está de acuerdo con la proporción normal de los compuestos carbonáceos en las $PM_{2.5}$ en áreas urbanas (20 – 60 %) (Huang et al., 2018; Paraskevopoulou et al., 2014). El EC es el tercer grupo químico contribuyente en promedio para los sitios de muestreo. Para los sitios AMA, APA, ATO, CIN y TLA el material geológico se encuentra en mayor proporción en las muestras (10.2 %) que el EC (7.6 %). Por su parte, los sitios BEN, POL y SUS, el EC representa una mayor proporción (8.7 %) que el material geológico (7.8 %). El EC se emite principalmente a partir de la combustión incompleta de la quema de biomasa y combustibles fósiles (Chen et al., 2019; Jain et al., 2020;

Kotchenruther, 2016; Li M. et al., 2017; Li et al., 2020; Liu et al., 2017; Zong et al., 2016). Por lo tanto, las contribuciones levemente más altas en los sitios BEN, POL y SUS pueden deberse a la ubicación cercana a autopistas y carreteras con alta afluencia de vehículos (carretera México-San Luis Potosí para el caso de BEN y la autopista México-Querétaro para POL y SUS).

Material Geológico

En promedio de los ocho sitios de muestreo la contribución del material geológico a las $PM_{2.5}$ fue de 9.4 %, colocándolo en el cuarto grupo en porcentaje de contribución. Para los sitios AMA, APA, ATO, CIN y TLA este grupo tuvo una mayor contribución que EC. Esto se relaciona en especial con la cercanía de estos sitios a las plantas de producción de cemento y las canteras donde se extrae roca caliza. El Ca promedio en forma de óxido de calcio (CaO), atribuido a actividades de minería de roca caliza y la manipulación de esta materia prima en la producción de cemento (Vega et al., 2021), que representó el 30.9 % del material geológico en las $PM_{2.5}$. El porcentaje de Ca^{2+} en la contribución del material geológico de los sitios AMA, APA, ATO, CIN y TLA es de 31.8, 43.5, 40.2, 38.2 y 45.2, respectivamente; mientras los sitios más alejados de la zona industrial POL y SUS obtuvieron un porcentaje de 8.0 y 13.9, lo que significa que estos dos sitios no tienen tanta influencia de polvos provenientes de las cementeras y posiblemente es polvo resuspendido del suelo agrícola.

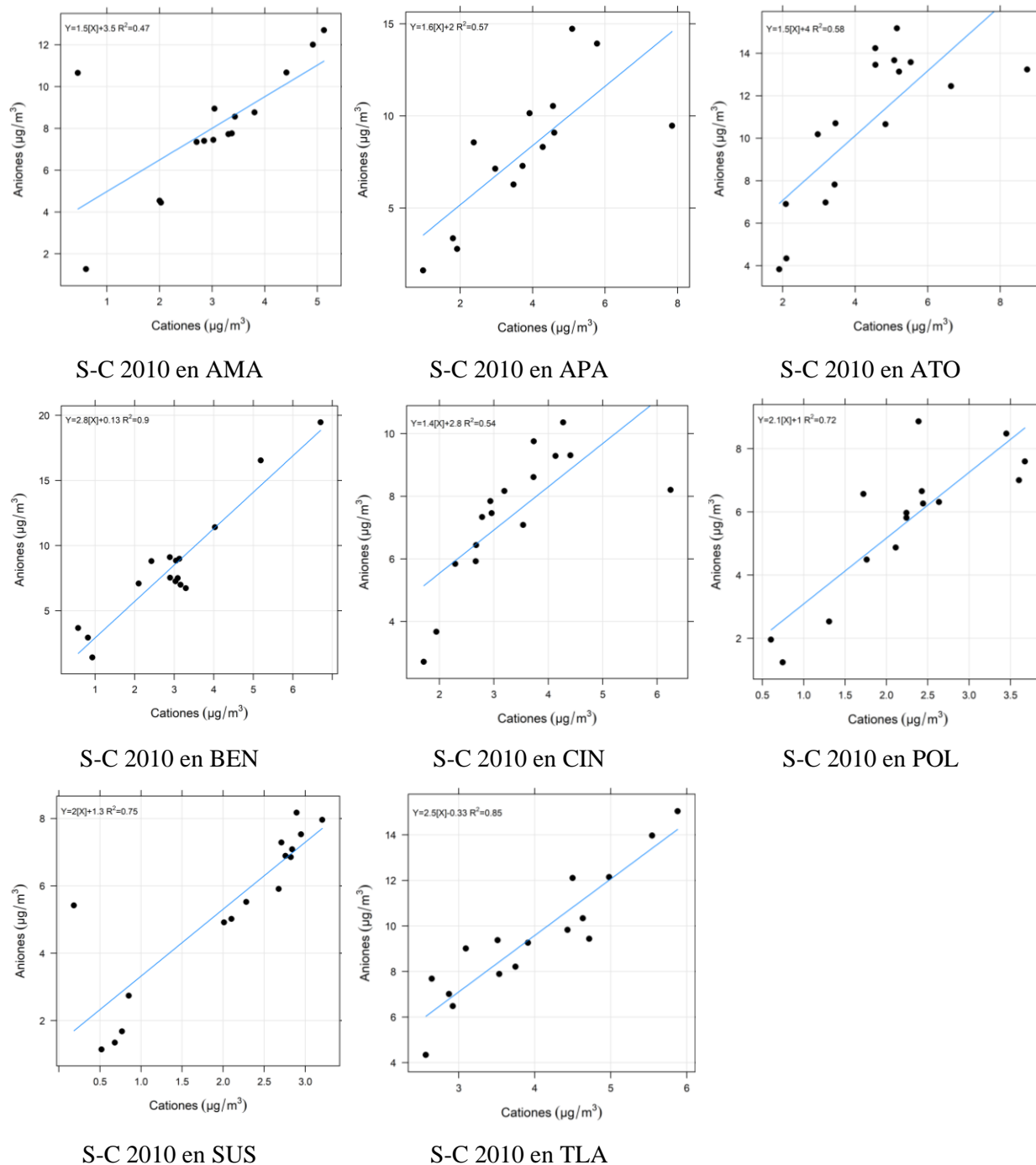
Elementos Traza y Sales

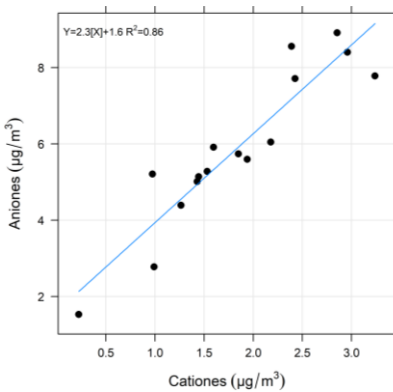
Los elementos traza representaron el 3.2 % de la contribución de la masa reconstruida de $PM_{2.5}$ y las sales solo una pequeña proporción de 0.9 %, el cual es un valor muy aproximado al reportado en sitios de Tula por Vega et al. (2021) (0.4 – 0.7 %). De los 23 elementos traza considerados para la reconstrucción de este grupo, los de mayor contribución promedio fueron Fe (29.2 %), Mg (24.8 %), Pb (21.4 %), Cr (16 %), Bi (12.9 %) y V (7.1 %). La proporción alta de estos elementos en el grupo de elementos traza puede asociarse con fuentes de emisión cuyos procesos involucran combustión, por ejemplo, el Cr y Cu son elementos comúnmente emitidos en el proceso de fabricación de metales (Liu et al., 2017), el V se relaciona con emisiones de la quema de combustibles fósiles (V junto con Ni) (Čargonja et al., 2019) o el Pb que se ha encontrado trazas en emisiones producidas en procesos de siderurgia, quema de carbón e incineración de residuos (Pb junto con Zn) (Kim et al., 2022; Zong et al., 2016).

Las cementeras en Tula desde 1996 tenían permitido utilizar en sus hornos “combustibles alternativos” como residuos de manejo especial y peligros (hospitalarios e industriales) (Vega et al., 2021). Esto se planteó como una estrategia para sustituir los combustibles fósiles, sin embargo, el control inadecuado de este tipo de quemas es contraproducente para el ambiente y la salud (Carrasco-Gallegos, 2017). Se ha demostrado que el uso de estos “combustibles alternativos” en hornos de cementeras aumentan la generación de dioxinas por las emisiones gaseosas, además se incrementan las emisiones de metales como Pb, Cr, Cd y de COVs (Arfala et al., 2018; Richards & Agranovski, 2017).

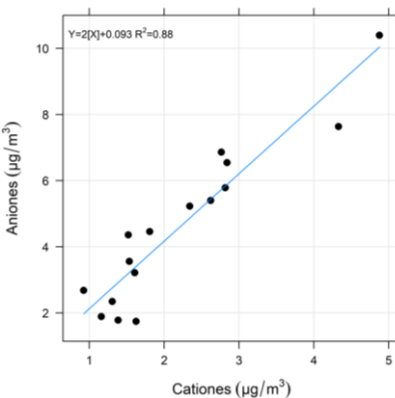
ANEXO 7. Correlación entre cationes y aniones de los sitios de muestreo (AMA, APA, ATO, BEN, CIN, POL, SUS y TLA) para las diferentes temporadas (S-C 2010, S-F 2010 y S-C 2011).

Figura A7-1. Gráficos de dispersión cationes y aniones de los sitios de muestreo para los periodos de muestreo.

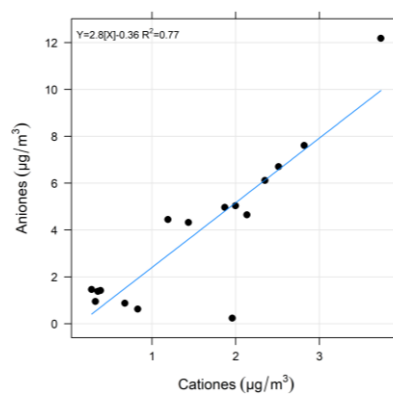




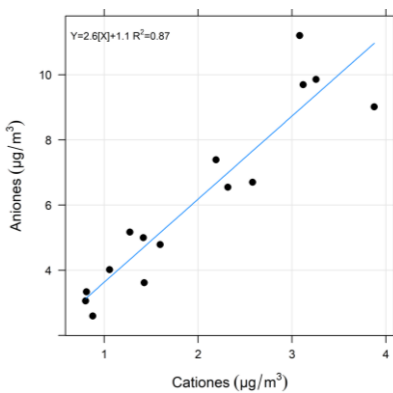
S-F 2010 en AMA



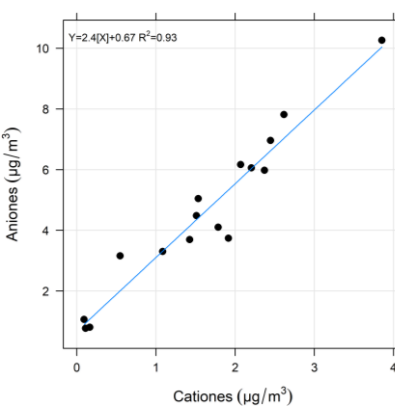
S-F 2010 en APA



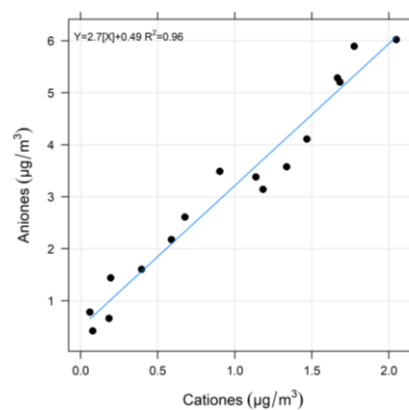
S-F 2010 en ATO



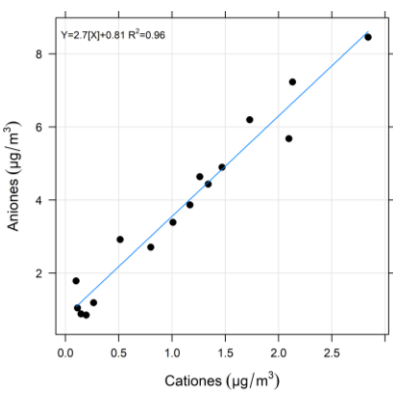
S-F 2010 en BEN



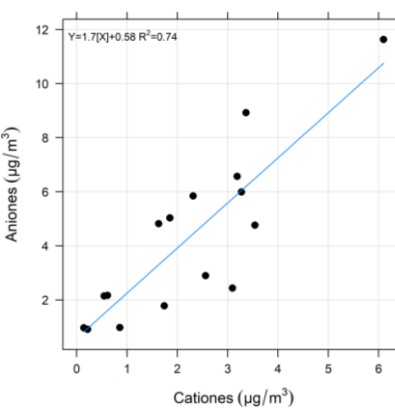
S-F 2010 en CIN



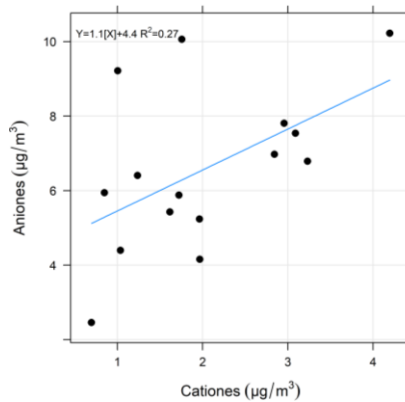
S-F 2010 en POL



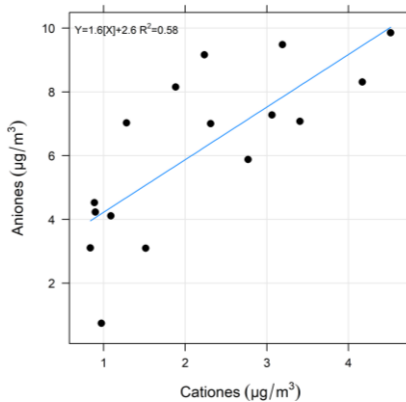
S-F 2010 en SUS



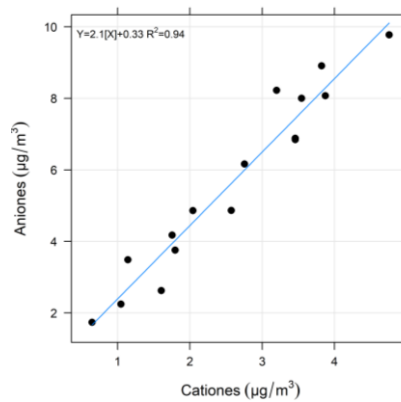
S-F 2010 en TLA



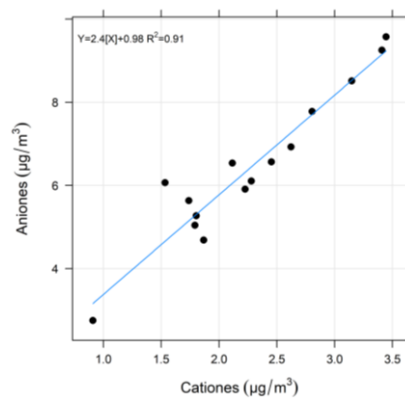
S-C 2011 en AMA



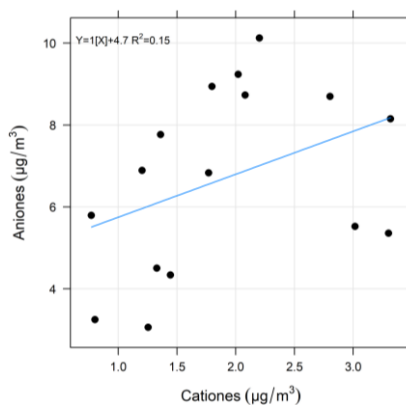
S-C 2011 en APA



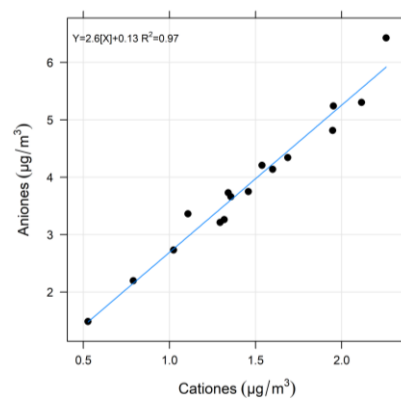
S-C 2011 en ATO



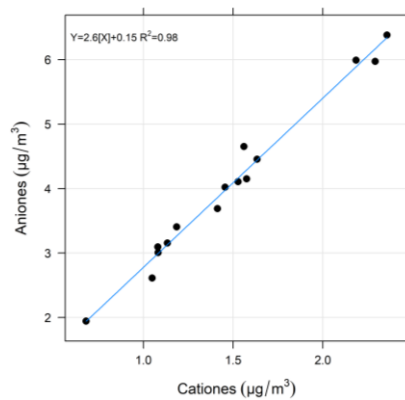
S-C 2011 en BEN



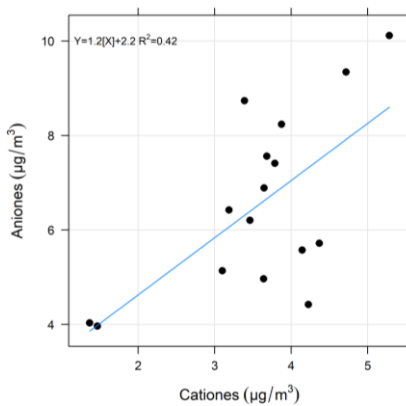
S-C 2011 en CIN



S-C 2011 en POL



S-C 2011 en SUS



S-C 2011 en TLA

ANEXO 8. Resumen de las corridas base con los Q óptimo ($Q_{\text{Robust}} \approx Q_{\text{True}}$).

Tabla A8-1. Resumen de los valores de ajuste Q generados por el modelo en el sitio APA.

APA: Número de corridas base (20); Valor semilla (81); Factores (6); Corrida Q_{robust} mínimo (19).				
# de corrida	Q(Robusto)	Q(Verdadero)	Convergencia	# Iteraciones
1	8414.76	29706.1	Sí	1074
2	7850.95	27782.8	Sí	1180
3	7812.51	29996.7	Sí	761
4	7494.18	28626	Sí	2901
5	7726.41	28287.6	Sí	1181
6	7374.61	27474.2	Sí	1337
7	7728.5	30258.8	Sí	3261
8	7926.56	30667.2	Sí	1273
9	7546.87	29789.5	Sí	1172
10	7663.38	27090.6	Sí	1856
11	8089.05	31024.6	Sí	581
12	7195.74	27575	Sí	2919
13	7636.46	27519.6	Sí	1619
14	7214.6	25042.1	Sí	1413
15	7665.83	27099.8	Sí	1350
16	7674.14	28265.1	Sí	1167
17	7651.47	28262.7	Sí	665
18	7571.85	26162.5	Sí	1399
19	7726.53	24889.6	Sí	684
20	7375.36	27468.4	Sí	1317

Tabla A8-2. Resumen de los valores de ajuste Q generados por el modelo en el sitio ATO.

ATO: Número de corridas base (20); Valor semilla (32); Factores (8); Corrida Q_{robust} mínimo (10).				
# de corrida	Q(Robusto)	Q(Verdadero)	Convergencia	# Iteraciones
1	7738.83	32898.7	Sí	2680
2	7069.56	24624.5	Sí	2112
3	6928.22	24106.8	Sí	1837
4	7050.24	24753.4	Sí	2083
5	7494.78	31250.9	Sí	1952
6	7030.27	23878.2	Sí	1498
7	7002.01	23213.6	Sí	2016
8	6901.17	23783	Sí	1828
9	7446.88	28003.3	Sí	1035
10	7238.98	22978.9	Sí	1551
11	7035.54	24942.5	Sí	1310
12	7911.47	25582.1	Sí	2563
13	7460.94	32202.8	Sí	2922
14	7055.22	23303.7	Sí	1596
15	7726.13	29524.1	Sí	1323
16	7086.92	23264.2	Sí	4745
17	7427.14	30247.9	Sí	2328
18	7400.23	30596.4	Sí	1905
19	7449.27	26244.6	Sí	4193
20	7387.5	25842.8	Sí	3820

Tabla A8-3. Resumen de los valores de ajuste Q generados por el modelo en el sitio POL.

POL: Número de corridas base (20); Valor semilla (62); Factores (6); Corrida Q_{robust} mínimo (18).				
# de corrida	Q(Robusto)	Q(Verdadero)	Convergencia	# Iteraciones
1	5069.88	11988	Sí	1927
2	4706.62	10220.8	Sí	1112
3	4716.93	10187.3	Sí	1184
4	5758.08	19684.7	Sí	1287
5	5026.63	12347.9	Sí	996
6	4484.73	9091.42	Sí	1299
7	4649.8	10342.4	Sí	1645
8	4892.34	10382	Sí	767
9	4771.29	10242	Sí	938
10	4724.18	9342.64	Sí	1939
11	4771.36	10239.6	Sí	1161
12	4677.53	10996.5	Sí	588
13	5507.77	19857.3	Sí	1232
14	4712.91	10319	Sí	1444
15	5001.2	12396	Sí	674
16	4633.86	10023.7	Sí	970
17	4816.98	10043.9	Sí	604
18	4484.44	9069.12	Sí	663
19	4586.22	10325.9	Sí	862
20	4515.19	9217.29	Sí	736

Tabla A8-4. Resumen de los valores de ajuste Q generados por el modelo en el sitio SUS.

SUS: Número de corridas base (20); Valor semilla (25); Factores (6); Corrida Q_{robust} mínimo (4).				
# de corrida	Q(Robusto)	Q(Verdadero)	Convergencia	# Iteraciones
1	3891.81	10250.2	Sí	832
2	3831.75	10171.4	Sí	1088
3	4077.63	11123.1	Sí	598
4	3685.83	5806.61	Sí	1121
5	3909.16	10175.3	Sí	1704
6	4039.04	10275.7	Sí	686
7	3995.11	10172	Sí	1625
8	3510.58	5917.3	Sí	1723
9	3790.03	9899.31	Sí	631
10	3853.1	10160.5	Sí	651
11	3915.68	10068.4	Sí	1023
12	3892.37	10086.6	Sí	833
13	3510.79	5917.61	Sí	2425
14	3702.91	6392.49	Sí	747
15	3678.6	6327.32	Sí	1185
16	3509.88	5925.05	Sí	1577
17	3510.98	5916.68	Sí	1704
18	3682.09	6341.63	Sí	1096
19	3824	6331.73	Sí	1471
20	4365.53	11575.6	Sí	740

Tabla A8-5. Resumen de los valores de ajuste Q generados por el modelo en el sitio TLA.

TLA: Número de corridas base (20); Valor semilla (76); Factores (7); Corrida Q_{robust} mínimo (8).				
# de corrida	Q(Robusto)	Q(Verdadero)	Convergencia	# Iteraciones
1	7040.63	18552.3	Sí	873
2	7533.52	24947.5	Sí	2583
3	7074.5	19646.8	Sí	1278
4	6825.77	20376.1	Sí	2807
5	6924.25	21268.7	Sí	1421
6	7305.08	19998.5	Sí	1191
7	7316.06	21754.9	Sí	1854
8	7051.5	18156.7	Sí	968
9	7113.71	20997.4	Sí	3398
10	7411.05	22691.8	Sí	1678
11	7155.46	18910.7	Sí	748
12	6942.42	22058	Sí	1386
13	6888.53	21400.7	Sí	1943
14	7074.3	19115.9	Sí	2148
15	7166.43	21211.8	Sí	2050
16	7223.02	22005.6	Sí	1080
17	7321.9	20791.2	Sí	852
18	7128.37	19199.1	Sí	1158
19	6884.11	20513.6	Sí	5000
20	7102.71	18763.8	Sí	1131

ANEXO 9. Gráficos de la prueba DISP en el EPA-PMF para los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA, así como, la temporada seca-fría.

Figura A9-1. Gráficos de la prueba DISP en el sitio APA.

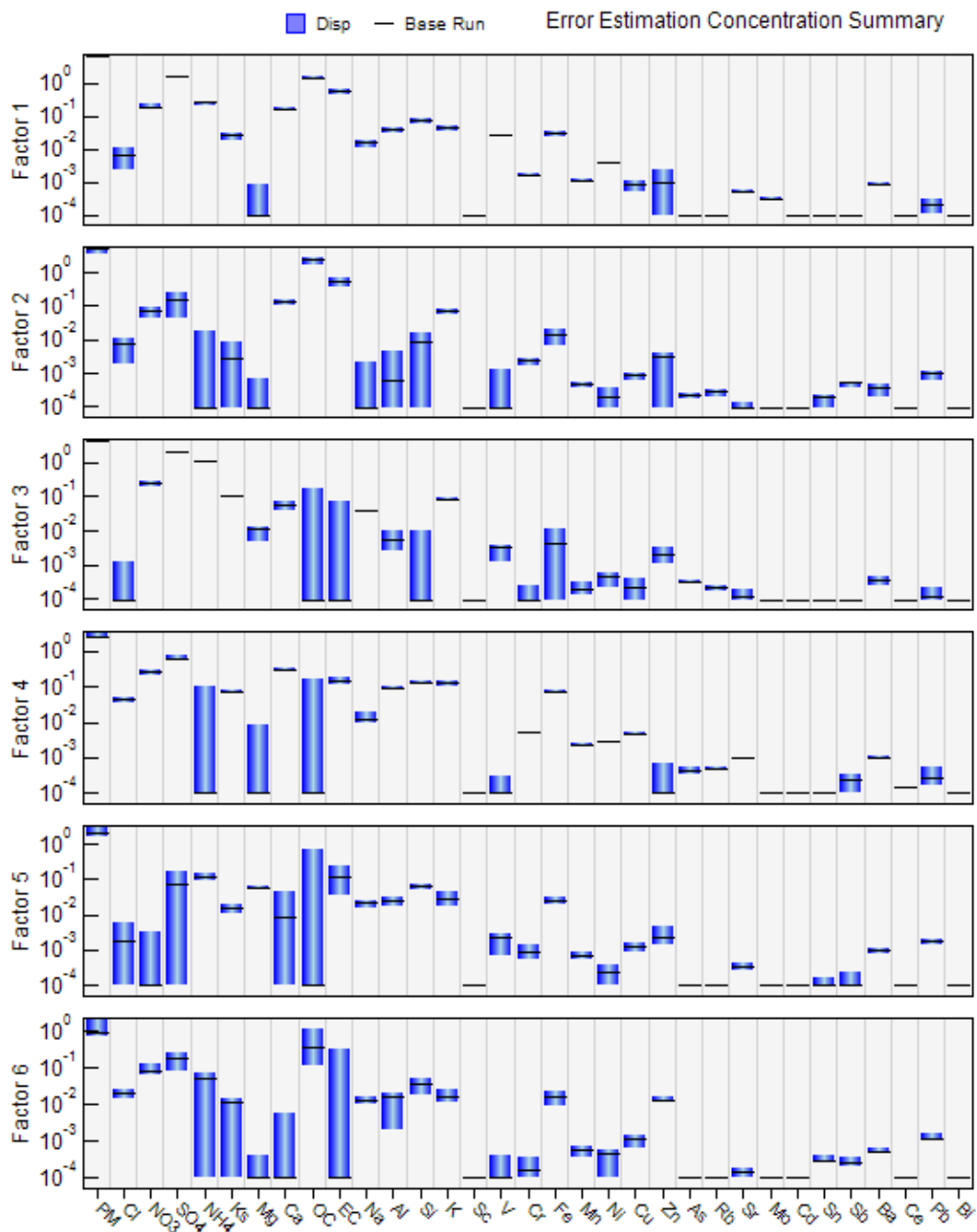


Figura A9-2. Gráficos de la prueba DISP en el sitio ATO.

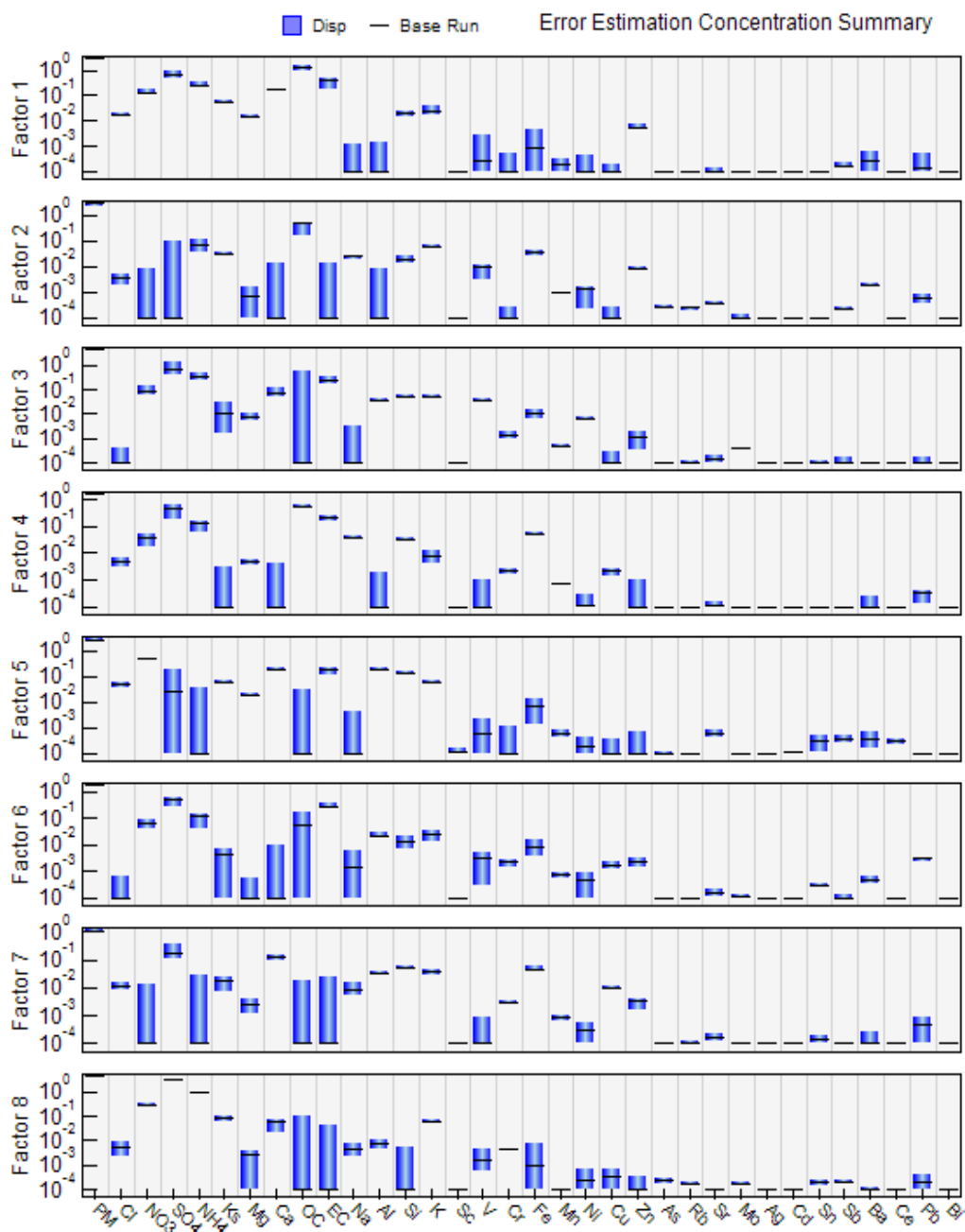


Figura A9-3. Gráficos de la prueba DISP en el sitio POL.

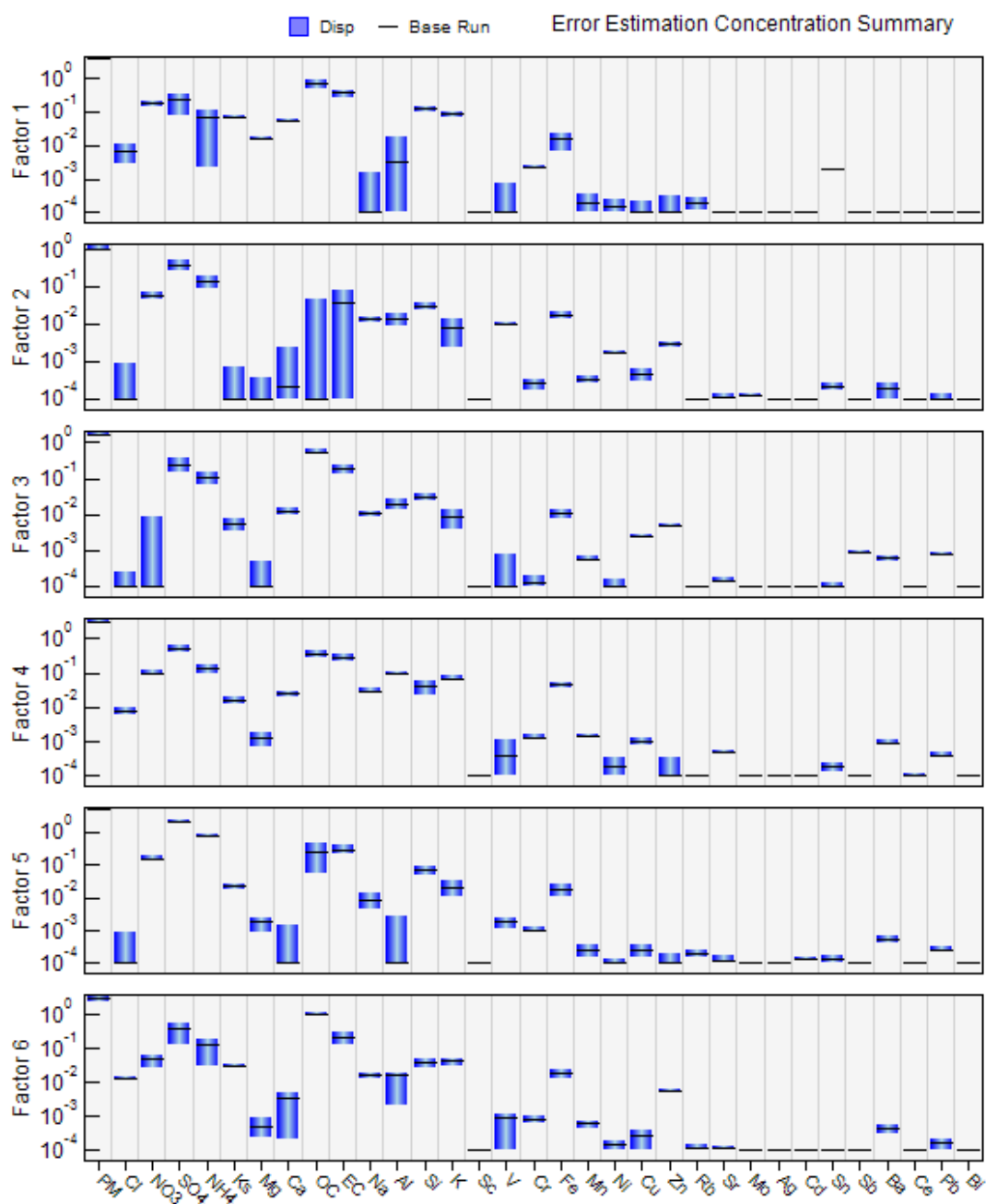


Figura A9-4. Gráficos de la prueba DISP en el sitio SUS.

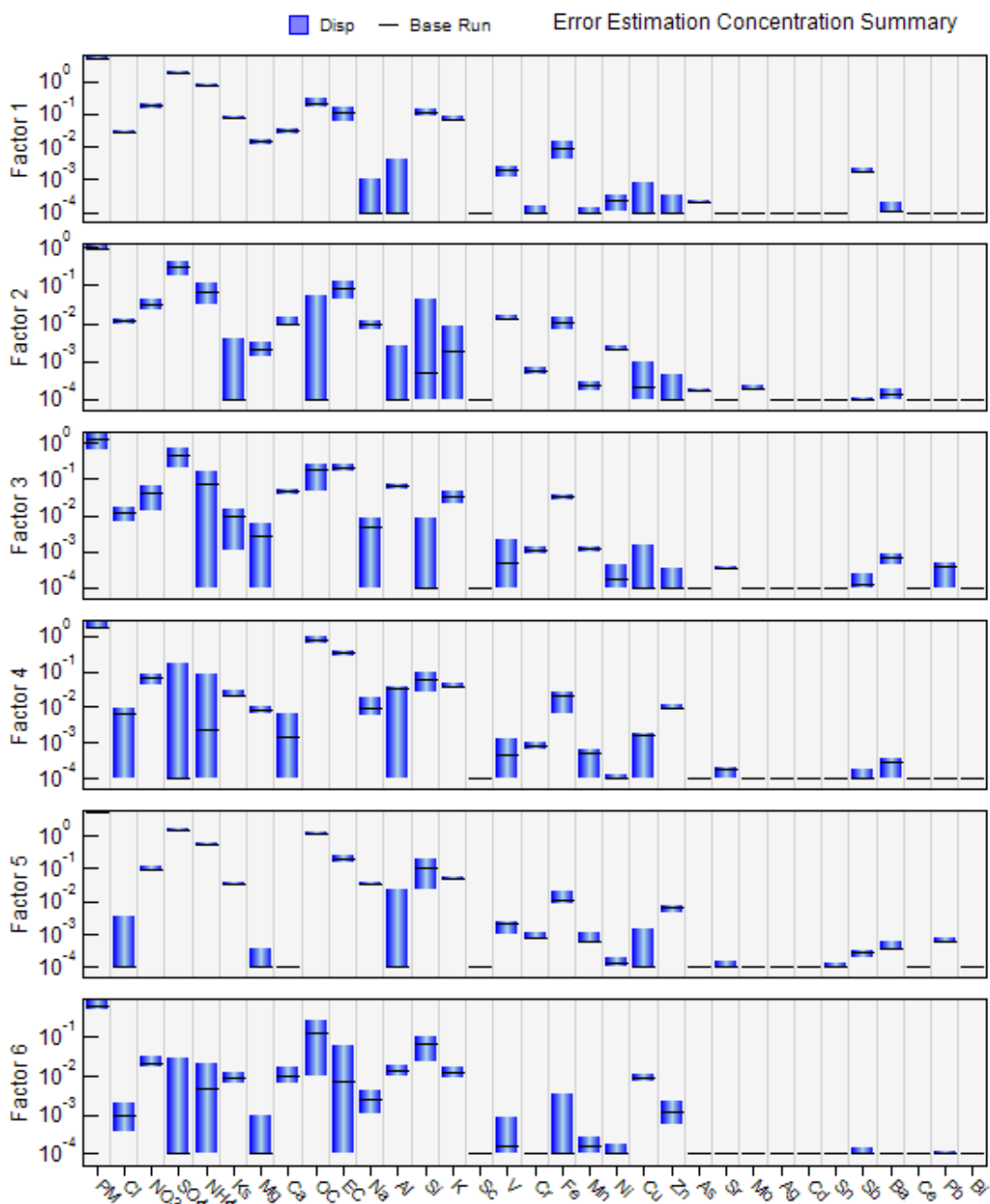


Figura A9-5. Gráficos de la prueba DISP en el sitio TLA.

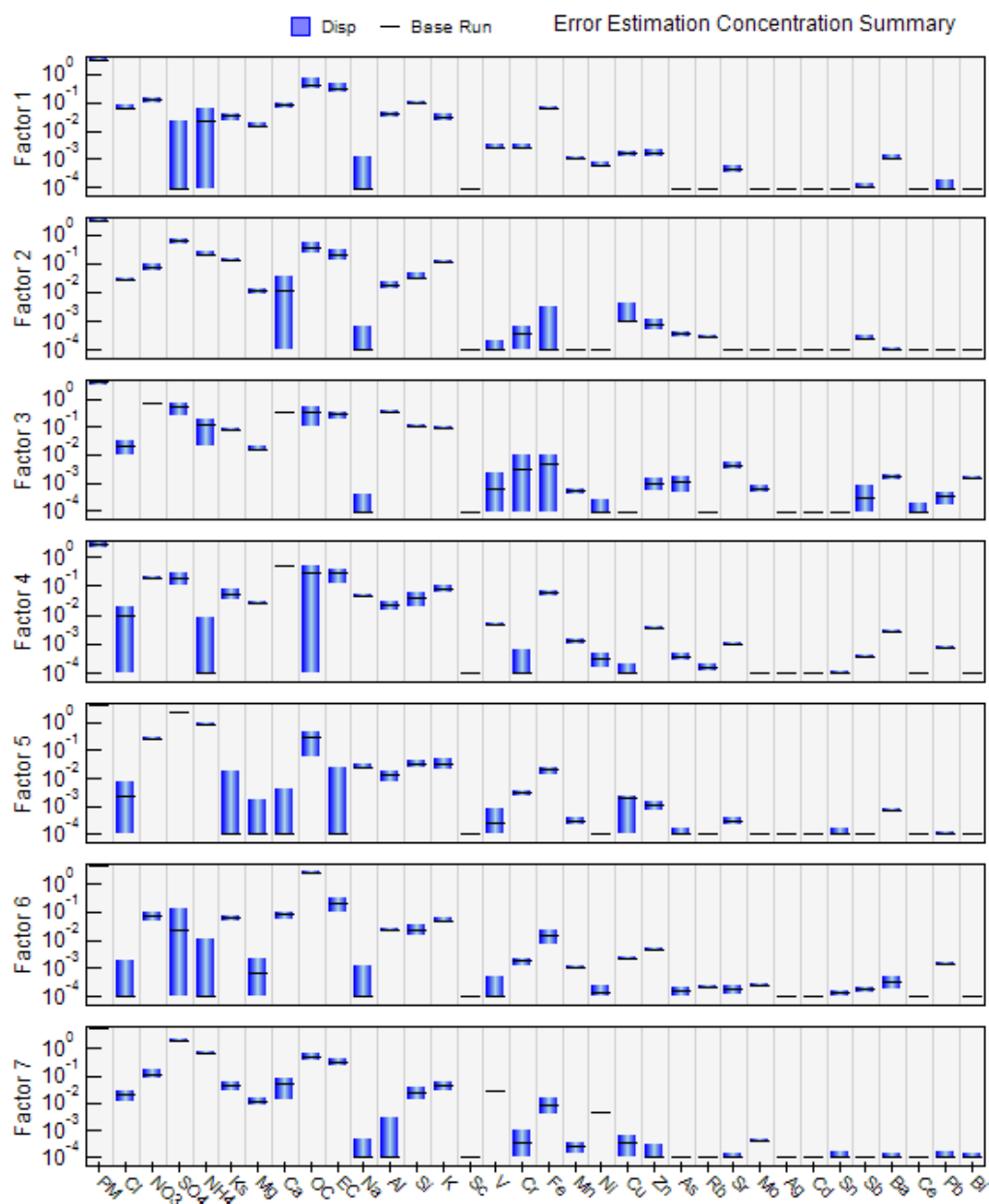
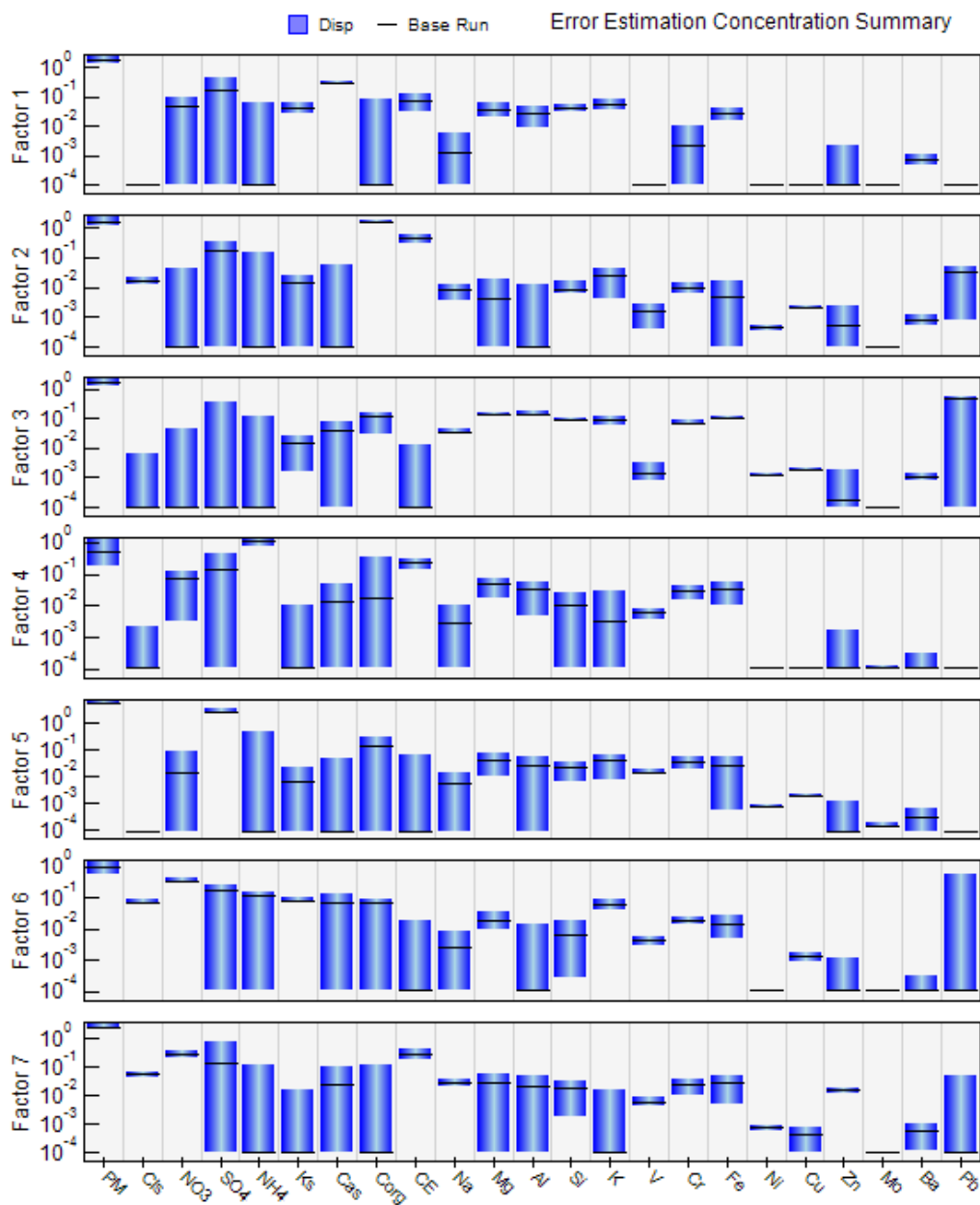


Figura A9-6. Gráficos de la prueba DISP para la Temporada seca-fría



ANEXO 10. Resultados del coeficiente de determinación (r^2) obtenidos del EPA-PMF entre los valores de las especies químicas medidas y lo modelado en los sitios APA, ATO, POL, SUS y TLA, así como, la temporada seca-fría.

Tabla A10-1. Coeficiente de determinación (r^2) obtenidos del EPA-PMF entre las especies químicas medidas y lo modelado.

Especies químicas	APA	ATO	POL	SUS	TLA	T. seca-fría
PM _{2.5}	0.83	0.74	0.70	0.68	0.70	0.75
Cl ⁻	0.26	0.35	0.10	0.16	0.36	0.45
NO ₃ ⁻	0.19	0.43	0.43	0.17	0.79	0.78
SO ₄ ²⁻	0.88	0.94	0.91	0.90	0.90	0.99
NH ₄ ⁺	0.82	0.81	0.87	0.74	0.86	0.59
K ⁺	0.67	0.80	0.67	0.75	0.88	0.86
Ca ²⁺	0.76	0.69	0.48	0.46	0.79	0.99
OC	0.86	0.68	0.68	0.83	0.77	0.93
EC	0.43	0.52	0.28	0.48	0.50	0.44
Na	0.13	0.37	0.25	0.35	0.27	0.60
Mg	0.19	0.64	0.60	0.50	0.54	0.54
Al	0.31	0.14	0.26	0.69	0.10	0.84
Si	0.40	0.53	0.67	0.43	0.59	0.66
K	0.30	0.45	0.58	0.48	0.64	0.76
Sc	0.10	0.10	0.21	0.05	0.08	-
V	0.77	0.75	0.57	0.42	0.85	0.25
Cr	0.29	0.03	0.10	0.35	0.11	0.01
Fe	0.37	0.41	0.41	0.69	0.24	0.63
Mn	0.10	0.13	0.62	0.27	0.68	0.03
Ni	0.59	0.70	0.52	0.76	0.26	-
Cu	0.10	0.10	0.10	0.59	0.36	0.10
Zn	0.57	0.38	0.78	0.47	0.30	0.38
As	0.15	0.29	-	0.10	0.10	-
Rb	0.10	0.37	0.10	-	0.54	-
Sr	0.14	0.10	0.13	0.01	0.10	-
Mo	0.40	0.20	0.32	0.42	0.10	0.16
Ag	-	0.04	0.03	0.10	0.10	-
Cd	0.10	0.10	0.13	0.06	0.25	-
Sn	0.33	0.49	0.10	0.49	0.10	-
Sb	0.31	0.10	0.82	0.10	0.41	-
Ba	0.11	0.10	0.42	0.10	0.23	0.21
Ce	0.10	0.10	0.26	0.13	0.18	-
Pb	0.77	0.77	0.58	0.20	0.38	0.40
Bi	0.10	0.10	0.41	0.01	0.68	-