CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

POSGRADO

Estudio del contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos y metales en partículas atmosféricas de diferentes diámetros aerodinámicos de La Comarca Lagunera, México.

Tesis que como requisito para obtener el grado de Doctor en Ciencia y Tecnología Ambiental presenta:

M. en C. Román Alberto Pérez Balán

Director de tesis: Dr. Eduardo Herrera Peraza

Co-Director de tesis: Dr. Gonzalo García Vargas

Chihuahua, Chih. México 2013

A Renata y Raquel

AGRADECIMIENTOS

*Al **Dr. Eduardo Herrera** por su asesoría, por haberme invitado a formar parte de este trabajo, y sobre de todo por su apoyo humano y científico incondicional.*

*Al **Dr. Gonzalo García** por su asesoría y paciencia.*

*A los doctores **Andrea de Vizcaya**, **Guillermo González, Luz Leal, Virginia Nevarez, María Elena Montero Cabrera, Alfredo Campos y Erasmo Orrantia** por aceptar ser sinodales y por las recomendaciones pertinentes en el desarrollo de este trabajo.*

Del CIMAV

*Al personal del grupo de trabajo de calidad del aire al **MenC. Elias Ramirez, Ing. Jorge castillo** y **Dr. Alfredo Campos** por su apoyo en el entrenamiento del uso de los muestreadores de aire ambiente*

*Al personal del laboratorio de análisis químicos, a **Silvia Miranda** por su asistencia y asesoría en la determinación de metales y también para **Alma Rubio** y **Miriam.***

*A **Alejandro Benavides** por su apoyo y asesoría en la preparación y extracción de muestras para la determinación de metales*

*Al personal del taller de torno, en especial a **Miguel Pérez Cortes** que hizo un gran trabajo con la reingeniería que aplicamos con los impactadores en cascada*

*A **María de los Angeles Mendoza Ortega** por su apoyo en la recuperación de material bibliográfico.*

*Al **ing. Ivan Templeton** por su apoyo con las computadoras, material computacional y por si apoyo en general.*

*A **Wilbert Antunez, Raul Ochoa** y de nuevo a **Balter Trujillo** por su apoyo en la obtención de imágenes con los microscopios SEM y TEM.*

*A mis compañeros y amigos de la generación en el posgrado: a los esposos **Aquino-Cortes**, **Chabeli, Balter Trujillo, José Ángel Brito, Carmen Julia, Laura Gamboa, Laura Ortega, Luis Miguel, Luisa Quiñones** y especialmente* a ***Manuel David Delgado Vigil*** *con quien compartí el piso en la bella ciudad de Chihuahua*

DEL CINVESTAV:

*Un agradecimiento muy especial a la **Dra. Andrea de Viscaya** por su apoyo y asesoría.*

De la UAM-Azcapotzalco

*A la Dra. **Violeta Mugica** por confianza y apoyo con la infraestructura del laboratorio Química Aplicada, a su resguardo, de la división de Ciencias Básicas e Ingenierías. Y también a las personas que ahí laboraban en especial a **Brenda Valle** por su apoyo con las extracciones orgánicas de PAH y a **Masiel Salinas**.*

Del IPN-CIIEMAD

*a **la Dra. María Eugenia Gutiérrez** del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios Sobre Medio Ambiente y Desarrollo del Instituto Politécnico Nacional por su apoyo y asesoría para la determinación extracción de PAH y determinación de Metales.*

PERSONALES:

*A **Raquel Goytia Acevedo** por su amor, amistad, cariño, paciencia y apoyo incondicional.*

*A **Nidia Balan** y **Eliza Can** por su don de mando*

ÍNDICE

Pagina

Índice

Resumen vii

Abstract viii

Introducción ix

1.-Marco teórico 1

1.1.-Partículas atmosféricas (PA) 1

1.1.1-Tamaño de partícula 2

1.1.2.-Distribucion de tamaño por numero y/o masa 7

1.1.3.- Composición química de las partículas atmosféricas (PA). 9

1.1.4.-Morfología de las PA 14

1.2.- El Aparato Respiratorio y PA 17

1.2.1.-Deposición de partículas atmosféricas en el tracto respiratorio 19

1.3.-Toxicidad de las partículas atmosféricas 22

1.3.1.-Características de los PAH como contaminantes atmosféricos 25

1.3.2.-Fuentes de contaminación por PAH 29

1.3.3.-Características toxicológicas de los PAH 31

1.3.4.-Biotransformación de los PAH 33

1.4.-Metales en partículas atmosféricas 33

1.4.1. Plomo 35

1.4.2. Arsénico (metaloide) 37

1.4.3. Cadmio 37

2.-ÁREA DE ESTUDIO 38

3.-OBJETIVOS 40

3.1.-OBJETIVO GENERAL 40

3.2.-OBJETIVOS PARTICULARES 40

4.-METODOS 41

4.1.-Estrategia experimental 41

4.2.-muestreo y gravimetría de las PA 42

4.3.- Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) 46

4.3.1.-Gravimetria 46

4.3.2.- Extracción orgánica de las PA 47

4.3.3.- Análisis de PAH por CG-MS 48
4.4.- Determinación de metales [método IO-3.2, EPA 1999b]..... 51
4.4.1.-Extraccion acida de metales..... 51
4.4.2.-Analisis de metales mediante ICP-OES..... 52
5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 55
5.1.-Distribución de la concentración de PA 55
5.2.- Determinación de PAH 71
5.2.1.- Distribución de PAH por tamaño de partícula 77
5.3.-Determinacion de la distribución de metales asociados a PA 80
6.-CONCLUSIONES 83
7.-REFERENCIAS..... 85

Resumen

La contaminación atmosférica por partículas se ha delimitado como un punto crítico de salud ambiental en las principales ciudades industrializadas de todo el mundo ya que existen extensas evidencias epidemiológicas que asocian el incremento en los niveles de partículas inhalables del aire (menores o iguales a 10 µm de diámetro aerodinámico) con un aumento en la mortalidad y morbilidad. La zona conurbana de la comarca lagunera, a lo largo de los últimos lustros, ha experimentado una fluctuación en su demografía y su actividad económica con el desarrollo de un número importante de actividades industriales comerciales y de servicios que aunado a las condiciones fisiográficas del lugar y las condiciones ambientales actuales, ocasionan una paulatina degradación de la calidad del aire.

La presente investigación pretende además de describir la calidad del aire de la zona metropolitana de la comarca lagunera (ZML) afectada por partículas atmosféricas, evidenciar si la composición de estas puede asociarse con su tamaño, generando información necesaria para la toma de decisiones en gestión de calidad del aire.

En este contexto, se planteó identificar y cuantificar la presencia de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en seis fracciones de tamaños de partículas atmosféricas de la comarca lagunera (desde 10 hasta menores de 0.49 µm de diámetro aerodinámico) mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. También se realizó la cuantificación de metales por ICP-OES y la determinación de la distribución de estos analitos de interés en los diferentes tamaños de partículas capturados.

El muestreo se realizó en la época seca caliente (marzo - mayo) del año 2007 y se emplearon dos equipos de alto volumen con impactores de cascada que se colocaron en zonas centro-comerciales con una frecuencia de operación de 24 horas cada 3 días.

Los principales resultados sugieren que existe una afectación significativa a la calidad del aire de la comarca lagunera por partículas atmosféricas de tamaño fino.

Abstract

The air pollution generated by particulate matter has been defined as a critical environmental health at major industrial cities in the world, because there are extensive epidemiological evidence associating increased levels of inhalable particles on the air (less than or equal to 10 microns in aerodynamic diameter) with an increased mortality and morbidity. The urban zone in Laguna Region, some years ago, has experienced a fluctuation in their demographic and economic activity with the development of a number of commercial and industrial activities services that added to physiographic conditions of the site and current environmental conditions cause a gradual degradation of air quality.

This research also describe the air quality in the metropolitan area of the Laguna Region (ZML) affected by atmospheric particles or particulate matter (PM), furthermore determinate if the composition of PM may be associated with its size, generating information necessary for decision-making in management air quality.

In this context, the aims for this study was identify and quantify presence of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons within six fractions of particle sizes of the Comarca Lagunera atmosphere (10 to less than 0.49 microns in aerodynamic diameter) by gas chromatography coupled to mass spectrometry . Also, metals quantification was performed by ICP-OES and size distribution of these analyte of interest was determinate in the captured particle sizes.

Sampling was performed in the hot dry season (March-May) of 2007 and used two high volume cascade impactors equipment which were placed in urban areas with a frequency operation of 24 hours every three days.

The main results suggest a significant affectation to the air quality of the Comarca Lagunera by atmospheric particles of fine size.

Introducción

El incremento en la cantidad de gases y partículas potencialmente nocivas emitidas a la atmósfera impacta a la salud humana y el ambiente. El efecto depende de factores tales como los niveles de contaminación de exposición a la población, la duración de la exposición, la toxicidad potencial de los contaminantes y la susceptibilidad de los individuos. Los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud humana pueden ser reversibles como la irritación de ojos y de vías respiratorias u ocasionar complicaciones severas de salud como la exacerbación de las enfermedades respiratorias crónicas como asma, produciendo debilitamiento en niños y ancianos que la padecen o bien los efectos pueden ser muy severos y fatales como el cáncer.

Las partículas atmosféricas tienen diferentes características que pueden ser responsables de efectos específicos a la salud de los humanos. Aunque todas las regulaciones de calidad del aire están dadas solo por la masa de las partículas, existen parámetros adicionales tales como la forma, tamaño y la composición química que también pueden estar involucrados.

Se han reportado estudios que describen que cuando el tamaño de partícula disminuye la mutagenicidad ocasionada por estos aumenta, siendo los compuestos orgánicos como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) y nitro derivados de PAH los principales responsables de estos efectos. Los PAH están asociados al contenido de partículas de hollín provenientes de la quema de combustible fósil. Al parecer las características de las partículas de hollín tales como el área superficial, composición química y tamaño pequeño (fino), tienen un papel activo en la toxicidad que ocasionan las partículas finas, también se podría considerar que la forma de la partícula está involucrada.

Las partículas finas están suspendidas en el aire y estas interactúan dependiendo de su tamaño, forma (morfología) y composición con diferentes contaminantes, estas interacciones son poco entendidas aun y están involucradas en las interacciones partícula-partícula. La importancia de la morfología en la toxicidad de las partículas atmosféricas apenas se está empezando a reconocer debido a que las partículas no esféricas tienen diferentes propiedades aerodinámicas y área superficial. Estas propiedades determinan el tipo y tamaño de partícula que puede alcanzar la zona alveolar del aparato respiratorio, además los agregados de partículas tienen gran área superficial y por consiguiente una mayor interacción. En algunos casos se ha detectado que los agregados de partículas finas no esféricas tienen de

6 a 26 veces más área superficial que la estimada mediante su diámetro aerodinámico [Xiong y Friedlander, 2001].

En el contexto general de la contaminación atmosférica tanto en el ámbito nacional como en el internacional se mantiene el particular propósito de monitorear y analizar la composición química de las partículas inhalables y respirables de la atmósfera en zonas con distintos grados de urbanización y relacionar esta información con problemas de salud.

La zona conurbada de la comarca lagunera integrada por las ciudades de Gómez Palacio, Torreón y Lerdo con una población de más de 800,000 habitantes y una fuerte actividad económica basada en su industrialización y movimiento comercial la hace una de las zonas metropolitanas más importantes del país, lo cual como cualquier ciudad industrializada puede presentar una degradación paulatina de la calidad del aire debida a su fluctuación de crecimiento demográfico y económico.

Esta situación muestra la creciente necesidad de contribuir con información que apoye con la descripción de las condiciones actuales de la calidad del aire afectada por partículas en diferentes sitios urbanos de la zona conurbana de la comarca lagunera. La información necesaria consiste en detallar, la composición de las partículas atmosféricas, la magnitud de la fuente, la morfología y su posible relación con efectos a la salud humana y ambiental.

Un desafío importante a nivel mundial es el entendimiento de la morfología, estructura interna y composición química individual de las partículas respirables de diferentes tamaños, en este sentido, el presente trabajo pretende caracterizar la distribución del contenido de 16 hidrocarburos policíclicos aromáticos señalados como más importantes por sus conocidas propiedades mutagénicas y carcinogénicas, además del contenido de metales en seis diferentes tamaños de partículas atmosféricas respirables desde 10 hasta menores de 0.49 µm, en diferentes ambientes urbanos de la comarca lagunera con la ayuda de muestreadores de aire de alto volumen con impactores de cascada.

1.-Marco teórico

1.1.-Partículas atmosféricas (PA)

El aire atmosférico puro está compuesto de oxígeno (21%) y nitrógeno (78%) y otros gases menos comunes, de los cuales el argón es el más abundante. La concentración de dióxido de carbono (CO_2) (0,03%) es menor que la del argón (0,93%). El vapor de agua también está presente, hasta 4% por volumen. Las plantas generan oxígeno como un subproducto de la fotosíntesis y la atmósfera actual de la Tierra se describe como oxidante, en comparación con la atmósfera reductora rica en hidrógeno que existía antes de que comenzara la vida. El aumento de oxígeno ha hecho que muchos organismos vivos desarrollen defensas antioxidantes.

Los gases que contiene la atmósfera, en concentraciones mayores que las normales, son venenosos para los seres humanos, animales y dañinos para las plantas. Estos incluyen el O_3, el SO_2, el NO_2, el CO y una amplia gama de COV (compuestos orgánicos volátiles). Algunos de estos COV son carcinógenos, como el benceno y el butadieno. Todos estos gases potencialmente tóxicos se denominan contaminantes del aire.

Además de los gases, la atmósfera contiene una gran variedad de partículas, sólidas y líquidas, cuyo tamaño varía desde unos cuantos nanómetros hasta 0.5 milímetros. Las partículas pequeñas (< 2.5 µm) permanecen en el aire por periodos largos y forman un aerosol moderadamente estable. Las partículas más grandes, debido a su peso, sedimentan a mayor velocidad, permaneciendo poco tiempo en la atmósfera.

La presencia de partículas en la atmósfera es la característica más obvia de contaminación del aire, la luz se dispersa al chocar con las partículas presentes ocasionando a la atmósfera un aspecto de niebla. La dispersión de la luz tiene efectos directos en el clima al alterarse la cantidad de radiación solar que alcanza la superficie de la tierra.

Partículas atmosféricas (PA) es una connotación genérica para describir pedazos microscópicos de materia sólida o liquida suspendida en el aire y que miden entre 0.005 y 100 µm. Las partículas suspendidas o material particulado atmosférico (PM) son un mezcla compleja de partículas de diferentes tamaños, conformadas por una amplia gama de sustancias químicas y propiedades físicas muy diversas. Las PM constituyen un sistema único en complejidad de multifases (gas, líquido y/o sólido), heterodisperso o polidisperso en donde

la distribución de tamaño es la característica más importante para determinar sus propiedades que podrían estar asociados a su composición química, morfología, parámetros ópticos y eléctricos, deposición y tiempo de vida media en la atmósfera.

1.1.1-Tamaño de partícula

El tamaño es probablemente el parámetro fundamental que describe las partículas de aerosol. Para responder a la definición de un aerosol, las partículas deben estar suspendidas en un gas, esto implica que las partículas son lo suficientemente pequeñas para estar suspendidas por un período de tiempo apreciable. Convencionalmente, el límite de tamaño superior se considera cerca de 100 µm, estas partículas tienen una velocidad de sedimentación de 0.25 m/s y experimentan una fuerza de arrastre que se desvía considerablemente de la ley de Stokes. El límite de tamaño menor, asignado también de manera arbitraria, es de unos cuantos nm, muy cercano a los tamaños moleculares. En este enorme intervalo de límites de tamaño que abarca hasta cuatro órdenes de magnitud, existen aerosoles con propiedades y comportamiento muy diferentes [Baron y Willeke 2001].

Un término de uso común en la ciencia y la tecnología del aerosol es el diámetro equivalente. Este se refiere a un diámetro que es un índice cuantificable del tamaño de una partícula. Cuando se describe el tamaño de una partícula, la medición por lo general corresponde a una propiedad física específica como se ve en la Figura 1.1 según las propiedades físicas o el comportamiento de la partícula pueden existir diferentes tipos de diámetros equivalentes.

Para una partícula esférica de densidad uno, el tamaño puede ser simplemente caracterizado por el diámetro geométrico. Para las partículas de forma arbitraria se les puede determinar un diámetro equivalente empleando la densidad de la misma. Así el diámetro aerodinámico (D_a) de partículas no esféricas se define como el diámetro que tendría si la partícula atmosférica fuera esférica con densidad estándar de 1000 kg/m^3 ó de 1 g/cm^3 y con la misma velocidad de sedimentación. El diámetro aerodinámico es muy útil para trabajar con partículas en el rango de tamaño inercial (es decir, los de más de 0.5 µm). Para las partículas menores de 0.5 µm es mejor considerar otros diámetros equivalentes en los que se involucran propiedades como la difusión browniana (diámetro difusivo o de difusión), misma densidad y velocidad de sedimentación en partículas esféricas (diámetro de Stokes), interacción con la luz (diámetro óptico) [Baron, 2001].

Lo anterior puede simplificar el estudio del tamaño de las partículas atmosféricas, debido a que no siempre son esféricas y se usa para comparar partículas de diferentes formas, tamaños y densidades, además de predecir su comportamiento aerodinámico (transporte), colección y patrón de deposición en el tracto respiratorio humano.

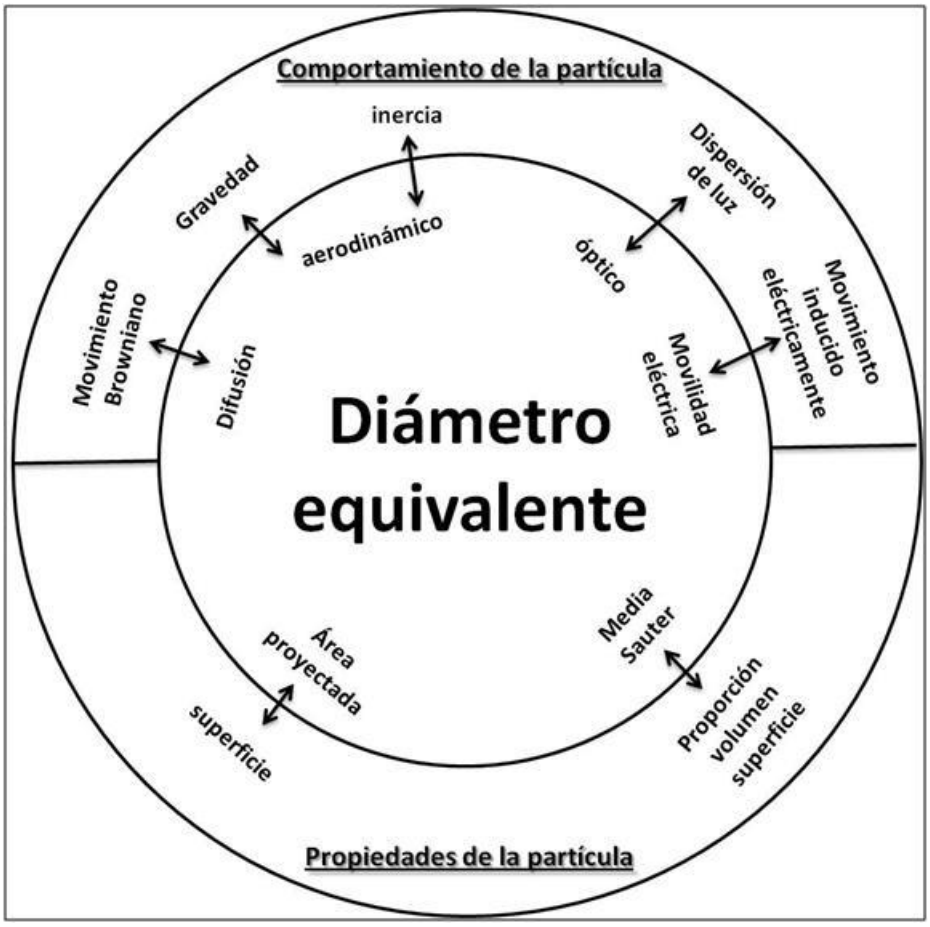


Figura 1.1.- Según sus propiedades o comportamiento el tamaño de las partículas se puede describir por diferentes diámetros equivalentes.

En el intervalo de tamaño de partículas atmosféricas generalmente se identifican hasta 4 diferentes rangos de tamaños de partícula denominados "modas" (figura 1.2), que están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación de las partículas: nucleación, moda Aitken, acumulación y moda gruesa [Warneck, 1988; EPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1998].

En general, la granulometría (tamaño de partícula) y la composición química de las partículas suelen ser características del foco emisor. La denominación de las partículas incluidas en determinados rangos granulométricos varía en función del ámbito de estudio, ya sea en ciencias atmosféricas o en epidemiología y calidad del aire. Así, se denomina "partículas finas" en ciencias atmosféricas a aquellas partículas de diámetro <1µm, mientras que en

epidemiología esta definición abarca hasta las partículas de diámetro <2.5 µm. Consecuentemente, en estudios epidemiológicos se hace referencia a partículas gruesas a partir de 2.5 µm de diámetro, mientras que en ciencias de la atmósfera se consideran gruesas las partículas de diámetro >1 µm[1].

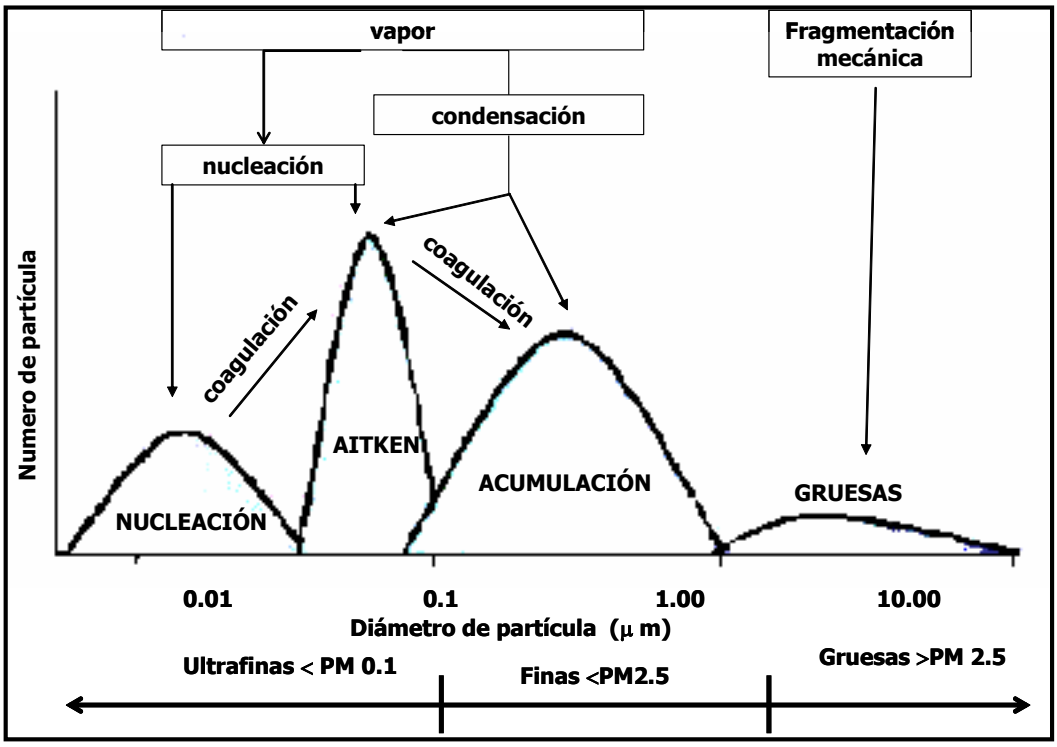


Figura 1.2. Distribución del número de partículas en función del diámetro, indicando la fuente o posible origen [modificado de EPA, 1996].

El término "partículas ultrafinas" se utiliza en epidemiología para denominar partículas <0.1 µm, que por tanto incluyen la moda de nucleación y la mayor parte de la moda Aitken. En algunas ocasiones este término se refiere únicamente a la moda de nucleación y en un sentido de clasificación muy estricto a las denominadas nanopartículas.

Moda de nucleación (<0.02 µm): la mayor concentración en número de partícula se encuentra entre 5-15 nm. Los únicos precursores gaseosos con capacidad para formar partículas por nucleación homogénea en aire ambiente son H_2SO_4 y NH_3. La vida media de estas partículas

[1] En términos de calidad del aire se definen también cuatro parámetros fundamentales atendiendo al tamaño de corte de los sistemas de captación: PST, PM_{10}, $PM_{2.5}$ y PM_1. Mientras que el término PST se refiere a Partículas en Suspensión Totales, PM_{10} se define como la masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %. Similar definición aplica a cabezales de corte de 2.5 y 1 µm para $PM_{2.5}$ y PM_1 respectivamente.

en la atmósfera es del orden de horas ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan de tamaño por condensación. En áreas de fondo se han observado incrementos de diámetro en la moda de nucleación de hasta varios nm/hora [Kulmala *et al*, 2001]. La teoría clásica de la nucleación define que ésta depende de la concentración del gas precursor, la humedad relativa y la temperatura. Concretamente, la nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa [Eastern y Peter, 1994].

Hay cuatro fuentes principales de equilibrios a baja presión de vapor que pueden producir núcleos de partículas atmosféricas: Metales pesados (vaporización durante la combustión), carbono elemental (pocas moléculas de carbono generadas también por la combustión), carbono orgánico y finalmente sulfatos y nitratos. Las partículas que se encuentran en este rango de nucleación pueden crecer mediante coagulación, es decir condensación de gas o vapor en la superficie de los núcleos existentes. La coagulación es la forma más eficiente de formación de partículas gruesas y finalmente la condensación es la que dicta un área superficial mayor. Durante episodios de contaminación por la actividad del tráfico vehicular se detecta con frecuencia la presencia de partículas de esta moda, aunque actualmente se desconoce si son emitidas directamente (origen primario) por los vehículos, por ejemplo carbono elemental en motores diesel o si se forman al entrar en contacto los gases de combustión con el aire ambiente (origen secundario)[2].

Moda Aitken (0.02-0.1 µm): estas partículas pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario (a partir de partículas de la moda de nucleación). Existe incertidumbre acerca de la composición química de estas partículas, aunque es muy probable que las de origen secundario se formen por procesos de coagulación a partir de la moda de nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida con compuestos inorgánicos. La influencia de las emisiones antropogénicas en las partículas de la moda Aitken no está bien definida actualmente. La partícula característica de esta moda son las constituidas por agregados de carbono (*soot*) originadas en procesos de combustión (principalmente motores diesel). Estas partículas de carbono suelen presentar diámetros de partícula de

[2] La presencia de todas las especies químicas detectadas en el PM se explican como resultado de su formación, que puede ser de tipo primario o secundario. Se denomina primario si el compuesto químico se mantiene en la atmósfera de la misma manera como fue emitido y secundario cuando se forma por reacciones químicas en la atmósfera [US-EPA 2001a].

aproximadamente 100 nm (y generalmente >30 nm), pudiendo llegar a alcanzar 150-200 nm [Matter *et al*, 1999].

Moda de acumulación (0.1-1 µm): la mayor densidad de partículas se registra entre 150-250 nm. En la atmósfera, las partículas de la moda Aitken crecen hasta formar parte de la moda de acumulación por medio de reacciones en fase líquida que tienen lugar en gotas de agua en las nubes. La transferencia de masa es máxima en la nube a pesar del escaso tiempo de reacción, debido al elevado volumen de agua y la velocidad de reacción en las nubes. Aproximadamente el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes [Langner y Rodhe, 1992]. El tiempo de residencia en la atmósfera es máximo para las partículas de esta moda.

Moda o fracción gruesa (>1 µm en términos de aerosoles atmosféricos): en términos de calidad del aire y epidemiología esta moda comprende las partículas de diámetro >2.5 µm. La mayor parte de las partículas en esta moda se forman por procesos mecánicos tales como la erosión de la superficie terrestre (materia mineral) o de otros materiales, o por la explosión de burbujas (*jet drops*) en la superficie de mares y océanos (aerosol marino). Tradicionalmente se ha considerado que el aerosol marino se encuentra en la moda gruesa, aunque Mårtensson y cols., [2002] han demostrado que también se genera un elevado número de partículas de 20 nm. En masa, el predominio de las partículas gruesas es evidente. El crecimiento de las partículas de diámetro <1 µm no puede dar lugar a partículas de diámetro >1 µm. Por otra parte, los procesos mecánicos que generan las partículas primarias no pueden normalmente producir partículas de diámetro <1 µm debido a limitaciones energéticas. Consecuentemente, la transferencia de partículas entre diferentes modas se encuentra con un límite en torno a un µm. La moda o fracción gruesa se caracteriza por presentar un reducido número de partículas pero una elevada masa. Aunque las partículas de origen primario dominan en esta moda, también es posible encontrar partículas de origen secundario. Estas partículas secundarias son formadas por reacciones químicas entre las partículas primarias de origen de la corteza terrestre o marino y gases presentes en la atmósfera, como ocurre por ejemplo en la reacción del ácido nítrico gaseoso con cloruro de sodio o carbonato de calcio, que resulta en la formación de nitrato sódico o calcio [Harrison y Pio, 1983; Querol *et al*, 1998] en el rango >1 µm debido al tamaño original de estos compuestos naturales.

1.1.2.-Distribucion de tamaño por número y/o masa [Finlayson y Pitts, 2000]

La importancia de conocer la distribución de las partículas en la atmosfera radica que tanto en zonas remotas como urbanas se presentan partículas en concentraciones por número de 108/cm^3 en un muy amplio intervalo de tamaño. Así, dependiendo como este distribuido el tamaño de las partículas éste condicionará gran parte de la composición y condición química y física de la atmosfera así como los efectos en posibles receptores.

La distribución de tamaños de partículas en la atmósfera se puede graficar mediante un histograma de frecuencias del número (ΔN) de partículas que se encuentran en ciertos intervalos de diámetro (ΔD) elegidos arbitrariamente, por ejemplo, de 0.002 a 0.01 µm, de 1 a 10 µm, y así sucesivamente. Sin embargo, en la atmósfera existe un número mucho mayor de partículas pequeñas en relación con las partículas grandes, al construir la gráfica de distribución de frecuencia del número de partículas en función del diámetro proporciona un gráfico en el que parece existir un aumento exacerbado de las partículas más pequeñas y los datos no se aprecian fácilmente.

Otro detalle en la construcción de las gráficas de distribución de tamaño se debe a que los intervalos entre diámetro sobre los que experimentalmente es conveniente hacer mediciones no son iguales ya sea en valores lineales o de logaritmo del diámetro (D), es decir, los intervalos tienen diferentes amplitudes.

Los impactadores en cascada que logran colectar partículas atmosféricas en diferentes tamaños o fracciones de tamaño, tienen como característica que en cada etapa de colección pueden atrapar el 50% de la cantidad de partículas que indica cada etapa. Por ejemplo, un impactador en cascada con 4 etapas de recolección y una etapa denominada filtro posterior con los siguientes etapas: 14 a 6 µm (etapa 1), 6 a 2.8 µm (etapa 2), 2.8 a 1.0 µm (tapa 3),1.0 a 0.3 µm (etapa 4) y 0.3 a 0.001 µm (filtro posterior) µm en cada etapa se recolectan hasta el 50% de partículas para el intervalo de tamaño indicado

Al construir graficas de distribución de frecuencias del número de partículas (ordenadas) según su tamaño (abscisas) del ejemplo anterior, usando en el eje de las abscisas ya sea escala lineal o logarítmica se obtienen graficas con una imagen distorsionada de la distribución de tamaño, sin embargo, debido a que la altura de las barras (ΔN) dependen de la amplitud del intervalo de tamaño ya sea lineal o logarítmico, conviene normalizar este valor de (ΔN) entre el ancho del intervalo de partículas, es decir $\Delta N/\Delta D$ vs ΔD ó $\Delta N/\log D$ vs $\log D$, así la gráfica resultan es susceptible de interpretaciones matemática y por lo general en lugar de mostrar

las barras se usa una línea suavizada que representa la distribución y el área bajo la curva representaría el número de partículas para cada etapa o rango o tamaño de partículas.

No solo el número de partículas en cada intervalo de tamaño es de interés, otras propiedades como la masa, el volumen y la superficie también se pueden distribuir entre los diferentes intervalos de tamaño. Por ejemplo las normas de la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. para la calidad del aire afectada por partículas se expresan en términos de masa de partículas, con un diámetro <10 µm por unidad de volumen de aire, PM10, y aquellos con un diámetro <2.5 µm , PM2.5, por tanto se hace importante conocer la distribución de la masa de las partículas atmosféricas. Del mismo modo, la distribución de la superficie y el volumen son importantes al considerar las reacciones de los gases en la superficie de las partículas o reacciones que se producen dentro de las partículas mismas, por ejemplo, la oxidación del SO_2 a sulfatos.

Debido a esta necesidad de saber cómo la masa, superficie y volumen se distribuyen entre los varios tamaños de partícula, las funciones de distribución de estos parámetros (es decir, masa, superficie y volumen) también se usan en la caracterización de aerosoles atmosféricos de manera similar a la caracterización por número. Es decir, $\Delta m/\Delta \log D$, $\Delta V/\Delta \log D$, $\Delta S/\Delta \log D$ vs el Diámetro (D) en escala logarítmica, donde Δm, ΔV y ΔS son la masa, superficie y volumen, respectivamente, que se encuentra en un intervalo de tamaño dado, en los gráficos resultantes la sumatorio de las áreas bajo las curva resultantes de cada intervalo de tamaño proporcionan ya sea la masa total, la superficie o el volumen.

En la Figura 1.3 se representa de manera generalizada la distribución de las partículas atmosféricas en función del número, superficie y masa. En primer lugar, las partículas de las modas de nucleación y Aitken dominan el número de partículas. La distribución en función de la superficie, por otra parte, muestra un máximo en torno a 0.1 µm lo cual indica que en este diámetro se produce la acumulación de masa de forma más efectiva por procesos de coagulación y condensación. Sin embargo, también se detecta un incremento en la superficie en las partículas gruesas. Por último, la distribución de la masa se concentra en la moda gruesa.

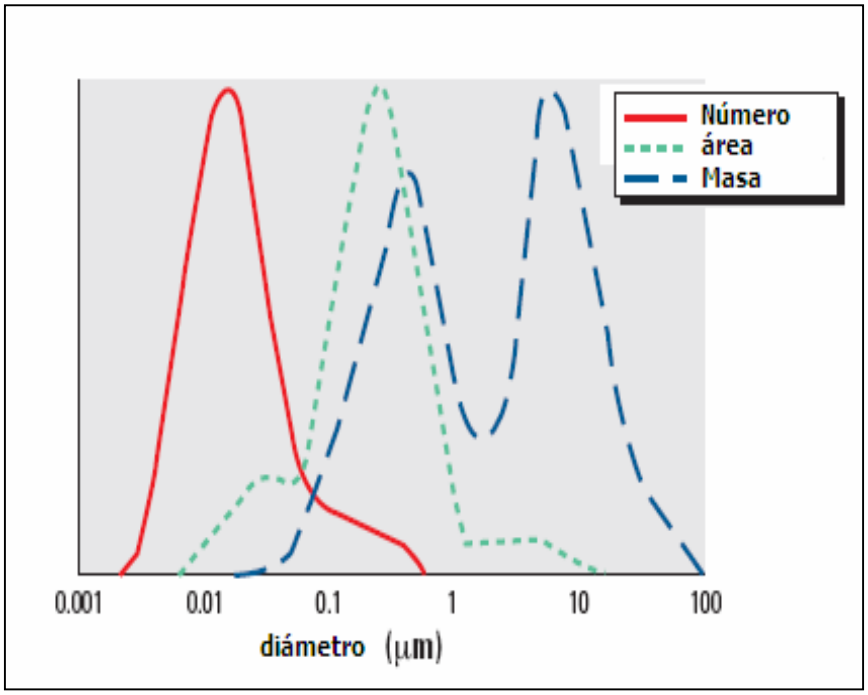


Figura 1.3. Distribución generalizada de partículas atmosféricas en función del número de partículas, la superficie y la masa [Finlayson y Pitts, 2000].

1.1.3.- Composición química de las partículas atmosféricas (PA) [WHO 2004].

La composición química de las PA depende de una importante variedad de factores algunos de ellos son la fuente de emisión, condiciones climáticas y las condiciones fisiográficas del lugar. Las partículas atmosféricas interactúan física y químicamente con el medio en una gran variedad de formas, por ejemplo reaccionan con oxidantes atmosféricos (gases trazas) con las radiaciones solares y con las moléculas de agua alterando de esta manera los patrones de transferencia de radiaciones solares y con el ciclo de vida de las nubes. Sumado a que sirven como un excelente medio para iniciar reacciones químicas heterogéneas, constituyen efectivos núcleos de condensación y/o acarreadores para el transporte de sustancias toxicas que se emiten en el aire en forma de vapor y se estabilizan al adsorberse en su superficie, incrementando así su persistencia ambiental [Hidy y cols; 1998]. En la Tabla 1.1 se resumen las principales características de las diferentes modas de partículas agrupadas en modo fino y grueso.

La fracción de partículas gruesas, aquellas con diámetros aerodinámicos mayores de 2.5 µm, está compuesta principalmente de tierra y ceniza mineral que se dispersan mecánicamente en el aire. En términos químicos, las fracciones finas y las gruesas son mezclas complejas. Mientras estén en equilibrio en el aire, existe un equilibrio dinámico en el que ingresan al aire aproximadamente a la misma velocidad a la que salen. En climas secos, las concentraciones

de partículas gruesas se equilibran mediante la dispersión en el aire, la mezcla con las masas de aire y la sedimentación gravitacional, mientras que las concentraciones de partículas finas están determinadas por las velocidades de formación, de transformación química y factores meteorológicos. La concentración tanto de partículas finas como de partículas gruesas se agota efectivamente a través de la captación dentro y debajo de la nube por precipitación.

Si bien algunas partículas emitidas directamente se encuentran como partículas finas, la masa de partículas finas se compone principalmente de partículas secundarias formadas a partir de gases. En cambio, la mayoría de las partículas gruesas se forman directamente como partículas y surgen de la disrupción mecánica como triturado, evaporación de pulverizadores o suspensión de polvo proveniente de las actividades de construcción y agrícolas. Por lo general, la mayoría de las partículas gruesas se forma cuando las masas más grandes se desintegran en masas menores. Las consideraciones energéticas normalmente limitan los tamaños de las partículas finas a menos de 1.0 µm de diámetro. Algunas partículas minerales generadas por combustión, como la ceniza presente en el aire, también se encuentran dentro de la masa de partículas gruesas. Elementos biológicos como las bacterias, el polen y las esporas también se pueden encontrar en la masa de las partículas gruesas.

Por lo general, las partículas finas y las gruesas presentan diferentes grados de solubilidad y acidez. A excepción del carbono y algunos compuestos orgánicos, las partículas finas son muy solubles en agua y son higroscópicas (es decir, las partículas finas absorben y retienen agua muy fácilmente). Excepto bajo condiciones de niebla, las partículas finas también contienen casi todos los ácidos fuertes. En cambio, las partículas gruesas de minerales son en su mayoría insolubles, no higroscópicas y generalmente básicas.

Las partículas finas y gruesas normalmente se comportan de manera diferente en la atmósfera. Estas variaciones afectan diversas consideraciones de exposición como la representatividad de los valores monitoreados en sitios específicos y el comportamiento de las partículas que ingresan a las viviendas y edificios, donde las personas pasan la mayor parte de su tiempo. Las partículas finas generalmente permanecen mayor tiempo en la atmósfera (de días a semanas) que las partículas gruesas y tienden a dispersarse de manera más uniforme en un área urbana o en una región geográfica extensa. En consecuencia, pueden ocurrir transformaciones atmosféricas localmente, durante el estancamiento atmosférico o durante el transporte a distancias largas. Por ejemplo, la formación de sulfatos de SO_2 emitidos por centrales eléctricas con chimeneas altas puede ocurrir en distancias mayores de 300 kilómetros y que excedan las 12 horas de transporte. Esto hace que las partículas

resultantes se mezclen bien en el área atmosférica. Una vez formadas, la deposición seca y lenta de las partículas finas contribuye a su persistencia y uniformidad en la masa de aire.

Las partículas más gruesas tienden a depositarse más rápidamente que las partículas pequeñas. Esto da lugar a que la masa total de las partículas más gruesas (>10 μm) tienda a precipitarse más rápidamente y que permanezca en la atmósfera solo durante algunos minutos u horas, de acuerdo con su tamaño, la velocidad del viento y otros factores. Por lo general, su impacto espacial está limitado por una tendencia a la precipitación en las áreas vecinas a sotavento. El comportamiento atmosférico de las partículas pequeñas dentro de la "fracción gruesa" ($PM_{10-2.5}$) se ubica entre el de las partículas más gruesas y las partículas finas. Por lo tanto, algunas de las partículas más pequeñas de la fracción gruesa pueden tener tiempos de vida del orden de días y distancias de viaje de hasta 100 kilómetros o más. En algunos lugares, la distribución y meteorología de las fuentes afectan la homogeneidad relativa de las partículas finas y gruesas y, en algunos casos, el mayor error de medición al calcular la fracción gruesa impide obtener conclusiones claras sobre la homogeneidad relativa.

La composición de las partículas transmitidas por el aire rara vez se determina rutinariamente, aunque esto pueda variar de manera significativa de acuerdo con el sitio de muestreo. Esto es importante para interpretar los resultados de los estudios epidemiológicos acerca de los efectos de las partículas en la salud. La extrapolación de los datos recolectados en un país a las condiciones de otro puede ser imprudente, a no ser que se haya establecido un nivel de comparabilidad de la composición de las partículas.

Tabla 1.1- Comparación de las diferentes partículas atmosféricas agrupadas según el modo fino o grueso.

Característica	Modo fino			Modo grueso
	nucleación	Aitken	acumulación	gruesas
Formadas por	Principalmente Reacciones atmosféricas	Procesos de combustión a altas temperaturas	Reacciones atmosféricas y procesos de combustión a altas temperaturas	Fragmentación mecánica de sólidos grandes/gotas
Formadas a partir de	Conversión química de gases de baja presión de vapor y nucleación homogénea	Nucleación, condensación, coagulación de gases	Condensación, coagulación, evaporación de agua y gases que se disuelven en agua y reaccionan	Disrupción mecánica y abrasión de superficies, evaporación de spray. resuspensión de polvos. reacciones de gases con o sobre la particula
Composición general	$SO_4^{=}$, carbón elemental, compuestos metálicos y orgánicos con baja presión de vapor	carbón elemental, compuestos metálicos y orgánicos con baja presión de vapor	$SO_4^{=}$, NO_3^-, NH_4^+, H^+, carbono elemental, gran variedad de compuestos orgánicos, metales y partículas enlazadas al agua	Suelo resuspendido o polvo de la calle, cenizas de carbón y petróleo, NO_3^-, y Cl^-, óxidos de elementos de la corteza terrestre, (Si, Al, Ti, Fe), $CaCO_3$, sal de mar, polen hongos, esporas, fragmentos de plantas e insectos.
Solubilidad	Quizás menos solubles que el modo de condensación	menos solubles que el modo de condensación	Muy solubles higroscópicas y deliquicentes	Muy insolubles y no giroscópicas
Origen	Primario y secundario. Combustión transformación atmosférica de $SO_4^{=}$ y algunos compuestos orgánicos. Procesos a altas temperaturas	Principalmente de tipo primario y/o a partir de la moda de nucleación	Primario y secundario. quema de combustibles fósiles, productos de transformación atmosférica NOx SO_2 y compuestos orgánicos, incluyendo material biogénico, procesos a altas temperaturas (ej. fundidoras)	Básicamente primario. Resuspensión de polvo industrial, suelo, polvo sedimentado de calles. Suspensión de suelo removido (ej. agricultura). Construcción demolición. incendios no controlados, oleaje marino (*jet drops*), Fuentes biológicas
Tiempo de vida promedio	De minutos a horas		De días a semanas	De minutos a horas
Procesos de remoción	Crecimiento hacia modo de acumulación	Crecimiento hacia modo de acumulación	Formación de gotas y lluvia y deposición seca	Deposición seca por gravedad y lluvia
Movilidad	De uno a decenas de Km		De cientos a miles de Km	De uno a decenas de Km

Modificado de WHO, 1999 y EPA 2001b.

Discernir la composición química de las PA se hace relevante al ser posible con este tipo de conocimiento inferir acerca del origen y de la posible interacción con las diferentes especies químicas presentes en la atmósfera. Por otra parte la naturaleza química de las partículas desempeña un papel determinante en los diversos aspectos relacionados con la química y física de la atmósfera, la salud humana y con las propiedades mismas del ambiente (ej. la visibilidad, calentamiento global). Debido a que las PA comprende un complejo agregado de

miles de compuestos individuales que se expanden en un amplio intervalo de propiedades químicas y termodinámicas la determinación de su composición química es difícil de caracterizar, no solo por su alta variabilidad (espacio-temporal) si no también por la presencia de multifases que hace difícil la colección integra de las partículas, además de que no existe una sola técnica analítica capaz de evaluar el intervalo completo de compuestos que la conforman [EPA, 2001a].

Un par de millares de contaminantes orgánicos de origen antropogénico se han observado en muestras de aire de zonas urbanas, Los vehículos automotores emiten cerca de 600 compuestos orgánicos pero solo una pequeña porción de estos ha sido identificada en la atmósfera. Una gran cantidad de contaminantes orgánicos peligrosos se emiten en forma de gas o adsorbidos al material particulado, principalmente en emisiones de procesos de combustión de fuentes fijas o móviles, de evaporación en la distribución de combustible y en la operación de procesos industrial donde se manejan disolventes. Dentro del gran número de especies contaminantes se pueden citar: Compuestos orgánicos volátiles (VOC's), hidrocarburos aromáticos, **hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH)**, alquenos que se emiten de la combustión en motores de vehículos como el 1,3-butadieno, formaldehído, etileno, dibromuro de etileno y dicloroetileno, siendo estos dos últimos empleados en la gasolina sin plomo. Muchos de los hidrocarburos son muy reactivos y se pueden transformar en la troposfera contribuyendo a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos [OCDE, 1995]. También se han reportado concentraciones elevadas de compuestos organoclorados persistentes en áreas cercanas a las industrias que los producen o consumen como los plaguicidas, bifenilos policlorados (PCB). Un gran número de estos contaminantes orgánicos se adsorben sobre la superficie de las partículas atmosféricas que se encuentran suspendidas en el aire, sugiriéndose que su asociación a partículas favorece su capacidad para alcanzar las vías respiratorias inferiores e incluso la región alveolar. Esto permite estimar que existan zonas urbanas de mayor riesgo que otras [Oberdörster *et al*, 2005].

Las partículas finas pueden pasar por diferentes procesos físicos y químicos lo cual ocasiona cambios en la composición y forma llevando a una condición anisotropica (la composición en la superficie y en el interior pueden ser diferentes). Valores elevados de dimensión fractal generados de análisis de imágenes de partículas finas pueden servir como una herramienta que permita reconocer la presencia de carbón y metales en las partículas finas menores de 2.5 µm.

1.1.4.-Morfología de las PA [Mamani, 2004]

Una característica importante de las partículas atmosféricas es su forma, ya que ésta puede determinar su comportamiento aerodinámico y sus propiedades ópticas. Muchas características del comportamiento aerodinámico de las partículas son determinadas por una combinación de su tamaño y su morfología, aunque ésta última es una característica que se ha reportado muy poco. La morfología de las partículas afecta la fuerza de arrastre, la cual a su vez modifica las propiedades de transporte que dictan el comportamiento de la deposición de la partícula en el tracto respiratorio. La morfología también está implicada en la dispersión de la luz, casi todas las determinaciones de la dispersión de luz por partículas se fundamenta en que estas son esferas de una determinada densidad. Dependiendo de la fuente de emisión, la morfología de la partícula parece estar ligada al tipo de emisiones y composición química. La morfología de las partículas atmosféricas se había clasificado en forma general como fibrosas para aquellas partículas cuya longitud es 3 veces mayor que su radio, esféricas , aglomerados, es decir, partículas que están conformadas por más partículas y otros cuya morfología es de simetría irregular [McDonald y Biswas, 2004].

Por lo general se ha empleado el factor de forma para describir la equivalencia esférica que puede tener una partícula no esférica y definir sus propiedades de transporte. Otro método para caracterizar la morfología de una partícula no esférica es mediante el empleo de la dimensión fractal. La dimensión fractal fue descrita por vez primera por el matemático Benoit Mandelbrot, quien trabajó con los datos obtenidos en un estudio de la mediación de la línea de frontera de un país realizado por Lewis Fry Richason en 1961 y adoptó el termino dimensión fractal al resultado que se obtiene al restar del número uno el valor de la pendiente que resulta de una gráfica log-log de la longitud de la línea recta más larga de una figura en dos dimensiones contra la longitud total de su perímetro. La dimensión fractal tiene una mayor sensibilidad para cuantificar la morfología en comparación con el factor de forma.

El concepto de dimensión fractal puede entenderse en conceptos de una, dos y tres dimensiones en el espacio y se basa en que su unidad de formación puede ser repetida en una, dos y tres dimensiones. Hausdorff implementó una definición rigurosa de fractal proporcionando un marco en el cual se puede derivar un algoritmo para la dimensión fractal que es vinculada al perímetro o al área superficial de una partícula.

Se pueden distinguir dos tipos de dimensión fractal (D_f) relevantes para las partículas uno es basado en el borde y otro basado en la masa. La D_f basada en el borde es definida por la siguiente ecuación:

$$L = k\lambda^{1-D_f}$$

(1.0)

Donde *L* es el perímetro de la partícula, λ es la longitud de la unidad de medición del perímetro en línea recta y D_f es la dimensión fractal. Tomando logaritmos y normalizando las longitudes con el diámetro de Feret (d_F) el cual en el caso de las de las formas irregulares es el diámetro mas largo de una figura en dos dimensiones se tiene:

$$\log\left(\frac{L}{d_F}\right) = \log k + m\log\left(\frac{\lambda}{d_F}\right)$$

(1.1)

El resultado de graficar el algoritmo de las longitudes normalizadas es usualmente una línea recta llamada gráfica de Richarsond, la pendiente *m* se emplea para obtener la dimensión fractal basada en el borde definida como:

$$D_f = 1 - m$$

(1.2)

La dimensión fractal basada en el borde tiene valores en un intervalo de 1 a 2, donde las partículas esféricas tienden a un valor cercano a uno, este valor incrementa al aumentar la complejidad de la forma de la partícula en la figura 1.4 se puede observar esta progresión. La pendiente *m* puede tornarse en dos valores constantes, uno refleja la estructura general del objeto y el otro valor constante representa el grado de rugosidad de la superficie. Los dos valores constantes obtenidos por la dimensión fractal realzan la estructura y textura de un objeto, desde el punto de vista estructural, se obtienen valores acerca de la topografía de un objeto.

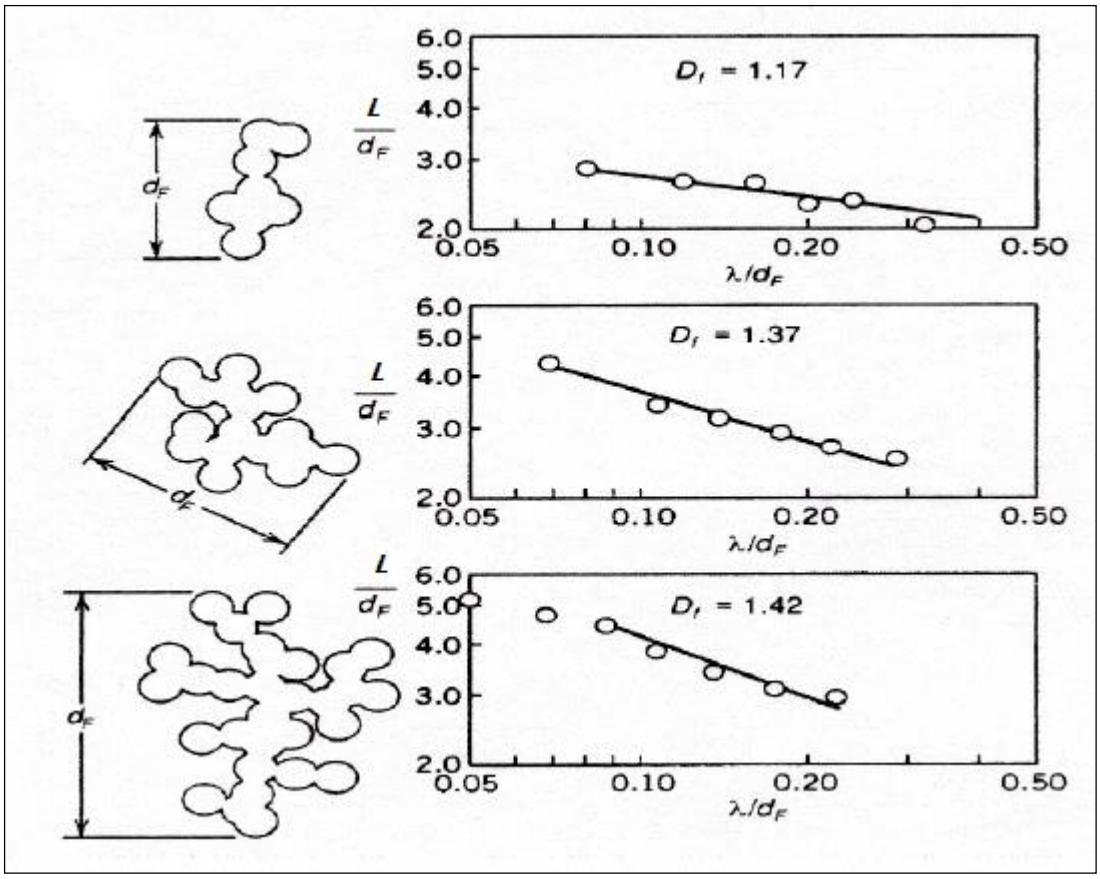


Figura 1.4.- Valores de dimensión fractal de diferentes formas, nótese la progresión en la complejidad de la forma junto con el valor D_f.

La dimensión fractal basada en la masa tiene su aplicación en la caracterización del área superficial de agregados de proteínas, clusters de oro y clusters de silica coloidal. Recientemente se ha empleado para estimar el área superficial de partículas atmosféricas de hollín, este tipo de dimensión fractal está dado por la siguiente ecuación:

$$N_p = A\left(\frac{R_g}{R_o}\right)^{D_{fm}}$$

(2.0)

Donde D_{fm} es la dimensión fractal basada en la masa, N_p es el número de partículas en el agregado, A es un prefactor adimensional, R_g es el radio de rotación y R_o corresponde al radio de la partícula que conforma el agregado. La dimensión fractal basada en la masa se fundamenta en términos de una esfera como unidad básica, la dimensión fractal basada en el borde es definida en términos de una línea segmentada como la unidad básica que ayuda en la caracterización estructural y de textura de un objeto [Xiong y Friedlager, 2001a].

1.2.- El Aparato Respiratorio y PA

El aparato respiratorio humano en forma genérica puede dividirse tomando como base su estructura anatómica, la deposición de las partículas, su función y sus propiedades de depuración, así el aparato respiratorio puede ser simplificado en tres regiones: a) nasofaringe, b) traqueobronquial y c) pulmonar (Figura 1.5). En el humano, el epitelio pulmonar es un sitio de gran área expuesta que va de 80 a 100 m^2, sin considerar la superficie no alveolar.

La región de la nasofaringe incluye cornetes, epiglotis glotis, faringe y laringe. Como vía de entrada la región nasofaríngea sirve para la remoción de partículas grandes inhalables mediante el impacto de estas en las paredes de los cornetes y filtración de los vellos nasales, también sirve para acondicionar la temperatura y humedad del flujo de aire que se inhala. La importancia de esta región por lo general esta subestimada. Se considera al aparato respiratorio como la interfase del cuerpo con la atmósfera, del aparato respiratorio es la región nasofaríngea la que tiene realmente el primer contacto con los componentes del aire respirable.

Los componentes de la región traqueobronquial se encargan de conducir el flujo de aire inhalado hacia la porción profunda de los pulmones, estos conductos son una serie de bi-ramificaciones que empiezan a la altura de la tráquea y llegan hasta la región terminal de los bronquiolos, la superficie interna está cubierta de cilios y mucosidad secretada por las células que constituyen los ductos, esta capa mucociliar tiene un movimiento que apunta hacia la región oral que moviliza las partículas inhaladas (escalera mucociliar) que se encuentra en los bronquios y tráquea hacia la parte posterior de la boca donde se acumula para ser deglutidas o expectoradas. Estos ductos ramificados favorecen el acondicionamiento del flujo de aire inhalado, mediante calentamiento y saturación de humedad.

La región pulmonar está conformada por bronquíolos, ductos alveolares y alveolos. Los alveolos son la unidad funcional de los pulmones involucrados en el intercambio gaseoso. El oxígeno difunde desde el aire inhalado a través de la extremadamente delgada membrana alveolar-capillar para disolverse en el plasma sanguíneo, donde posteriormente el oxígeno difunde hacia los eritrocitos en donde se une a la hemoglobina para ser transportada hacia los tejidos.

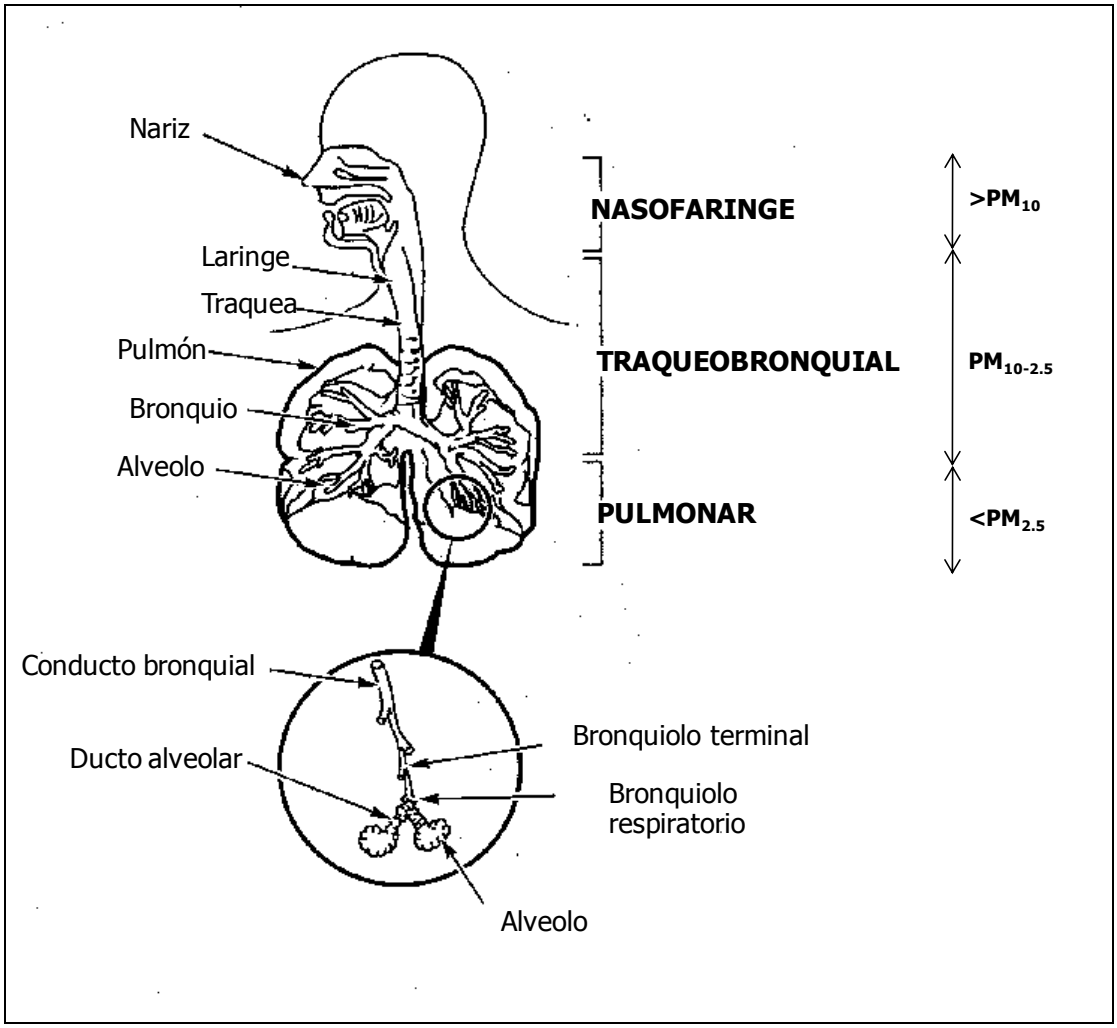


Figura 1.5.-Modelos de compartimentos del aparato respiratorio.

Cabe hacer mención especial de algunos tipos de células y tejidos del aparato respiratorio, la porción posterior de la nariz, laringe, tráquea, bronquios y bronquíolos están revestidos en su interior por la mucosa ciliar, cuyo moco es preparado y secretado por las células que constituyen estos tejidos. El alveolo está formado por una pared de células epiteliales, se han descrito dos tipos de células que lo constituyen, las células tipo I que conforman una capa delgada con una superficie lisa que cubre la mayor parte del epitelio respiratorio y las células tipo II contienen numerosas microvellosidades, además preparan y secretan surfactantes que evitan el colapso del alveolo.

Otro tipo principal de célula es el macrófago alveolar que se encuentra en la cavidad alveolar y cuya función es la de fagocitar material ajeno. Este tipo de células es muy eficiente en la remoción del material particulado y su localización en la superficie alveolar sugiere que la importancia de su función es preservar la esterilidad de la cavidad alveolar. La función de los

macrófagos puede ser afectada por la presencia de material aerotransportado en el flujo inhalado.

1.2.1.-Deposición de partículas atmosféricas en el tracto respiratorio

El depósito o acumulación de partículas atmosféricas en el tracto respiratorio está regido por una serie de factores tales como las propiedades físicas intrínsecas de la partícula (tamaño, densidad y forma) que dan lugar a su comportamiento aerodinámico, la anatomía de las áreas nasal, oral y faríngea, vellos nasales, dimensión y geometría de las vías de conducción de aire desde las cornetes hasta el tracto respiratorio bajo, el tamaño y la forma de los conductos de todo el tracto respiratorio y la distribución de la mucosa.

El camino hacia el pulmón el aire inhalado sigue una trayectoria tortuosa. El aire inhalado entra con mucha velocidad por la nariz y se continua por la sinuosos conductos característico de las vías altas, una vez que se encuentra en la cavidad de los conductos de aire la velocidad se modera, los flujos o corrientes de aire pueden cambiar de dirección constantemente al adentrarse más al pulmón, finalmente en la región pulmonar la velocidad del aire es muy lenta gracias a que el flujo total tuvo que pasar por una serie de bifurcaciones. Los mecanismos de acumulación se muestran esquemáticamente en la Figura 1.6 e incluyen sedimentación, impacto, intercepción y difusión.

Impacto.- Cuando el flujo de aire inhalado cambia de dirección la inercia de cualquier partícula suspendida en él hace que ésta continúe la trayectoria antigua del flujo, la partícula al salir del flujo se impactará contra las paredes de los conductos respiratorios. El impacto de las partículas es la principal forma de deposición en el tracto respiratorio.

Sedimentación.- Las partículas suspendidas en un gas pueden depositarse por la influencia de la gravedad. La velocidad a la cual las partículas se depositan es proporcional a la densidad de las partículas por su diámetro al cuadrado. La sedimentación es también un mecanismo principal de deposición para partículas mayores de 1 μm en donde las velocidades del flujo de aire en el tracto respiratorio son lentas, el tiempo de residencia de la partícula es alta y el diámetro de los ductos son pequeños.

Intercepción.- Esta ocurre cuando la trayectoria de las partículas es cercana a las paredes de las vías respiratorias de tal manera que la partícula tiene contacto con ellas y queda retenida. Este es el principal mecanismo de acumulación para las fibras.

Difusión.- Este es un importante mecanismo de deposición para partículas menores de 0.5 μm y representa el principal modo de deposición en el alveolo donde le flujo de aire es lento.

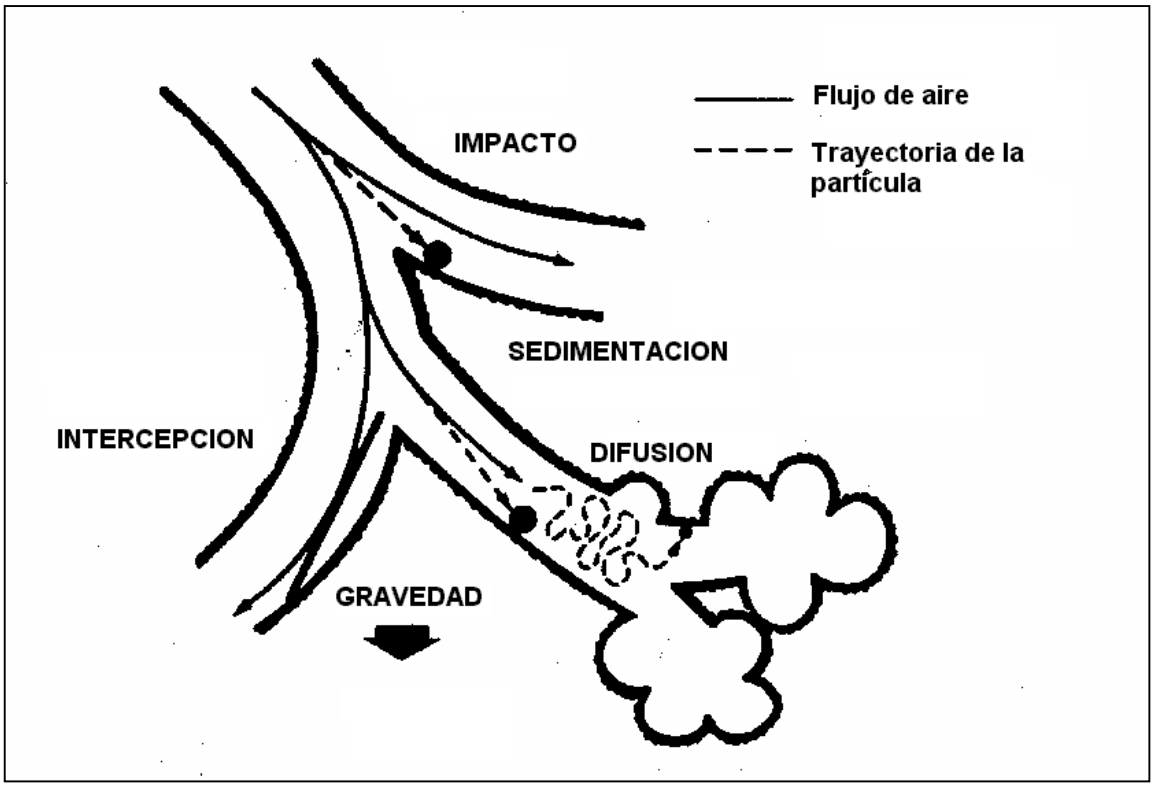


Figura 1.6.- Principales mecanismos de deposición de partículas atmosféricas en las vías respiratorias.

A pesar de no existir un modelo completamente definido de la acumulación de partículas en el aparato respiratorio se emplea el modelo desarrollado por la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP por sus siglas en inglés) para identificar las regiones del aparato respiratorio en donde se acumulan las partículas de acuerdo a su diámetro (Figura 1.7). De acuerdo a este modelo, hasta un 60% de las partículas con un diámetro de hasta menos de 2.5 μm pueden ser retenidas (o acumularse) en la región nasofaringe, siendo menos eficiente la retención de partículas menores de 0.5 μm en esta región. Con respecto a la región traqueobronquial se observa que entre un 20% o menos de las partículas inhaladas con un diámetro de 0.05 y 10 μm se pueden acumular en esta región. Finalmente en la región

pulmonar, se acumulan principalmente hasta un 40% de partículas inhaladas con un diámetro menor de 0.1 μm.

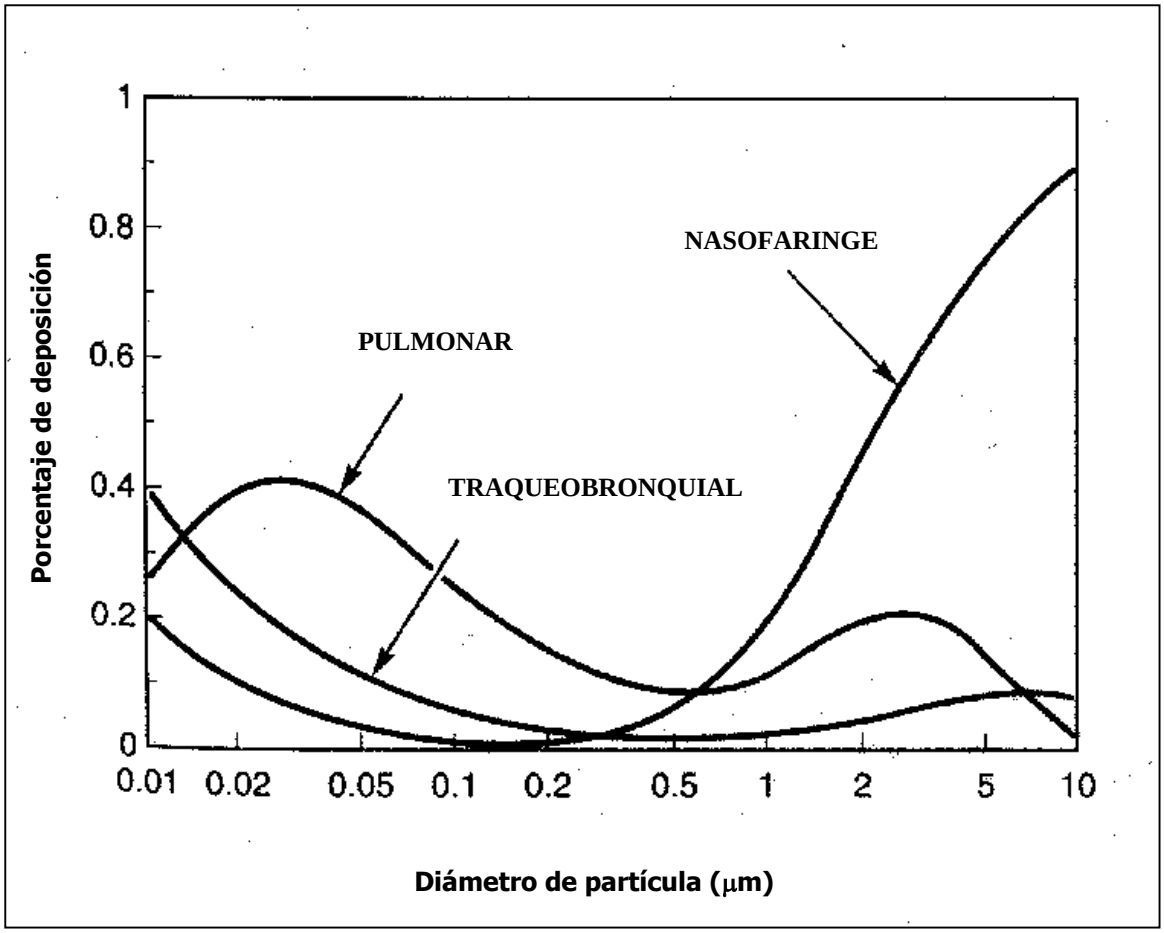


Figura 1.7.- Regiones de deposición de partículas atmosféricas de acuerdo a su diámetro aerodinámico en el aparato respiratorio humano.

1.3.-Toxicidad de las partículas atmosféricas

Es probable que la exposición a la contaminación del aire sea tan antigua como la exposición humana al fuego. Se dispone de una gran cantidad de evidencias arqueológicas de que la contaminación en interiores debió de ser un problema para los primeros seres humanos, quienes empleaban fuego en espacios pequeños. La atención a los efectos de la contaminación del aire en la salud se intensificó a inicios y mediados del siglo XX debido a una serie de episodios de contaminación del aire ocurridos en el valle Meuse en Bélgica (1930), Donora en Estados Unidos (1948) y Londres, Inglaterra (1952), que causaron efectos dramáticos en la salud de los pobladores [Davis y Masten 2004].

Desde las décadas de los cincuentas hasta los ochentas del siglo pasado, se tenía a las partículas atmosféricas menores de 10 µm (PM_{10}) como las más importantes en el estudio de la contaminación del aire por partículas, las cuales se asociaban con emisiones industriales, quema de carbón mineral y emisiones vehiculares propios de la quema de combustibles fósiles. Las partículas atmosféricas de 10 µm de diámetro aerodinámico fueron consideradas como un indicador de riesgo a la salud en la población en general. A partir de la década de los 80 y más, en la década de los 90 se dio un incremento en los estudios epidemiológicos a corto y largo plazo que demuestran consistentemente una asociación significativa entre la exposición a partículas atmosféricas y efectos adversos a la salud humana [Dockery *et al,* 1993; Pope *et al,* 1991; Ostro, 1989].

La asociación entre el incremento en los niveles atmosféricos de las PM_{10}, $PM_{2.5}$ y el incremento con la mortalidad debida a padecimientos típicamente respiratorios y cardiovasculares es el principal efecto adverso a la salud que se ha detectado, particularmente entre grupos de población susceptible como pueden ser los niños, las personas con enfermedades cardiovasculares y respiratorias obstructivas crónicas, los asmáticos y los adultos mayores [Kim *et al,* 1997; Arden Pope, 2000; Kevin, 2002]. Tanto exposiciones agudas y crónicas al PM se han asociado con disminución de la función pulmonar, exacerbación del asma e incremento en la incidencia de enfermedades respiratorias crónicas [Peden, 2002]

Los principales efectos adversos por exposición a la contaminación atmosférica que se han identificado por la Asociación Americana de Estudios Pulmonares [2001] (*The American Lung Association*) se resumen en la Tabla 1.2, cabe mencionar que los efectos adversos mostrados en la Tabla 1.2 son de amplia diversidad en extensión, severidad y significancia clínica y son el

resultado de la exposición a una combinación de gases y partículas atmosféricas lo que hace sumamente complicado atribuir una respuesta a un componente especifico, ya que el resultado puede ser producto de fenómenos aditivos, antagónicos o sinergistas.

Tabla 1.2.- Efectos a la salud y marcadores biológicos de respuesta asociados con la contaminación atmosférica

Incremento en la mortalidad por padecimientos cardio-respiratorios
Incremento en el uso de servicios médicos (morbilidad)
Exacerbación de cuadros asmáticos
Incremento en la incidencia de enfermedades respiratorias agudas y crónicas
Disminución de funcionalidad pulmonar
Incremento en la reactividad de conductos pulmonares
Inflamación pulmonar
Alteración de los sistemas de defensa pulmonar

Tomado de *The American Lung Association* 2001

Los efectos de las partículas atmosféricas en la salud de un individuo están asociados a diversos factores como son la masa, tamaño y composición de las partículas que se depositan en las diferentes regiones del tracto respiratorio. La dosis potencial de PA para producir efectos adversos dependerá de la exposición personal instantánea, es decir, la concentración inhalada, la velocidad de ventilación (asociada a la actividad física y metabolismo basal), y de las alteraciones debidas a disfunciones pulmonares y del modo de respiración (nasal ú oral) [EPA, 2001].

La comisiones gubernamentales de varios países del mundo han revisado las evidencias entre la asociación de los niveles de diversos tipos de partículas y los efectos en salud humana y a pesar que el mecanismo de acción no está claro, la conclusión general es que existe una asociación con la mortalidad y morbilidad y por esto se han delimitado criterios de la calidad del aire para las PA, todos fundamentados en la concentración en masa (gravimetría de las PA capturadas en filtros) y expresados en promedios anuales ó de 24 horas. De esta manera se establece en países como México, Brasil y USA un límite máximo permisible de exposición aguda (diaria) al PM_{10} de 150 $\mu g/m^3$, para Suecia es de 100 $\mu g/m^3$ en invierno, en tanto para los países bajos (NL) y la Unión Europea este límite es de 70 $\mu g/m^3$. Cabe mencionar que la Unión Europea redujo los límites de exposición aguda y crónica (anual) en valores de 50 y 20 $\mu g/m^3$ respectivamente en el año 2010 (Tabla 1.3). Algunos otros países utilizan el criterio de PM_{10} para monitorear las partículas atmosféricas sumando a otro grupo de contaminantes criterio o convencionales que en conjunto proporcionan la calidad del aire de sus ciudades.

Tabla 1.3.- Estándares de calidad el aire y guía para partículas (en µg/m³) en varios países

Tamaño de partícula	Periodo de tiempo	USA	NZ	Suecia	Brasil	México	WHO	UE propuesta	
Referencia		EPA 1996b	RIVM 1996	1997	1994	1994	WHO-Europe 1987	desde 2005	desde 2010
PST	Prom. Anual					75			
	Prom. Diario					260			
PM_{10}	Prom. Anual	50	40	20	50	50		30	20
	Prom. Diario	150	70	100	150	150	70	50	50
$PM_{2.5}$	Prom. Anual	15				15			
	Prom. Diario	65				65			

El promedio anual representa el límite máximo permisible para exposición crónica y el promedio diario representa el límite máximo permisible de exposición aguda.

La evidencia epidemiológica de efectos adversos a la salud está muy relacionada con la masa y el tamaño de las PA, sin embargo también parece estar implicada la composición. La relación del efecto toxico de las PA y su composición se ha abordado de diferentes formas. Se ha evaluado el papel del componente geológico en la toxicidad de las PA mostrando una nula asociación con efectos adversos a la salud. Otros estudios que consideran a marcadores ácidos de las PA como el ión hidrogeno, sulfatos y nitratos, han propuesto que estos componentes son especialmente dañinos. Los sulfatos asociados con PA han mostrado tener una relación con los efectos pulmonares adversos. Por otro lado la toxicidad del ión nitrato es atribuible a su reducción a nitrito y el principal efecto asociado es en la oxidación de la hemoglobina [Koch, 2000].

Los metales de transición también han sido motivo de estudio para determinar su posible responsabilidad en la toxicidad por PA, En varios modelos *in vivo* e *in vitro* los efectos biológicos de diferentes tipos de PA han sido a tribuidos a metales de transición [Osornio *et al*, 2003; Dye *et al*, 2001], incluso se ha demostrado que los metales presentes en las cenizas emitidas por combustión de aceite (ROFA, *residual oil fly ash*) son responsables de la producción y liberación de mediadores inflamatorios [Carter *et al*, 1997].

Con respecto al componente orgánico de las partículas, se han detectado hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) que constituyen una importante categoría de compuestos que se conoce o sospecha que son mutágenos químicos conocidos como carcinógenos humanos [ATSDR, 2007]. En general, se ha reportado que extractos orgánicos de PA ejercen actividad

citotóxica, mutagénica y carcinogénica en diferentes bioensayos con cultivos de tejidos humanos o de roedores [OCDE, 1995]. Los efectos genotoxicos de las partículas se ha reportado en modelos *in vitro* con células humanas de epitelio alveolar, aunque la mayor parte de los estudios publicados que evalúan la potencial actividad mutagénica de extractos orgánicos de PA de diferentes ambientes urbanos se han realizado principalmente en estudios *in vitro* con cepas de *Salmonella typhimurium* en la denominada prueba de Ames [Moller *et al,* 1994; Strandell *et al,* 1994; Jadczyk 2000 y 2001 y Zhao *et al,* 2002].

1.3.1.-Características de los PAH como contaminantes atmosféricos

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) son una clase muy amplia de compuestos orgánicos que contienen dos o más anillos bencénicos fusionados. Al parecer, la referencia más antigua a ellos data del año 1775, cuando Percival Pott asoció la exposición al hollín de las chimeneas con el cáncer del escroto de los deshollinadores, seguramente Percival no identifico que moléculas causaban la afectación al escroto de los deshollinadores, pero su observación fue trascendente y abrió el camino para investigar la carcinogénesis de origen químico (Albert, 2004). Fue a partir de 1933 cuando el Benzo(a)pireno (*BaP*) se asoció con el hollín de las chimeneas [Freeman y Cattell, 1990].

Los PAH forman parte del grupo de contaminantes llamados hidrocarburos no quemados o hidrocarburos de combustión incompleta (tanto de emisiones vehiculares como de fuentes biogénicas como la quema de biomasa) que contienen más de un anillo bencénico en su estructura, clasificándose en alternantes, aquellos que sólo consisten de anillos bencénicos, y no alternantes, aquellos que contienen además de anillos bencénicos, anillos ciclopentafusionados. Con el desarrollo de los nuevos instrumentos y métodos analíticos, la identificación de los PAH ha experimentado un enorme crecimiento, hoy en día se conocen varios cientos de diferentes tipos de PAH, se ha calculado que tan sólo los isómeros de los PAH no sustituidos son 1896, de los cuales la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha identificado 17 como contaminantes prioritarios a estudiar y caracterizar (Figura 1.8), los cuales son: acenaftileno (Ace), acenafteno (Acn), antraceno (Ant), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[a]pireno (BaP), benzo[e]pireno (BeP), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[ghi]perileno (BghiP), benzo[k]fluoranteno (BkF), criseno (Cry), dibenzo[a,h]antraceno (DahA), fluoranteno (Flu), fluoreno (Flo), indeno[l,2,3-cd]pireno (Ind), naftaleno (Naf), fenantreno (Fen) y pireno (Pyr) [EPA 1997].

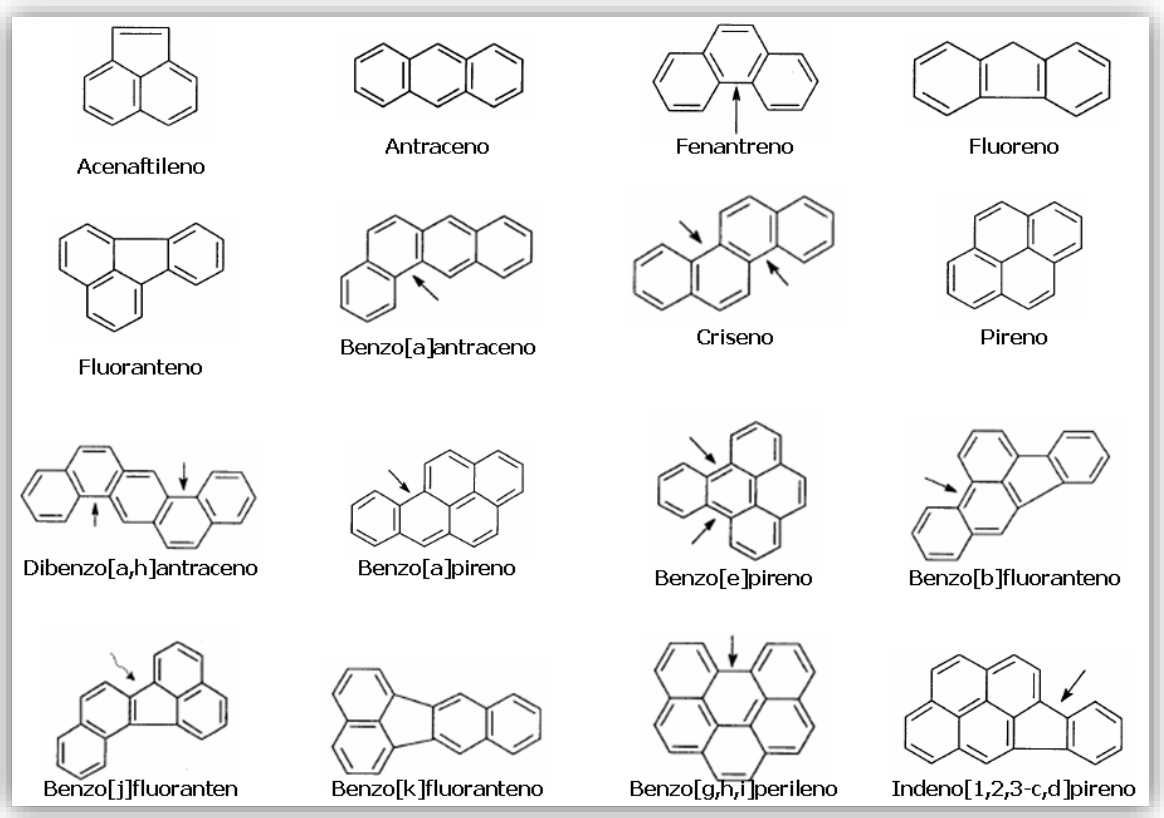


Figura 1.8.-PAH considerados prioritarios según el ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) por su posible y/o probable actividad carcinogénica. Con las flechas se señala la parte denominada "bay region" que se cree forma parte de la relación estructura-actividad

Los PAH tienen altos puntos de fusión y ebullición, muy baja solubilidad en el agua, son solubles en muchos disolventes orgánicos, altamente lipofílicos y relativamente estables químicamente, sólidos a temperatura ambiente pero algunos con presiones de vapor suficiente como para favorecer su volatilización. Por ello es posible encontrarlos tanto en fase gaseosa o semivolátil, como asociados a partículas geológicas o formando parte de las partículas de combustión, lo que además les permite un amplio intervalo de transporte [ATSDR, 1995; Fernández *et al,* 2002]. En la tabla 1.4 se presentan las propiedades físicas de los PAH, así como sus límites permisibles tanto en agua como en aire.

Durante los días más calurosos del año, los PAH de cinco anillos se pueden detectar tanto en fase vapor como sólida; cuando la temperatura baja, hay mayor presencia de PAH en la fase sólida e inclusive, durante los periodos de frío extremo, muchos de los PAH de bajo peso molecular se encuentran en fase sólida. Los PAH tienen coeficientes de partición octanol-agua

que son relativamente altos, indicando que puede existir bioconcentración en organismos, además presentan un relativo alto potencial de adsorción en partículas suspendidas en el aire y en agua [Albert, 2004].

Tabla 1.4.- Propiedades físicas y límites permisibles de PAH en aire.

nombre	Clave formula	propiedades		Limite permisible
Fenantreno	Fen $C_{14}H_{10}$	MW 178.2 Log K_{ow} 4.45 PV $6.8x10^{-4}$ mmHg Sol H_2O 1.20 mg/L		No existen estándares
Acenafteno	Ace $C_{12}H_{10}$	MW 154.21 Log K_{ow} 3.98 PV $4.47x10^{-3}$ mmHg Sol H_2O 1.93 mg/L		No existen estándares
Antraceno	Ant $C_{14}H_{10}$	MW 178.2 Log K_{ow} 4.45 PV $1.7x10^{-5}$ mmHg Sol H_2O 0.076 mg/L		0.2 mg/m^3
2-Metilantraceno	2mAnt $C_{15}H_{12}$	MW 178.2 Log K_{ow} 4.45 PV $1.7x10^{-5}$ mmHg Sol H_2O 0.076 mg/L		No existen estándares
1-metilfenantreno	1mfen $C_{15}H_{12}$	MW Log K_{ow} PV $x10^{-10}$ mmHg Sol H_2O $x10^{-4}$ mg/L		No existen estándares
Fluoranteno	Flu $C_{16}H_{10}$	MW 202.26 Log K_{ow} 4.90 PV $5.0x10^{-6}$ mmHg Sol H_2O 0.26 mg/L		No existen estándares
Fluoreno		MW 166.2 Log K_{ow} 4.18 PV $3.2x10^{-4}$ mmHg Sol H_2O 1.98 mg/L		No existen estándares
Pireno	Pyr $C_{16}H_{10}$	MW 202.3 Log K_{ow} 4.88 PV $2.5x10^{-6}$ mmHg Sol H_2O 0.077 mg/L		No existen estándares

Tabla 1.4.- Propiedades físicas y límites permisibles de PAH en aire (continuación)

nombre	Clave formula	propiedades		Limite permisible
Criseno	Cry $C_{18}H_{12}$	MW 228.30 Log K_{ow} 5.16 PV $6.3x10^{-7}$ mmHg Sol H_2O $2.8x10^{-3}$ mg/L		3.0 µg/m³
Benzo[a]antraceno	BaA $C_{18}H_{12}$	MW 228.29 Log K_{ow} 5.61 PV $2.2x10^{-8}$ mmHg Sol H_2O 0.01 mg/L		0.1 mg/m³
reteno	Ret $C_{18}H_{18}$	MW 234.3 Sol H_2O despreciable		No existen estándares
Benzo[a]pireno	BaP $C_{20}H_{12}$	MW 252.30 Log K_{ow} 6.06 PV $5.6x10^{-9}$ mmHg Sol H_2O $2.3x10^{-3}$ mg/L		0.2mg/m³ en ambiente laboral y 0.1 mg/m³ por 10 horas de trabajo
Benzo[e]pireno	BeP $C_{20}H_{12}$	MW 252.30 Log K_{ow} ND PV $5.7x10^{-9}$ mmHg Sol H_2O $6.3x10^{-3}$ mg/L		No existen estándares
Benzo[k]fluoranteno	BkF $C_{20}H_{12}$	MW 252.30 Log K_{ow} 6.06 PV $9.59x10^{-11}$ mmHg Sol H_2O $7.6x10^{-4}$ mg/L		No existen estándares
Benzo[b]fluoranteno	BbF $C_{20}H_{12}$	MW 252.30 Log K_{ow} 6.04 PV $5.0x10^{-7}$ mmHg Sol H_2O 0.0012 mg/L		En ambiente laboral 0.1 mg/m³ por 10 horas de trabajo
Benzo[ghi]perileno	BghiP $C_{22}H_{12}$	MW 276.34 Log K_{ow} 6.50 PV $1.03x10^{-10}$ mmHg Sol H_2O $2.6x10^{-4}$ mg/L		No existen estándares
Coroneno	Cor $C_{24}H_{12}$	MW 300.3 PV $1.5x10^{-12}$ mmHg Sol H_2O $1.4x10^{-4}$ mg/L		No existen estándares

Abreviaturas: MW, peso molecular; Log K_{ow}, logaritmo de la constante de partición octanol:agua; PV, presión de vapor; Sol H_2O, solubilidad en agua.

Los tiempos de vida media de los PAH dependen de las transformaciones atmosféricas a las que estén expuestos, considerándose más estables al estar asociados a partículas con alto contenido de carbono orgánico que cuando se encuentran libres en fase gaseosa y expuestos

a la radiación solar o ser oxidadas por ozono. Generalmente la vida media es más larga para partículas más pequeñas y más corta en condiciones de lluvia [Pitts *et al,* 1978].

La fase, ya sea gaseosa o particulada, en que se encuentran los PAH al ser emitidos, así como el tamaño de partícula y sus tiempos de vida media en la atmósfera, repercuten directamente sobre la exposición de la población urbana a los PAH y sus consecuencias sobre la salud pública, sugiriéndose que su asociación a partículas favorece su capacidad para alcanzar las vías respiratorias inferiores e incluso la región alveolar en el ser humano. Siendo los PAH una fracción que se detecta principalmente en las partículas finas menores de 2.5 µm de diámetro aerodinámico y considerando que la principal exposición es a través de la inhalación de éstas, bien podrían ser un vicario de los efectos adversos atribuidos a las partículas finas [Friedlander, 2000].

1.3.2.-Fuentes de contaminación por PAH

Estos compuestos están presentes de manera natural en el petróleo y carbón tanto mineral como vegetal, y grandes cantidades de ellos son sintetizados durante la combustión incompleta de materia orgánica en los incendios forestales, liberados a la atmósfera y posteriormente depositados en agua y suelo [Schroeder y Lane, 1988]. Por ser derivados de procesos de combustión incompleta, son compuestos relativamente ubicuos, cuyos tiempos de vida media van de algunas horas hasta varios días, dependiendo de su estructura química y el medio en que se encuentran [Boström *et al*, 2002].

La actividad humana contribuye a la dispersión de PAH, principalmente por la explotación de los yacimientos naturales de petróleo y carbón mineral, y es también una importante fuente de generación durante el procesamiento y combustión de estos recursos y sus derivados, lo que ha convertido a estos compuestos en contaminantes típicamente asociados a la actividad urbana e industrial [ATSDR, 2007].

Como se ha mencionado las principales fuentes de PAH son antropogénicas destacando las emisiones de vehículos con motor de combustión a gasolina o a diesel, además de la combustión de aceite, quema de carbón y la refinación del petróleo, el consumo de gas natural, y los incineradores industriales. Cada fuente proporciona una distribución de PAH característica que puede utilizarse para evaluar las aportaciones posibles de estos compuestos

en el ambiente. Las fuentes de combustión pueden ser móviles o estacionarias. Las fuentes estacionarias incluyen a los procesos industriales de baja tecnología, calefacción residencial, y consumo de combustible en plantas de energía, mientras que las fuentes móviles incluyen a los vehículos a gasolina y a diesel que son la mayor contribución de PAH en las áreas urbanas y suburbanas [Siegl *et al,* 1993].

En las fuentes móviles las características químicas de los PAH emitidos varían de acuerdo al tipo de motor. Así, los motores que usan diesel emiten PAH de bajo peso molecular y los motores de gasolina emiten PAH de alto peso molecular, entre los que se encuentran el benzo(a)pireno y el dibenzo(a,h)antraceno. Con respecto a lo anterior, se ha descrito que para motores de combustión interna a gasolina, del total de carbono orgánico que ingresa con el combustible, aproximadamente el 70-98% es convertido a dióxido de carbono (CO_2), el 0.93-27% es monóxido de carbono (CO) y hasta un 0.18-2.63% aún son hidrocarburos no quemados o parcialmente oxidados, llamados generalmente hidrocarburos de combustión incompleta (HC). Dentro del grupo de hidrocarburos emitidos por la combustión, cerca del 2% está compuesto por PAH [Shuetzle *et al,* 1994].

El impacto de los PAH sobre el ambiente abarca aire, agua y suelo, encontrándose también en alimentos y en los tejidos de algunos organismos que habitan medios contaminados [ATSDR, 1995]. La presencia de estos compuestos en agua y suelo es atribuible principalmente al inadecuado manejo de residuos y derrames accidentales de petróleo y sus derivados, mientras que los PAH encontrados en la atmósfera son principalmente debidos a las emisiones evaporativas y de combustión incompleta de combustibles fósiles y vegetales [Boström *et al*, 2002].

Como contaminantes primarios, pueden encontrarse como el compuesto padre o en forma de derivados sustituidos, como dioles, quinonas y nitroarenos, sintetizados durante la combustión y emitidos directamente a la atmósfera [Rannug y Sundvall, 1985], mientras que como contaminantes secundarios, durante su ciclo atmosférico, son capaces de reaccionar con los radicales libres presentes en el smog fotoquímico, convirtiéndose así en derivados oxidados o nitrogenados [Pitts *et al,* 1985]. También se ha sugerido que su asociación a partículas sirve de soporte para catalizar reacciones fotoquímicas en la atmósfera y convertirse en derivados sustituidos [Pitts *et al,* 1978].

Los PAH se han encontrado también en ambientes laborales, agua, suelo, humo de tabaco y alimentos. En el ambiente ocupacional se han reportado niveles altos de BaP que fluctúan entre 22300 y 33000 ng/m^3 en los puestos de trabajo de los hornos de las plantas coquizadoras y entre 8 mil y 9 mil ng/m^3 en los procesos de grafitización, mezclado e impregnado de las plantas productoras de electrodos de grafito [Mercado ,1997].

1.3.3.-Características toxicológicas de los PAH

Los PAH están catalogados como contaminantes tóxicos del aire por los potenciales efectos adversos que pueden ocasionar a la salud y al entorno ambiental. El tiempo de exposición A PAH en los humanos varía de acuerdo a las condiciones atmosféricas prevalecientes, las concentraciones de los PAH en el ambiente, la partición de los PAH y la distribución del tamaño de las partículas con que éstos están asociados.

Los PAH, como compuestos individuales, exhiben características toxicológicas diferentes, lo que hace difícil discernir qué compuesto o grupo de compuestos son los responsables del efecto cuando se evalúan en mezclas, a veces tan complejas y poco uniformes como las presentes en los productos de combustión. En la Tabla 1.5 y 1.6 se presentan los PAH alternantes y no alternantes más comunes y considerados con algún nivel de toxicidad por el ATSDR, así como la mutagenicidad y genotoxicidad reportada para cada uno de ellos, y su categoría según la IARC (*International Agency for Research on Cancer*) y la WHO (*World Health Organization*).

Los PAH como agentes mutagénicos y carcinogénicos afectan principalmente órganos como los pulmones, la piel y la vejiga en el ser humano, es por ello el interés de conocer los niveles de concentración en aire ambiente que poseen algunos de los PAH. La naturaleza carcinogénica de los PAH en conjunto con su continua y extendida emisión a la atmósfera se ha estudiado intensamente y particularmente en áreas urbanas debido a que el riesgo de afectación a la salud asociado a PAH es más alto en las ciudades con gran densidad poblacional. Para comprender los efectos por la exposición crónica a estos compuestos atmosféricos también se requiere del conocimiento de sus mecanismos de transporte físico influidos según se presenten distribuidos en diferentes tamaños de partículas. Tomando en cuenta las fuentes de exposición, es evidente que las poblaciones humanas en riesgo son prácticamente todas las que habitan las zonas urbanas e industriales, aunque sus riesgos sean

variables, dependiendo de también de factores como la fuente y tipo de exposición [Boström *et al,* 2002].

Tabla 1.5. Grado de evidencia de carcinogenicidad de PAH alternantes en modelos de animales y evolución global de carcinogenicidad a humanos según la Agencia internacional de investigación en cáncer (IARC) y la organización mundial de la salud (WHO por sus siglas en inglés).

PAH	Anillos	IARC		WHO
		Animales	Humanos	
Antraceno	3	I	3	–
Fenantreno	3	I	3	(+/–)
Benzo[*c*]Fenantreno	4	I	3	(+/–)
Criseno	4	L	3	+
Benzo[*a*]antraceno	4	S	2A	+
Pirene	4	I	3	(+/–)
Trifenileno	4	I	3	(–)
B[*a*]P	5	S	2A	+
Benzo[*e*]pireno	5	I	3	+/–
Dibenzo[*a,c*]antraceno	5	L	3	
Dibenzo[*a,h*]antraceno	5	S	2A	+
Dibenzo[*a,j*]antraceno	5	L	3	
Perileno	5	I	3	(–)
Antantreno	6	L	3	+
Benzo[*g,h,i*]perileno	6	I	3	–
Coroneno	6	I	3	(+/–)
Dibenzo[*a,e*]pireno	6	S	2B	+
Dibenzo[*a,h*]pireno	6	S	2B	+
Dibenzo[*a,i*]pireno	6	S	2B	+
Dibenzo[*a,l*]pireno	6	S	2B	+

Abreviaturas: I= evidencia inadecuada; L= evidencia limitada; S = evidencia suficiente; 2A = Probable carcinógeno a humanos; 2B= posible carcinógeno a humanos; 3= no clasificable; - negativo; + positivo; +/- cuestionable, ( ) número limitado de estudios.

Tabla 1.6. Grado de evidencia de carcinogenicidad de PAH no alternantes para animales y humanos

PAH	**anillos**	**IARC**		**WHO**
		Animales	Humanos	
Fluoranteno	4	I	3	(+)
Benzo[*b*]fluoranteno	5	S	2B	+
Benzo[*j*]fluoranteno	5	S	2B	+
Benzo[*k*]fluoranteno	5	S	2B	+
Benzo[*ghi*]fluoranteno	5	I	3	(–)
Cyclopenta[*cd*]pireno	5	L	3	+
Dibenzo[*a,e*]fluoranteno	6	L	3	
Indeno[1,2,3-*cd*]pireno	6	S	2B	+

Abreviaturas: ver tabla anterior. Evaluados por la IARC [1983, 1987] y WHO/IPCS [1998].

1.3.4.-Biotransformación de los PAH

Los PAH como compuestos no sustituidos son lipofílicos y relativamente estables químicamente [ATSDR, 1995]. Sin embargo, pueden ser biotransformados a diferentes metabolitos electrofílicos a través del sistema enzimático del citocromo P-450 (CYP450) localizado en mayor proporción en el retículo endoplásmico de células de hígado [Desai *et al,* 2002]. El metabolismo de estos xenobióticos comprende tres fases: la fase I consiste en la formación de epóxidos mediante el CYP4501A1; en la fase II participan entre otras la epóxido hidrolasa para formar dihidrodioles y fenoles, así como enzimas de conjugación con sulfatos y glutatión; mientras que la fase III consiste en el transporte activo de estos metabolitos hacia el espacio extracelular para facilitar su excreción del organismo [Cavalieri, 1995].

Una de las características de algunos compuestos de este grupo es su capacidad para inducir su propio metabolismo a través de la activación del receptor de hidrocarburos arilo (AhR). La activación del AhR induce la expresión de diferentes isoformas de la familia CYP450, particularmente el CYP1A1 en el caso de los PAH, y en consecuencia, la activación del metabolismo de los PAH [ATSDR, 1995]. La capacidad para activar al AhR se ha visto relacionada con la estructura de los PAH, sugiriéndose que son principalmente los PAH alternantes que contienen la llamada “bay region” (Figura 1.8) en su estructura los que presentan mayor afinidad por este receptor [Boström *et al,* 2002].

1.4.-Metales en partículas atmosféricas

Los metales traza son importantes constituyentes de los aerosoles ambientales que se dividen en dos categorías, en primer lugar, los elementos propios de la corteza terrestre, que provienen principalmente de la meteorización de las rocas y la erosión del suelo y en segundo lugar, los elementos principalmente antropogénicas procedentes de la combustión, las fábricas, y otras fuentes hechas por el hombre. El estudio de la distribución de la concentración de metales en partículas atmosféricas de diferentes tamaños genera la información para el estudio de los procesos de transporte, los efectos de la meteorología, la fuente y es de vital importancia en la comprensión de los efectos sobre la salud humana [Goforth y Christoforou 2006].

Desde la perspectiva geológica los elementos traza se define a aquellos elementos en concentraciones de 1000 ppm o inferiores en la corteza terrestre. Doce elementos no entran

en esta categorización oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio, titanio, hidrogeno, fosforo y manganeso, de aquí podemos dividir a los metales traza en: pesados (con densidades superiores a 5 g/cm^3) y ligeros (con densidades menores a 5 g/cm^3).

Los niveles excesivos de metales traza dejan de ser esenciales en la vida de muchos organismos y causar efectos tóxicos. Las concentraciones elevadas de metales traza puede producirse de modo natural a resultas de fenómenos geológicos normales como la formación de menas, la mineralización de las rocas, la lixiviación y hasta la degasificación pueden ocasionar que estos metales entren a la atmosfera. También existe contribución antropogénica mediante el quemado de combustibles fósiles, la extracción de minerales, la descarga de residuos industriales, agrícolas y domésticos (por ejemplo plaguicidas).

El término de metales pesado se usa a menudo para cubrir una amplia gama de elementos metálicos que tiene normalmente masas atómicas que varían de 63 a 201 uma (unidades de masa atómica). Una clasificación más general cubre a metales y metaloides que pertenecen a los grupos que van de IIA al VIA de la Tabla Periódica, incorporando elementos semimetálicos o metaloides como el boro, arsénico, selenio y telurio. Los metales pueden existir en su forma elemental o como iones disueltos en agua, como vapor, formando sales o minerales en rocas, arenas y polvos y/o formando una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Las fuentes de emisión a la atmosfera son tanto biogénicas como antropogénicas. Las primeras provienen de minerales que se encuentran en el suelo, tales como silicatos (cuarzo –SiO_2), kaolitas [$Al_2Si_2O_5(OH)$], halita [$K(AlMg)_3SiAl_{10}(OH)$], feldespatos ($KAlSiO_8$), [$Na,Ca(AlSi)_4O_8$], carbonatos [calcita($CaCO_3$)], Dolomita [$Al,Mg(CO_3)_2$], sulfato de calcio o yeso [$CaSO_4 \cdot H_2O$] y óxidos de fierro [Fe_2O_3]. Los cuales se incorporan a la atmosfera como producto de la erosión. Como fuentes antropogénicas se pueden mencionar las fundidoras, refinerías, actividades que emplean quema de combustibles fósiles y biomasa, la actividad minera, el beneficio de bancos de materiales y la fabricación de ladrillos.

En general como constituyente de las partículas atmosféricas tanto gruesas como finas es posible detectar metales pesados como Fe, V, Cr, Co, Ni, Mn, Se, Ba, Ga, Cs, Eu, W y Au. En la fracción de partículas denominadas gruesas se puede encontrar, Ca, Al, U, Ti, Mg, Sc, La, Hf, Th y Th, en tanto que en la fracción fina se puede encontrar As, Cd, Ga, Mo, Pb, Sb, Se, W y Zn [Goforth & Christoforou 2006].

Los metales pueden encontrarse en fases sólidas y gaseosas. Pueden ser fijados por adsorción en partículas preexistentes y por otra parte formaos a partir de la erosión de suelos, de modo que se podrán encontrar en aerosoles con diámetros aerodinámicos que van desde 0.01 hasta 100 µm dependiendo de su mecanismo de formación. Los metales traza son la principal fuente de problemas de toxicidad por metales.

Aunque los estudios epidemiológicos en todo el mundo han asociado efectos adversos crónicos y agudos de salud asociados a partículas atmosféricas, nuestra comprensión de las causas exactas y los mecanismos de estos efectos sigue siendo limitada. No está claro como los componentes tóxicos se distribuyen en los diferentes rangos de tamaño de partículas que pueden existir en la atmosfera. Unos componentes de las partículas atmosféricas que se sabe tienen efectos tóxicos son los metales de transición, como el Fe, Zn y Cu, que pueden liberar radicales libres en el líquido pulmonar a través de la reacción de Fenton, y se postula que puede originar inflamación celular [Birmili *et al.* 2006].

El conocimiento de la distribución de tamaños de partículas atmosféricas en el que los metales pesados están asociados es importante, ya que esto no sólo influye en la toxicidad de un metal, por inhalación, sino que también controla la extensión a la que los metales pueden ser dispersados a través del transporte atmosférico. Las concentraciones y distribuciones de tamaño de los metales traza se rigen por la naturaleza de las emisiones a la atmósfera, así como por las tasas de deposición húmeda y seca, el procesamiento de nubes, el intercambio de aire entre la capa límite y la troposfera libre, y las transformaciones químicas. Trazas de metales se encuentran en casi todas las fracciones de aerosoles atmosféricos tamaño. La acumulación de partículas de modo (los que poseen diámetros alrededor de 0,1 a 1,0 ml) de depósito lentamente y por lo tanto pueden ser transportados a largas distancias [Samara y Voutsa, 2005].

1.4.1. Plomo

El plomo es un metal pesado, azuloso, suave y maleable, usado en varios procesos industriales. El plomo existe naturalmente en la corteza terrestre, de donde es extraído y procesado para usos diversos. Las fuentes de contaminación por plomo son múltiples e incluyen a las fundidoras, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado cocida a baja temperatura y las gasolinas con tetraetilo de plomo (que se dejaron de usar en México en 1997). Los niveles de plomo varían significativamente en todo el mundo y

dependen del grado de desarrollo industrial, la urbanización y otros factores vinculados con el estilo de vida. En las áreas urbanas próximas a fundiciones se han reportado en el aire ambiental niveles de plomo superiores a 10 $\mu g/m^3$, mientras que en las ciudades donde ya no se usa gasolina con plomo se han registrado niveles menores de 0.1 $\mu g/m^3$. En las ciudades de los países en desarrollo, los niveles de plomo relacionados con el tránsito vehicular varían entre 0.3 y 1 $\mu g/m^3$ con valores anuales medios extremos que oscilan entre 1.5 y 2 $\mu g/m^3$ [WHO, 2004].

El plomo es considerado un contaminante prioritario o criterio de la calidad del aire, que además puede ingresar en los seres humanos a través de vías indirectas. En aquellos lugares donde se usan combustibles a base de plomo, se pueden inhalar emisiones de partículas finas de los escapes de los vehículos. También se pueden ingerir las partículas que se acumulan en las superficies del suelo, ya sea directamente del suelo en los espacios de juego o después que hayan ingresado a los hogares como un componente del polvo de la vivienda. Incluso, el plomo particulado que se deposita en las plantas o en áreas agrícolas puede permanecer en los productos alimenticios e ingresar al cuerpo. Cuando el plomo es ingerido, inhalado o absorbido por la piel, resulta ser altamente tóxico para los seres vivos en general y para los humanos en particular. Se sospecha que es tóxico para los sistemas endócrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico, neurológico, y gastrointestinal además de poder afectar la piel y los riñones, causa anemia en los niños y en los adultos al impedir la formación de moléculas que transportan el oxígeno. En los adultos, la exposición a niveles sumamente bajos de plomo causa incrementos pequeños pero significativos en la presión arterial y no existe evidencia de que haya un umbral para este efecto. También en los adultos, el plomo causa enfermedades renales y afecta la fertilidad. La alta presión arterial (hipertensión) causada por la exposición al plomo, contribuye a que mueran miles de personas cada año, especialmente personas entre las edades de 35 y 50 años. Se cree que el uso generalizado que le daban en la antigua Roma (en recipientes para bebida, tubería, etc.) tuvo que ver con la decadencia de su civilización. Los romanos usaban incluso el acetato de plomo, por su dulzura, como edulcorante del vino, agudizando la intoxicación quien lo bebía [Cabrera y Valdez-Peresgasga 1999].

El plomo no es biodegradable, es persiste en el suelo, en el aire, en el agua y en los hogares. Nunca desaparece sino que se acumula en los sitios en los que se deposita y puede llegar a envenenar a generaciones de niños y adultos a menos que sea retirado.

1.4.2. Arsénico (metaloide)

El arsénico se encuentra en dos formas comunes: una gris y de aspecto metálico y otra no metálica y amarillenta. Las fuentes principales de la contaminación arsenical son las fundidoras, el agua de ciertas regiones, el humo de tabaco, algunos plaguicidas, los huevos de gallinas criadas en régimen industrial (se les da arsénico para combatir los parásitos) y los mariscos. Se usa para librar al vidrio de los tonos verdosos y se agrega al plomo para volverlo más duro. También se le emplea en la elaboración de diversos insecticidas. Antes del advenimiento de los antibióticos se le empleaba como medicamento en dosis sumamente pequeñas para tratar padecimientos como la sífilis. Para protegerse de los daños por arsénico se pueden tomar dosis de yodo orgánico, megadosis de vitamina C y comer diversos germinados. El arsénico es muy tóxico y causa daños al sistema neurológico, al sistema cardiovascular y está ligado a diversos tipos de cáncer como el de la piel. La intoxicación crónica por arsénico puede manifestarse por la aparición de llagas y un aspecto leproso. Inhalar arsénico aumenta las posibilidades de desarrollar cáncer pulmonar. Una dosis superior a los 65 miligramos suele provocar una muerte violenta. La intoxicación crónica puede causar la muerte. La pintura verde del papel tapiz de la casa donde estuvo cautivo Napoleón en la isla de Santa Helena -la pintura llamada “verde de París”, con alto contenido de arsénico- fue el veneno que terminó con su vida [Cabrera y Valdez-Peresgasga, 1999] .

1.4.3. Cadmio

El cadmio está presente en suelos contaminados, en algunas tuberías antiguas, en algunas pinturas (sobre todo de color rojo, amarillo y naranja) y en algunos plásticos. El cadmio puede ser adquirido por comer polvo contaminado, por el uso de utensilios de plástico en la alimentación, por inhalar humo de tabaco y por ingerir agua contaminada. El cuerpo humano no necesita cadmio en ninguna forma. El cadmio es dañino en dosis muy pequeñas. El envenenamiento por cadmio produce osteoporosis, enfisema pulmonar, cáncer de pulmón, cáncer de próstata, hipertensión, diversas cardiopatías y retraso en la habilidad verbal de los niños.

2.-ÁREA DE ESTUDIO

La comarca lagunera, desde el punto de vista geográfico se localiza entre los 26°45' y los 24°10' de latitud norte y entre los 104° y los 102° de longitud oeste a una altitud de 1 100 metros sobre el nivel del mar. La zona metropolitana de la comarca lagunera está conformada por las ciudades de Lerdo y Gómez Palacio municipios de Durango y la ciudad de Torreón municipio de Coahuila con una población de 800 000 habitantes. La zona conurbana de la comarca lagunera se encuentra fisiograficamente rodeada de una planicie excepto al sur que limita con la sierra de las Noas y al suroeste con la sierra del Sarnoso que forman parte de las orillas de la Sierra Madre Oriental (Figura 2.1). En general, el clima es extremoso, muy frío en enero y febrero y caluroso de julio a septiembre; el ambiente es seco o árido y con escasas lluvias en verano. Las características térmicas y de humedad son: temperatura media anual de 21.11°C; precipitación media anual: 224.6 mm, humedad 38%, con vientos dominantes de suroeste y noreste durante los meses de enero a mayo y de este sureste el resto del año (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Temperatura promedio, precipitación mensual y vientos presentes en la comarca lagunera según la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (Promedio de la última década).

TORREON	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
Temp. media (ºC)	14.2	17.0	20.7	24.0	26.8	28.3	27.3	27.0	25.0	22.0	18.1	15.4
Prec. Mens. (mm)	16.3	3.9	0.8	6.3	23.5	33.3	39.2	39.0	44.5	18.9	5.9	12.4
Vientos Máx (m/s)	18.8	22.8	21.2	26.0	27.0	20.0	22.6	18.0	22.2	17.2	22.2	20.8
(*)Vientos dominantes (m/s)	SW 5.8	NW 4.2	SW 5.2	SW 5.2	SW 5.2	E 5.0	E 4.4	SE 5.1	E 4.6	SE 4.7	NW 4.5	N 4.6

Tomado de Perfil municipal de Torreón. Secretaria de planeación y desarrollo 2002
°C Grados Celcius. mm. Medida determinada en milímetros. m/s metros por segundo. (*) SW Sur-Oeste; NW Nor-Oeste; E Este; SE Sur – Este; N Norte.

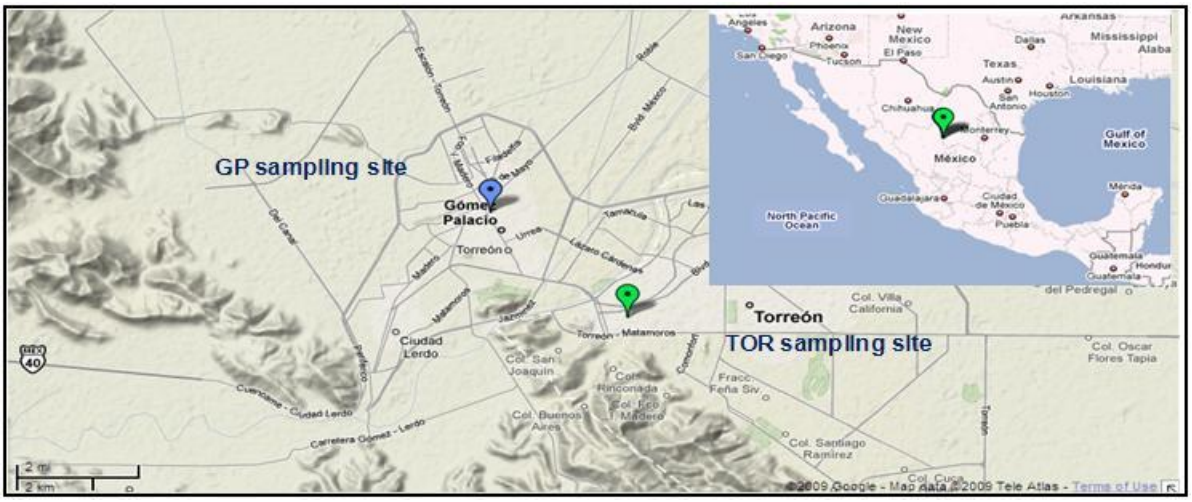


Figura 2.1 Ubicación de la comarca lagunera y poblaciones que forman la zona conurbana.

Las principales actividades regionales son: la agricultura, la industria de extracción, la industria agropecuaria, la avícola, la engorda de ganado fino para carne, la industria de productos lácteos, alimentos para ganado con muy grandes inversiones, y la producción de harinas de trigo. La industria de transformación se ubica, sobre todo, en las ciudades de Torreón y Gómez Palacio, con la manufactura de productos alimenticios, elaboradoras de refrescos y bebidas, fábricas de sustancias y productos químicos, fábricas del vestido, calzado, ensamble y reparación de máquinas, editoriales, imprentas e industrias conexas textiles. La minería es una actividad regional de poderosa producción nacional que se concentra en Torreón con la Metalúrgica más grande de América Latina, que procesa la mayor cantidad de plata del país; además de: plomo, zinc, oro, cadmio y otros minerales. En La Laguna de Durango se cuenta con grandes yacimientos de mármoles, ónix y calizas marmóreas diseminadas por toda el área de la gran planicie lagunera.

3.-OBJETIVOS

3.1.-OBJETIVO GENERAL

Determinar el contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos y metales en partículas atmosféricas de diferentes diámetros aerodinámicos de la Comarca Lagunera, México.

3.2.-OBJETIVOS PARTICULARES

1.-Identificar y cuantificar la presencia de 16 PAH en extractos orgánicos de partículas atmosféricas de seis diferentes tamaños: <0.49, 0.49 - 0.95, 0.95 - 1.5, 1.5 - 3.0, 3.0 - 7.2 y 7.2-10 µm de diámetro obtenidos con el impactor de cascada de alto volumen en la cuenca atmosférica de la zona conurbana de la Comarca Lagunera.

2.- Determinar el contenido de metales Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Pb y As en extractos acuosos de partículas atmosféricas seis diferentes tamaños: <0.95, 0.95 - 1.5, 1.5 - 3.0, 3.0 - 7.2 y 7.2-10 µm obtenidos con el impactor de cascada de alto volumen de la cuenca atmosférica de la zona conurbana de la Comarca Lagunera.

3.-Determinar la distribución por masa de partículas atmosféricas menores a 10 µm de diámetro aerodinámico

4.- Determinar la distribución de PAH en los diferentes tamaños de partículas capturadas

5.- Determinar la distribución de metales detectados en los diferentes tamaños de partículas colectados

6.-Caracterizar la calidad del aire de la comarca lagunera afectada por partículas atmosféricas de diferentes tamaños.

4.-METODOS

4.1.-Estrategia experimental

La estrategia optimizada para la caracterización de la distribución de masa, el contenido de PAH y metales asociados por tamaño de partícula atmosféricas (PA); se resumen en la figura 4.1. Con un esquema de la estrategia experimental general y los métodos empleados.

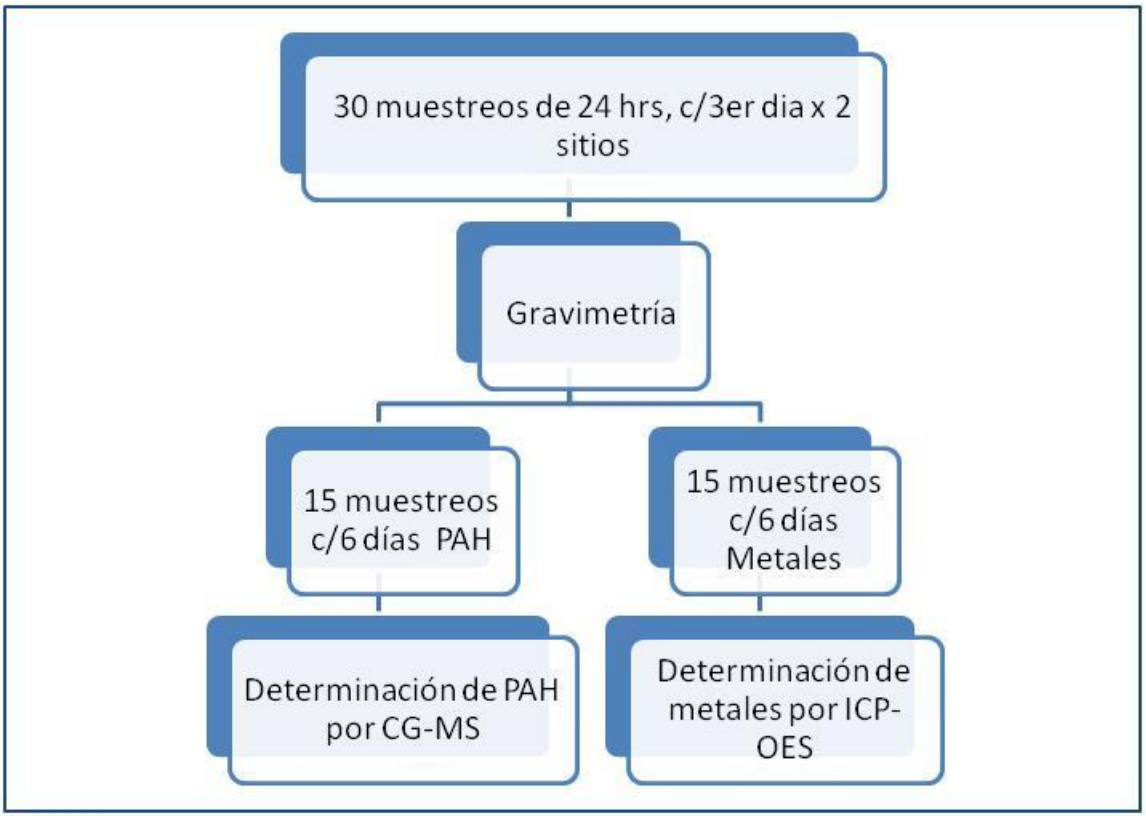


Figura 4.1.- Estrategia experimental para el estudio de PA en dos sitios de la zona conurbana de la comarca lagunera. GC-MS= cromatografía de gases acoplado a detector de masas, ICP-OES= espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente.

Para que la recolección de las PA fuera el adecuado para el tipo de análisis que se realizó, se decidió hacer le muestreo cada tercer días cambiando las condiciones de colecta y manejo de filtro según se tratara del tipo de análisis a realizar (Para PAH o metales), el procedimiento adecuado se describe más adelante en cada una de las secciones pertinentes.

4.2.-muestreo y gravimetría de las PA

El muestreo se realizó del 6 de abril hasta el 1 de julio de 2007 y se emplearon dos equipos de alto volumen (Graseby-Andersen) cada uno tenía acoplado un sistema de impactadores en cascada (Tish Enviromental, series 230), que permiten la obtención de 6 diferentes tamaños de partículas desde 10 hasta <0.49 µm de diámetro aerodinámico. Los equipos operaron bajo los lineamientos de la NOM-035-SSA-1993, con una frecuencia de operación de 24 horas cada tercer día, completándose un total de 30 días monitoreados. Los sitios de monitoreo seleccionados fueron los respectivos centros urbanos de las ciudades de Gómez Palacio (GP) y de Torreón (TOR) que pertenecen a la denominada zona metropolitana laguna. Uno de los equipos de muestreo se colocó en la azotea del palacio de la presidencia municipal de Gómez Palacio a 8.6 m de altura con respecto al nivel de la calle y ubicación georeferenciada de 25°34.220' latitud norte y 103°27.618' longitud oeste. El segundo equipo se instaló en la azotea del edifico del archivo municipal de Torreón a una altura del suelo de 8.8 m y ubicación geográfica a 25°32.398' latitud norte y 103°27.618' longitud oeste. Entre ambos sitios de monitoreo se registró una distancia de 4.9 km y el sitio TOR estaba orientado hacia el suroeste del sitio GP (Figura 4.2).

Para la recolección de las partículas atmosféricas los equipos de muestreo de alto volumen equipados con los impactadores en cascada operaron con un caudal de aspiración promedio de 68 m^3/h y las PA fueron colectadas en filtros de microfibra de vidrio (Whatman G628) de 5 x 5 pulgadas y de 8 x 10 pulgadas, los primeros fueron ranurados manualmente para ser colocados en los impactadores. De esta manera se pudieron colectar seis fracciones de tamaño de PA: 10~7.2, 7.2~3.0, 3.0~1.5, 1.5~0.9, 0.9~0.49 y <0.49 µm de diámetro aerodinámico (figura 4.3).

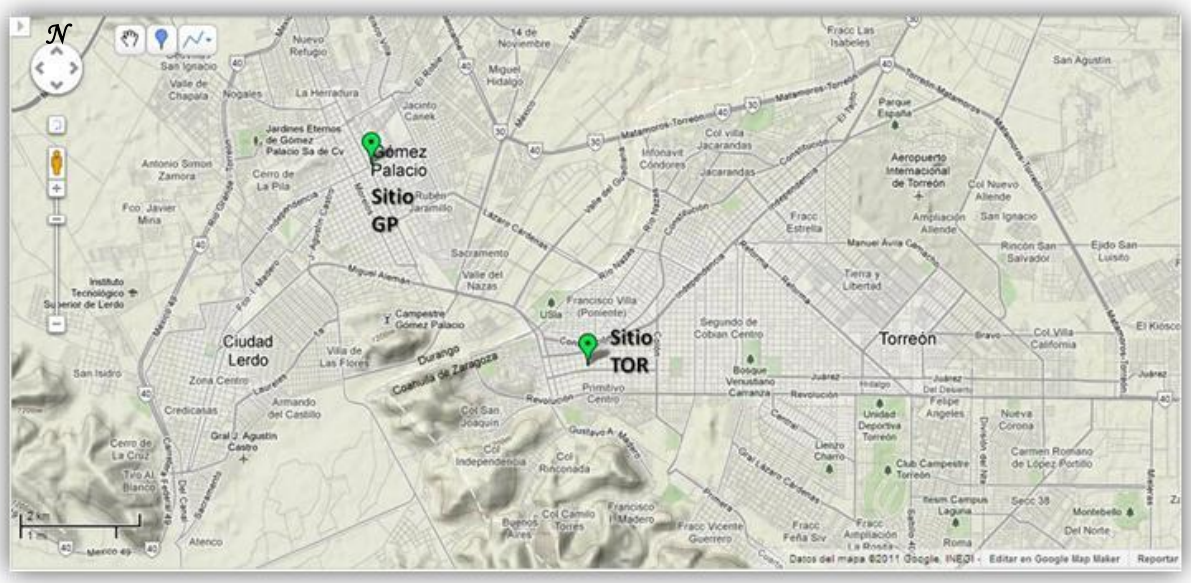


Figura 4.2.- ubicación de los sitios de muestreo. Las marcas indican el lugar exacto donde se colocaron los equipos de captación de PA. Imagen tomada de http://maps.google.com.mx/

Los filtros de micro fibra de vidrio antes del muestreo fueron acondicionados de la siguiente manera: de un total de 500 hojas de tamaño de 8 x 10 pulgadas, se seleccionaron 350 que fueron cuidadosamente cortados y ranurados sobre una superficie de plástico (previamente limpiada y acondicionada con agua, extrán y posterior enjuague con agua destilada y acetona) y la ayuda de un bisturí No. 11, el total de filtros fue divido en 2 partes: una para la determinación de PAH y la otra para la determinación de metales.

Todos los filtros fueron preparados según fueran a ser empleados para la determinación de PAH o metales (los procedimientos de preparación para cada analito de interés se describen más adelante), Y posteriormente horneados a 400°C por 8 horas y acondicionados por 24 horas a temperatura de 23°C ± 2°C y humedad de 50% antes de ser tarados para el análisis gravimétrico en una balanza analítica con 0.01 mg de precisión (Ohaus-Discovery) ubicada en un cuarto de pesaje acondicionado con un humidificador y aire acondicionado (York mini-split) que permite conseguir los niveles de humedad y temperatura requerida.

Una vez realizado el muestreo y con los filtros colmados de PA, estos eran acondicionados de nuevo a la temperatura, humedad y tiempo antes mencionados para realizar la gravimetría correspondiente para la determinación de la masa y la concentración de PA colectadas.

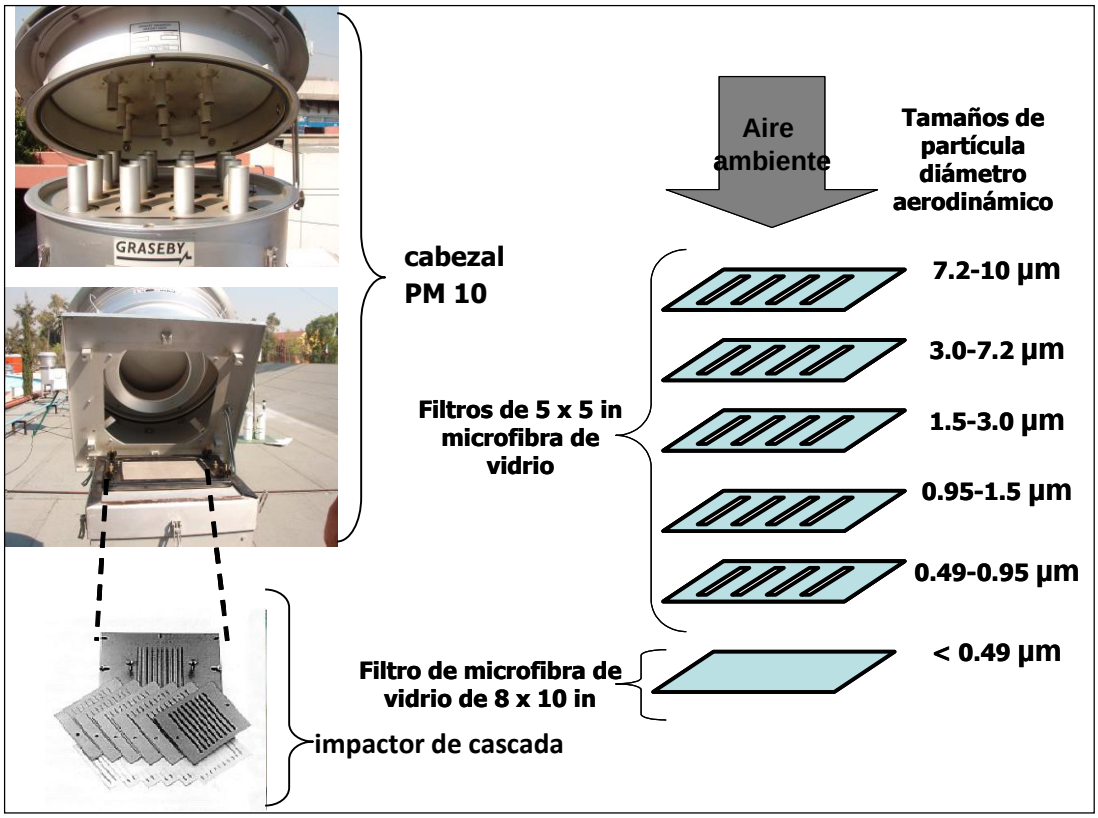


Figura 4.3.- El muestreador o monitor de alto volumen es una unidad compacta que consiste en un cuerpo de protección; un motor eléctrico; un aspirador de alto volumen; un sistema de sujeción de impactores de cascada, el cual consiste en una serie de 5 placas de aluminio anodizado ranuradas de 6 x 7 in que aceleran el flujo de aire con partículas, las cuales serán retenidas por impacto en cada una de las placas de acuerdo al punto de corte según su diámetro aerodinámico pudiendo retener hasta 6 tamaños o fracciones de partículas desde un intervalo de menores 0.49 hasta 10 µm de diámetro aerodinámico

Cabe mencionar que los impactores o impactadores de cascada se emplean para segregar partículas de diferentes tamaños, la colección de las partículas se basa en el principio de inercia, las partículas viajan en la misma dirección del flujo de aire, debido al arreglo del impactor de cascada, el flujo cambia bruscamente de dirección, las partículas con mayor energía cinética continuarán en el flujo de aire en tanto que las de menor energía se impactarán en un medio de recolección (Figura 4.4).

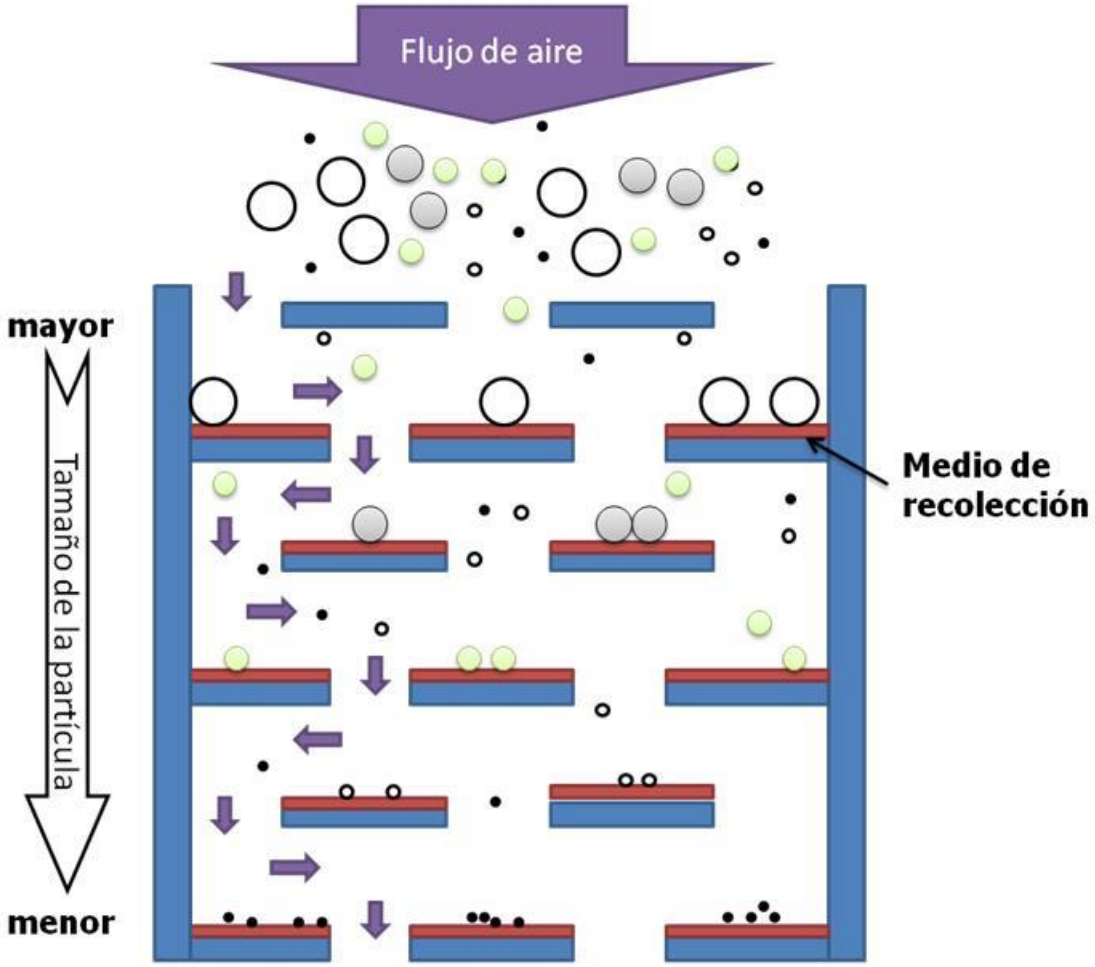


Figura 4.4.- Esquema de la segregación de PA con el impactor o impactador de cascada. Los círculos representan los diferentes tamaños de partículas atmosféricas suponiendo que sean esféricas

4.3.- Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH)

Para la determinación del contenido de PAH en las partículas atmosféricas de diferentes tamaños de la zona metropolitana laguna (ZML), se prepararon un total de 180 filtros de microfibra de vidrio para 15 muestreos de 24 horas cada 6 días con un horario de operación de los equipos muestreadores de 00:00 a 24:00 horas, los filtros se colocaban aproximadamente 6 horas antes de iniciar el muestreo.

Los filtros de microfibra de vidrio (Whatman G628) para este análisis fueron acondicionados antes de su uso. Los filtros que se colocaron en las diferentes secciones del impactor fueron cortados y ranurados manualmente a partir de un filtro de 8 x 10pulgadas con ayuda de un bisturí No 11, posteriormente fueron enjuagados con acetona (Fisher), acondicionados a 400°C por 8 horas para volatilizar cualquier residuo orgánico y posteriormente estabilizados en un cuarto de pesaje por 24 horas a temperatura de 23°C ± 2°C y humedad de 50% antes de ser tarados para el análisis gravimétrico, luego cada uno de los filtros fue protegido con una envoltura de papel aluminio y colocados dentro de sobres manila color amarillo para su almacenamiento y transporte. Para la instalación de los filtros en las diferentes secciones del impactador en cascada, se utilizó una pinza de plástico que se limpió con diclorometano (Fisher).

4.3.1.-Gravimetria

La determinación gravimétrica de las PA atmosféricas colectadas se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de calidad del aire del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV).

Luego de cada 5 días de muestreo, los filtros colmados de PA fueron transportados a las instalaciones de CIMAV-Chihuahua, donde se realizó el análisis gravimétrico con ayuda de una balanza con precisión de 0.01 mg marca OHAUS modelo Discovery. El peso de tara y de análisis requirió del acondicionamiento de los filtros por 24 horas a temperatura de 23°C ± 2°C y humedad de 50% tal y como se describe en el apartado 4.2 de este trabajo.

4.3.2.- Extracción orgánica de las PA

La extracción orgánica y análisis químicos de PAH se llevaron a cabo con el apoyo de la Dra Violeta Mugica Alvarez en las instalaciones del laboratorio de Química Aplicada de la división de Ciencias Básicas e Ingenierías de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, siguiendo y optimizando los lineamientos descritos en el método EPA TO-13.

Para evaluar y asegurar la reproducibilidad del procedimiento de extracción se usó como estándar de trabajo de referencia el polvo urbano SRM 1649a del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST). De manera similar que las muestras de PM, se prepararon extractos de 6 muestras de 20 mg del SRM 1649a, además de filtros blanco de campo.

La extracción orgánica de las PA en los filtros se realizó mediante el método de ultrasonido, para cada muestra, la extracción se efectuó con un tubo de ensaye (de vidrio de 40 x 200mm y tapón rosca de baquelita) con 30 a 40 mL de diclorometano (DCM –Fermont grado HPLC-), el cual se colocó en baño ultrasónico por 10 minutos, repitiendo la misma operación en tres ocasiones teniéndose un volumen final de extracto de 90-120 mL, posteriormente el extracto de DCM se filtró a través de una membrana de nylon (Acrodisc Syringe Filters with Nylon Membrane 25 mm –PALL CORPORATION) de 0.42 µm de poro, el filtrado se concentró a casi 2 mL en un sistema de rotavapor sin exceder los 45°C y 80 rpm. El extracto se traspasó a un vial ámbar que contenía un “inserto” de vidrio y colchón de plástico con capacidad de 0.2 mL (VWR) y se continuó evaporando el DCM hasta 0.1 mL con un flujo de nitrógeno (Praxair). Posteriormente el vial fue sellado con ayuda de una pinza, tapón horadado y septa de silicón para posteriormente ser almacenado a -20°C hasta su análisis.

Cabe mencionar que se hizo una limpieza exhaustiva de material del vidrio que se utilizó, para garantizar la pureza de la extracción obtenida. El material fue lavado con una solución al 20% de extrán y enjuagado con agua del grifo. Posteriormente se lavó con agua bidestilada y se secó con metanol en una estufa de secado por 24 h a 70°C. Antes de su uso, se enjuagó con una mínima cantidad de DCM.

4.3.3.- Análisis de PAH por CG-MS

La identificación y cuantificación de los PAH contenidos (figura 4.5) en los extractos de PA, se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890 acoplado a un detector de ion selectivo de masas HP 5972 con un puerto de inyección tipo split/splitless, columna DB-5 (metil-fenil silicón 95-5 %) de 0.32 mm de diámetro y 30 m de longitud. El gas acarreador fue helio ultra puro y se utilizó un programa de temperatura que inicia a 65°C por 2 minutos aumentando gradualmente a razón de 18°C/min hasta alcanzar 320°C durante 10 min. El espectrómetro de masas operó con una línea de transferencia a 280°C, 70 eV de energía en el impactador de electrones en el modo de barrido con al menos 5 barridos por pico que no es excedan un min/barrido, la optimización y estandarización de la abundancia de las bandas espectrales fueron verificadas con decafluorotrifenilfosfina (DFTPP). La calibración del equipo se efectuó con curvas de calibración de una mezcla de multicomponentes de estándares de referencia que contenía 17 PAH (SMA-300 Ultra Scientific USA 1000 µg/mL) en un mínimo de 5 niveles de al menos tres soluciones independientes.

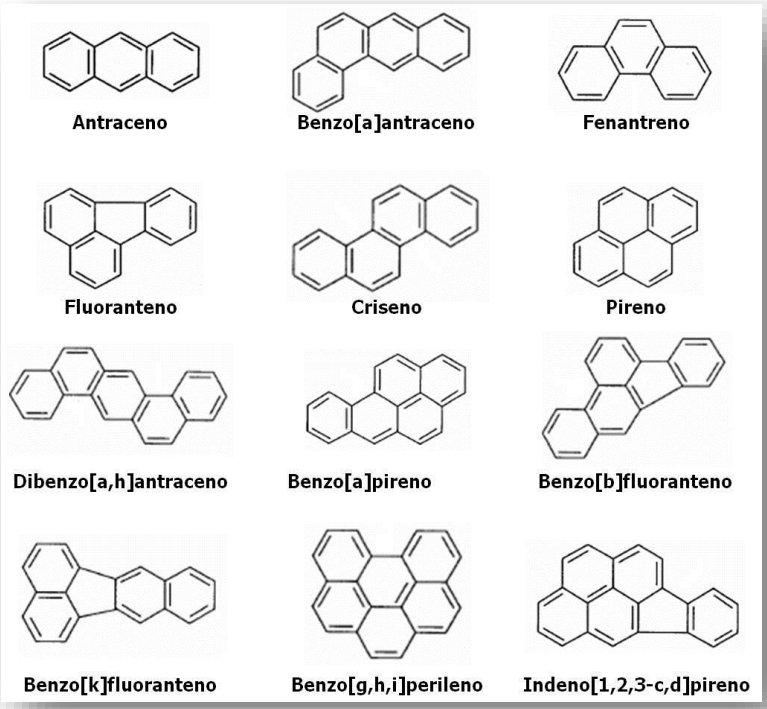


Figura 4.5.- 12 de los 17 PAH contenidos en el estándar de referencia SMA-300 Ultra Scientific clasificados por la EPA como contaminantes prioritarios.

En la tabla 4.1 se resumen las condiciones técnicas de método de evaluación de PAH. Los extractos orgánicos provenientes de las PA fueron evaluados en las mis condiciones que los estándares y los resultados se compararon con las espectros de referencia de la biblioteca NIST MS ChemStation integrada en la computadora del Cromatografo y con los espectros y curvas tipo que resultaron del análisis de los estándares certificados. Todas las determinaciones de PAH en las muestras se hicieron por duplicado, y para evaluar la recuperación de PAH con el método aquí empleado se usó el estándar de referencia SRM 1649a (NIST) que contenía 12 de los PAH de interés. También se analizaron blancos de campo y muestras blanco que se le adicionaron concentraciones conocidas de PAH deuterado (acenafteno-D10 dueterado en el carbono 10 - UltraScientific ATS 110-1 y criseno-D12 con deuterio en el carbono 12 - UltraScientific ATS 120-1) como parte del control de calidad. El promedio de recuperación de PAH con el método aquí empleado osciló entre 54 y 113% (tabla 4.2). Estos valores de recuperación se sitúan ligeramente de bajo de los típicos valores de recuperación de 60 a 120% indicados en el método EPA IO-13. Cabe mencionar que el Pyr fue la única especie de PAH con un valor de recuperación debajo del 60%, Gutiérrez[12] (2005) también reporta valores de recuperación de 55 a 105% con un método semejante al empleado en este trabajo y con el mismo estándar de referencia (SRM 1649a).

Tabla 4.1. Características del método de cuantificación de Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) utilizado en este trabajo

PAH	toxicidad	clave	(ng/µL)			CV %
			LD	LC	rango lineal	
Naftaleno	nc	Naf	0.02	0.05	0.02 -1.56	12
2-Me-Naftaleno	nc	Mnf	0.03	0.10	0.02 -1.56	12
acenaftileno	nc	Acn	0.01	0.02	0.02 - 0.78	7
Acenafteno	nc	Ace	0.03	0.09	0.02 - 0.78	8
Fluoreno	nc	Flo	0.03	0.06	0.02 -1.56	8
Fenantreno	nc	Phe	0.01	0.03	0.02 -1.56	11
Antraceno	nc	Ant	0.01	0.03	0.02 -1.56	10
Fluoranteno	nc	Flu	0.01	0.03	0.02 -1.56	8
Pireno	nc	Pyr	0.01	0.02	0.02 -1.56	10
Benzo(a)antraceno	C	BaA	0.02	0.05	0.02 -1.56	7
Criseno	nc	Chr	0.01	0.04	0.02 -1.56	8
benzo(b)fluoranteno	C	BbF	0.01	0.02	0.02 - 0.78	8
benzo(k)fluoranteno	C	BkF	0.02	0.05	0.04 - 0.78	10
benzo(a)pireno	C	BaP	0.02	0.05	0.04 - 0.78	11
indeno(123-cd)pireno	C	Ind	0.03	0.13	0.04 - 0.78	12
dibenzo(ah)antraceno	C	DahA	0.02	0.05	0.04 - 0.78	10
benzo(ghi)perileno	C	BghiP	0.03	0.09	0.04 - 1.56	9

nc: no carcinógeno**, c=** carcinógeno (Broström *et al.*, 2002)**, LD=** limite de detección**, LC=** limite de cuantificación**, CV=** coeficiente de variación. La calibración del GS-MS se verificó diariamente**.**

Tabla 4.2. Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos cuantificados en el estándar de referencia SRM 1649a con el método empleado en este trabajo

PAH	clave	SRM 1649a (NIST) valor µg/g			CV	Recuperado %
		certificado	exp	DE		
fenantreno	Phe	4.1	2.5	0.23	9	60
antraceno	Ant	0.4	0.4	0.02	6	87
fluoranteno	Flu	6.5	3.9	0.26	7	61
pireno	Pyr	5.3	2.8	0.13	5	54
Benzo(a)antraceno	BaA	2.2	1.1	0.05	4	48
criseno	Chr	3.0	3.0	0.15	5	98
benzo(b)fluoranteno	BbF	6.5	3.2	0.16	5	49
benzo(k)fluoranteno	BkF	1.9	1.8	0.11	6	94
benzo(a)pireno	BaP	2.5	1.3	0.03	2	54
indeno(123-cd)pireno	Ind	3.2	2.2	0.18	8	70
dibenzo(ah)antraceno	DahA	0.3	0.3	0.04	14	113

Los porcentajes de recuperación de PAH para el estándar de trabajo SRM 1649a fueron obtenidos de 5 extracciones independientes y determinaciones por duplicado.**SRM 1649a (NIST)=** Standard Reference Material 1649 Urban Dust – National Institute Standard Technology. **Certificado=** valor de referencia, **exp=** valor obtenido. **DE=** desviación estándar, **CV=** coeficiente de variación (porcentaje), recuperado **%**= porcentaje de recuperación.

Los PAH identificados en el presente estudio fueron: Acenafteno (Ace, 3 anillos), fenantreno (Phe, 3 anillos), antraceno (Ant, 3 anillos), fluoranteno (Flu, 4 anillos), pireno (Pyr, 4 anillos), criseno (Chr, 4 anillos), benzo(a)antraceno (BaA, 4 anillos), benzo(b)fluranteno (BbF, 5 anillos), benzo(k)fluoranteno (BkF, 5 anillos), benzo(a)pireno (BaP, 5 anillos), indeno(1,2,3-c,d)pireno (Ind, 6 anillos), dibenzo(a,h)antraceno (DahA, 5 anillos) y benzo(g.h.i)perileno (BghiP, 6 anillos) tal y como se muestran en la figura 4.5. El análisis estadístico fue realizado con ayuda del programa minitab 15 y excel 2007 para detectar diferencias significativas entre los grupos de datos, el valor de *p* menor de 0.05 se consideró estadísticamente diferente., la media aritmética, mediana y percentiles 25% y 75% fueron calculados para caracterizar la distribución de los datos.

4.4.- Determinación de metales [método IO-3.2, EPA 1999b]

Para la determinación de metales asociados a las partículas atmosféricas (PA) de diferentes tamaños de la ZML, se obtuvieron un total de 180 filtros de microfibra de vidrio en 15 muestreos de 24 horas cada 6 días con un horario de operación de los equipos muestreadores de 00:00 a 24:00 horas, los filtros se colocaban aproximadamente 6 horas antes de iniciar el muestreo. Los filtros colmados con partículas fueron preparados para el análisis de metales mediante el método EPA IO-3.1.

Los filtros de microfibra de vidrio (Whatman G628) para este análisis fueron acondicionados antes de su uso. Los filtros de 5 x 5 pulgadas que se colocaron en las diferentes secciones del impactor fueron cortados y ranurados manualmente a partir de un filtro de 8 x 10 pulgadas con ayuda de un bisturí No 11 y sobre una superficie de plástico previamente acondicionada, posteriormente fueron enjuagados con acetona (Fisher), acondicionados a 400°C por 8 horas para volatilizar cualquier residuo orgánico y posteriormente estabilizados por 24 horas a temperatura de 23°C ± 2°C y humedad de 50% antes de ser tarados para el análisis gravimétrico, luego los filtros fueron protegidos poniendo cada uno al interior de una bolsa de plástico y a su vez colocados dentro de sobres manila color blanco para su almacenamiento y transporte. Para la instalación de los filtros en las diferentes secciones del impactador en cascada, se utilizó una pinza de plástico que se limpió con diclorometano (Fisher).

La determinación gravimétrica de la concentración de partículas atmosféricas se realizó como se describe en la sección 4.3.1.

4.4.1.-Extraccion acida de metales

La extracción acida de metales asociadas a las PA atrapas en los filtros de microfibra de vidrio se realizó en las instalaciones del laboratorio de análisis de calidad del agua del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados con la asesoría del M.C. Alejandro Benavides

A los filtros de 8 x 10 pulgadas colmados de partículas se cortó de su centro una fracción de 3 x 3 cm para realizar la extracción, en tanto que los filtros de 5 x 5 pulgadas fueron cortados en cuadros de 0.5 cm de tamaño. Todos los cortes de los filtros se realizaron sobre una superficie de plástico y posteriormente, para poder realizar la extracción acida caliente, fueron colocados en viales de teflón ("liner" de teflón TFM –XP1500 plus CEM) con una mezcla de

HNO_3/HCl/HF (Instra-analyzed, Baker) y sometidos al horno de microondas (CEM modelo MARSX) con una programación específica que se detalla en la tabla 4.3.

Los extractos ácidos obtenidos de la operación del horno de microondas fueron filtrados a través de una membrana de polipropileno (Pall Life sciences, model 61756) de 25 mm y 0.45 um de poro, la cual defue colocada en un *holder* de polipropileno (Cole-Parmer, YO-06623-32) que se conectó a una jeringa de plástico (Benton-Dickinson) sin aguja de 60 mL de capacidad y el filtrado se colectó en botellas de plástico polipropileno de 50 mL de capacidad y se colocaron en refrigeración hasta su análisis por ICP-AES a mas tardar tres días después. El volumen final de final de extracción fue de 25 mL.

Tabla 4.3.-Programa de operación del horno de microondas MARSX para la extracción de metales asociados a partículas atmosféricas atrapadas en filtros de microfibra de vidrio

Stage	Power %	Set point	Dwell time (min)	Max time	
1	50	20	2:00	5:00	Condiciones extracción 1
2	50	40	5:00	6:00	
3	50	60	2:00	3:00	
4	60	80	2:00	3:00	
5	70	100	15:00	16:00	
neutralización					
6	60	20	3:00	3:00	Condiciones extracción 2

Stage: etapa, **power %**: porcentaje de potencia a 1500 watts de operación del horno, **set poin**t: punto de potencia al inicio de la etapa. **Dwell time**: intervalo de tiempo del incremento de la potencia en que opera cada etapa, **Max time**: tiempo máximo de operación de la etapa.

4.4.2.-Analisis de metales mediante ICP-OES

Esta sección describe el procedimiento de evaluación de metales que se sigue en el protocolo del método IO-3.4, el cual fue desarrollado en el laboratorio de análisis químicos del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV-Chihuahua) con ayuda y asesoría de la M.C. Silvia Miranda.

Los metales contenidos en los extractos ácidos obtenidos de las PA atrapadas en los filtros fueron determinados mediante ICP-AES con un equipo Termo Jarrel Ash (iris AP / DUO) instrumento secuencial con varios elementos. El sistema fue calibrado con estándares certificados en una mezcla de 19 metales en HNO_3 (QCS-19, High-Purity™ Standards) con

curvas de calibración con un mínimo de cinco niveles de concentración, de al menos cuatro soluciones independientes, preparadas con diluciones previas con ácido clorhídrico al 2 % (Merck suprapuro). En la Tabla 4.4. Se proporciona un resumen de las condiciones técnicas del método. El equipo de ICP-AES operó con gas Argón grado ICP (Praxair), y condiciones de introducción de muestra de 26 psi de presión de nebulización, 100 rpm de bomba de flujo y 30 segundos de tiempo de lectura. El análisis de las muestras se realizó con las mismas condiciones de los estándares, con verificación continua de calibración (cada 20 determinaciones).

Tabla 4.4.- Características del método de cuantificación de metales con el equipo Thermo Jarrel, se muestran todas los elementos que se cuantificaron con el estándar de referencia multielemento QCS-19, el cual contienen 19 elementos.

Elemento	Nombre	λ analítica	LD (µg/mL)
As	Arsénico	189.04	2.20
Be	Berilio	317.93	0.47
Ca	Calcio	226.50	0.72
Cd	Cadmio	237.86	0.03
Co	Cobalto	284.33	0.02
Cr	Cromo	324.75	0.03
Cu	Cobre	259.94	0.34
Fe	Fierro	280.27	0.73
Mg	Magnesio	257.61	0.06
Mn	Manganeso	281.62	0.03
Mo	Molibdeno	231.60	0.07
Ni	Níquel	220.35	0.08
Pb	Plomo	231.15	0.07
Sb	Antimonio	336.12	0.38
Se	Selenio	276.79	0.35
Ti	Titanio	310.23	0.09
Tl	Telurio	213.86	0.30
V	Vanadio	189.04	0.09
Zn	Zinc	317.93	1.18

Elemento= metal contenido en el estándar de referencia**, λ analítica**= longitud de onda que se consideró para la identificación y cuantificación de la energía de emisión del elemento, **LD=**limite de detección en ppm.

Con el fin de evaluar la recuperación de metales a través del método anterior se empleó el estándar de referencia 1649a SRM que tuvo 11 de los metales de interés. Del mismo modo, concentraciones conocidas de metales (QCS-19) se añadieron a las muestras en blanco y también se determinó la concentración de metales en filtros blancos para el control de calidad (Tabla 4.5). El promedio de recuperación de metales (QCS-19) que se adicionaron a los filtros limpios varió entre 64.7□65% y 100.3□100%, estos datos son semejantes a los que se reportan por Smichowski y cols. [2005] con valores de 85 a 92% y por Gutiérrez [2005] con valores de ambos con el mismo estándar de referencia. Los metales identificados en este estudio fueron:

Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Ti. Otros elementos como As, Be, Cd, Co, Cr, Mg, Mo, Se, Sb, Tl y V no se detectaron.

Tabla 4.5.- Contenido de metales en el estándar de referencia SRM 1649a (NIST), blancos de trabajo y porcentajes de recuperación obtenidos con el método utilizado en este trabajo para el estándar de referencia y blancos dopados con estándares certificados multielemento QCS-19 (High-Purity™ Standards).

elemento	referencia	experimental	blancos		Recuperación (%)	
	NIST (mg/kg) €	(mg/kg)	media	D.E.	NIST	QCS-19
As			7.9	0.5		65
Be			N.D.			91
Ca			8547.4	531.3		53
Cd	26	23.34	N.D.		89.8	90
Co	16.4	17.50	16.6	1.1	106.7	91
Cr	211	141.97	5.5	0.5	67.3	91
Cu	223	196.42	N.D.		88.1	98
Fe	2.98%	2.35	197.7	20.9	79.0	96
Mg	0.92%	--	769.7	74.3	--	85
Mn	237	196.42	6.3	0.4	82.9	89
Mo			2.9	0.4		94
Ni	166	138.08	80.7	8.3	83.2	88
Pb	1.24%	0.99	28.5	3.1	80.0	86
Sb	29.9	23.92	4.8	0.7	80.0	86
Se	25.6	21.39	12.7	1.1	83.6	100
Ti			5.3	0.6		94
Tl			28.4	2.9		98
V	345	278.10	2.5	0.3	80.6	90
Zn	0.168%	0.13	3123.4	167.9	78.1	66

€= concentración reportada en el certificado del SRM 1649a en mg/kg excepto donde se indica en porcentaje, **blancos**= concentración en mg/kg de al menos 10 filtros, **D.E.=**desviación estándar. **Recuperación (%)**= porcentaje de recuperación obtenido para los diferentes estándares de referencia. las concentraciones de 2.0 mg/L se adicionó un volumen de a los filtros de microfibra de vidrio que fueron tratados como blancos de campo. **--**= no determinado, N.D.= no detectado

El análisis estadístico fue realizado con ayuda del programa minitab 15 y excel 2007 para detectar diferencias significativas entre los grupos de datos, el valor de *p* menor de 0.05 se consideró estadísticamente diferente.

5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se presentan los datos de concentración de partículas atmosféricas (PA) de seis diferentes fracciones de tamaño, las cuales fueron obtenidos de 30 días de monitoreo atmosféricos en dos sitios de la zona metropolitana de la comarca lagunera (ZML) de manera simultánea durante tres meses de la época seca caliente en el año 2007. A su vez también se reportan las concentraciones de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) y metales asociados a PA, siendo el primer de trabajo de este tipo desarrollado en toda república mexicana.

5.1.-Distribución de la concentración de PA

Durante el periodo de muestreo PA, la temperatura promedio diaria fue de 27 °C con una media mínima de 21°C y media máxima de 32 °C. Durante el muestreo número 21 se presentó lluvia de 153 mm de precipitación y en los muestreos número 13 y 28 se presentaron intemperismos severos (tolvaneras) con rachas de vientos máximas de 55 km/h, en general, la velocidad promedio del viento fue de 7 km/h con dirección predominantemente noreste. La presión atmosférica promedio fue de 749.6 mm Hg.

En las tablas 5.1 y 5.2 se presentan los valores de la concentración de partículas atmosféricas correspondientes a los sitios de monitoreo denominados Gómez Palacio (GP) y Torreón (TOR) respectivamente, estos datos han sido empleados para obtener las gráficas de barras 5.1 y de cajas 5.2. Con respecto a la concentración en aire de partículas por tamaño (fracciones), los valores promedios para todo el periodo de muestreo en el sitio GP fueron 12.66, 17.94, 7.97, 6.84, 7.32 y 38.69 µg/m^3 para las fracciones 10~7.2, 7.2~3.0, 3.0~1.5, 1.5~0.9, 0.9~0.49 y <0.49 µm de diámetro aerodinámico (D_p) respectivamente, en tanto, para el sitio TOR los valores obtenidos de 10.27, 18.81, 8.98, 7.97, 6.73 y 29.71 µg/m^3 fueron para las seis fracciones de 10~7.2 hasta <0.49 µm respectivamente.

Tabla 5.1.- concentración (µg/m³) a diferentes diámetros de partículas atmosféricas para el sitio de GP según el día de la semana.

concentración de partículas por tamaño en el sitio **GP**										
			tamaño (diámetro aerodinámico en µm)							
Muestreo	**mes**	**Día**	**10~7.2**	**7.2~3.0**	**3.0~1.5**	**1.5~0.9**	**0.9~0.49**	**<0.49**	**<1.5**	**total**
1	abril	Jueves	8.58	12.78	5.16	4.50	*	22.47	26.97	53.49
2		Sábado	15.80	20.99	7.83	6.57	6.03	39.32	51.92	96.54
3		Martes	17.24	24.62	9.48	7.51	7.20	45.06	59.77	111.11
4		Viernes	4.35	8.19	2.78	3.35	3.76	23.03	30.14	45.46
5		Lunes	11.52	20.33	6.87	7.91	6.65	38.05	52.61	91.33
6		Jueves	10.41	17.43	6.43	6.63	6.83	36.70	50.16	84.43
7		Domingo	6.81	10.66	5.22	4.22	5.74	29.32	39.28	61.97
8		Miércoles	16.12	24.95	9.57	9.42	9.29	42.07	60.78	111.42
9		Sábado	12.27	15.03	8.26	8.73	9.22	73.24	91.19	126.75
10	mayo	Martes	8.82	14.29	5.71	8.22	8.96	38.85	56.03	84.85
11		Viernes	9.76	20.44	8.39	6.68	6.61	40.61	53.90	92.49
12		Lunes	8.63	18.30	5.89	5.46	6.48	23.15	35.09	67.91
13		Jueves	45.49	16.60	37.29	18.09	27.90	61.20	107.19	206.57
14		Domingo	8.81	25.15	11.53	7.04	5.81	31.00	43.85	89.34
15		Miércoles	4.82	7.94	2.79	3.56	4.31	8.03	15.90	31.45
16		Sábado	9.59	19.43	7.71	6.00	6.54	20.13	32.67	69.40
17		Martes	9.13	15.75	6.66	5.53	6.78	25.80	38.11	69.65
18		Viernes	11.28	19.45	6.68	6.57	5.57	37.34	49.48	86.89
19		Lunes	13.09	18.10	6.55	5.82	5.79	34.05	45.66	83.40
20	junio	Domingo	*	*	*	*	*	*	*	*
21		Miércoles	7.84	12.82	5.65	5.15	4.15	18.63	27.93	54.24
22		Domingo	9.12	15.01	4.12	5.07	4.64	35.73	45.44	73.69
23		Martes	12.98	13.50	7.98	6.69	8.10	36.83	51.62	86.08
24		Jueves	10.06	15.07	4.43	5.07	3.50	68.90	77.47	107.03
25		Sábado	17.19	29.22	12.40	10.45	10.52	35.78	56.75	115.56
26		Lunes	9.13	15.99	5.22	3.78	4.17	31.86	39.81	70.15
27		Jueves	*	*	*	*	*	*	*	*
28		Domingo	44.98	49.29	15.34	16.56	11.71	143.20	171.47	281.08
29		Miércoles	4.34	8.59	4.81	5.37	8.42	20.01	33.80	51.54
30		Sábado	6.32	12.38	2.29	1.51	2.96	22.86	27.33	48.32
		Promedio	12.66	17.94	7.97	6.84	7.32	38.69	52.58	91.15
		DE	9.84	8.10	6.45	3.54	4.65	25.12	30.38	49.98
		Min	4.34	7.94	2.29	1.51	2.96	8.03	15.90	31.45
		Max	45.49	49.29	37.29	18.09	27.90	143.20	171.47	281.08

***=no determinado, <49 : se refiere a las partículas colectadas en el último escalón de separación del impactador en cascada, <1.5 : es la suma de las concentraciones de los tamaños 1.5~0.9, 0.9~0.49 y <0.49; total : es la sumatoria de las concentraciones en todos los tamaños. DE: desviación estándar, min: valor mínimo, max: valor máximo.**

Tabla 5.2.- concentración (µg/m^3) a diferentes diámetros de partículas atmosféricas para el sitio de TOR según el día de la semana.

concentración de partículas por tamaño en el sitio **TOR**										
			tamaño (diámetro aerodinámico en µm)							
muestreo	**mes**	**Día**	**10~7.2**	**7.2~3.0**	**3.0~1.5**	**1.5~0.9**	**0.9~0.49**	**<0.49**	**<1.5**	**total**
1	abril	Jueves	6.9	0.12	10.99	3.49	4.05	12.13	19.67	37.68
2		Sábado	9.06	15.48	7.22	7.16	6.38	23.04	36.58	68.34
3		Martes	11.87	30.98	10.29	6.88	7.42	31.56	45.86	99
4		Viernes	4.09	11.13	3.75	2.92	3.51	16.07	22.50	41.47
5		Lunes	20.78	22.05	35.00	4.74	5.02	21.90	31.66	109.49
6		Jueves	4.68	10.24	5.37	5.86	5.04	19.53	30.43	50.72
7		Domingo	*	*	*	*	*	*	*	*
8		Miércoles	9.85	20.16	7.63	7.82	8.43	17.92	34.17	71.81
9		Sábado	6.06	6.78	5.66	5.41	5.17	25.84	36.42	54.92
10	mayo	Martes	4.37	7.51	5.21	4.43	5.24	18.52	28.19	45.28
11		Viernes	6.70	13.38	5.72	5.41	4.92	28.87	39.20	65
12		Lunes	*	*	*	*	*	*	*	*
13		Jueves	40.37	59.98	23.25	19.31	15.31	79.07	113.69	237.29
14		Domingo	13.49	38.59	13.29	11.08	10.68	54.36	76.12	141.49
15		Miércoles	3.91	8.59	3.66	4.55	5.00	12.53	22.08	38.24
16		Sábado	9.69	17.34	9.70	9.13	8.97	31.08	49.18	85.91
17		Martes	10.55	17.86	8.10	7.97	10.19	30.23	48.39	84.9
18		Viernes	12.35	19.55	8.93	9.66	9.73	50.28	69.67	110.5
19		Lunes	13.72	24.05	10.11	8.45	7.93	35.15	51.53	99.41
20	junio	Domingo	5.60	9.68	2.77	3.40	3.16	16.75	23.31	41.36
21		Miércoles	9.74	19.89	10.49	7.71	6.87	34.19	48.77	88.89
22		Domingo	6.57	17.33	3.85	5.09	4.30	32.65	42.04	69.79
23		Martes	10.99	17.98	9.03	6.72	7.68	30.15	44.55	82.55
24		Jueves	7.10	11.97	5.48	35.05	4.80	57.68	97.53	122.08
25		Sábado	12.19	37.89	8.39	8.94	9.29	19.56	37.79	96.26
26		Lunes	3.03	9.35	2.56	3.40	3.84	22.65	29.89	44.83
27		Jueves	10.18	23.57	12.03	8.41	6.16	24.04	38.61	84.39
28		Domingo	18.47	28.48	10.40	7.24	5.38	44.00	56.62	113.97
29		Miércoles	4.94	7.97	3.45	4.86	7.29	12.37	24.52	40.88
30		Sábado	1.67	3.59	0.54	1.41	0.03	15.54	16.98	22.78
		Promedio	10.27	18.81	8.98	7.97	6.73	29.71	44.41	82.46
		DE	7.42	12.40	6.74	6.32	2.74	15.75	22.47	42.40
		Min	1.67	0.12	2.56	2.92	3.16	12.13	19.67	22.78
		Max	40.37	59.98	35.00	35.05	15.31	79.07	113.69	237.29

***=no determinado, <49= se refiere a las partículas colectadas en el último escalón de separación del impactador en cascada, <1.5= es la suma de las concentraciones de los tamaños 1.5~0.9, 0.9~0.49 y <0.49, total= es la sumatoria de las concentraciones de las seis fracciones de tamaños. DE= desviación estándar, min= valor mínimo, max= valor máximo.**

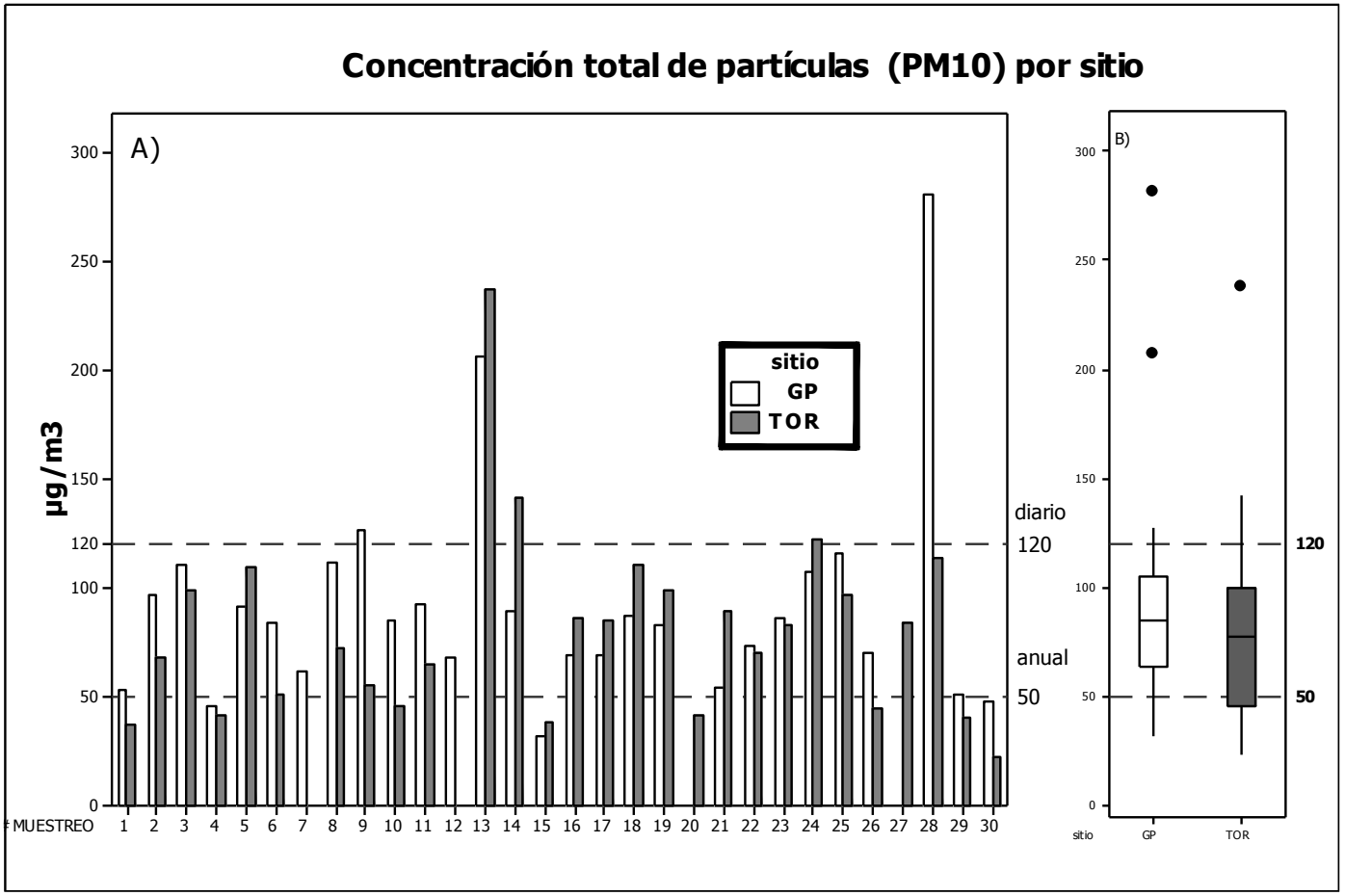
Considerando la sumatoria total de las concentraciones de cada fracción de partículas colectadas, se obtiene la concentración total de partículas denominada PM_{10} que se muestra

en la Grafica 5.1b. La media aritmética de la concentración total de partículas PM_{10} fue de 91.15 µg/m^3 para el sitio GP y 82.46 µg/m^3 para TOR, ambos valores están por debajo del valor permisible diario de 120 µg/m^3, pero por encima del valor permisible anual de 50 µg/m^3 establecidos por la NOM-025-SSA1-1993[3] para PM_{10}. Para GP, solo en dos días de tolvaneras se excede el valor permisible diario, en tanto que el valor anual se sobrepasaría en 25 (87%) de los días monitoreados. Además no se detectó diferencia estadísticamente significativa entre las medias totales de PM_{10} de ambos sitios.

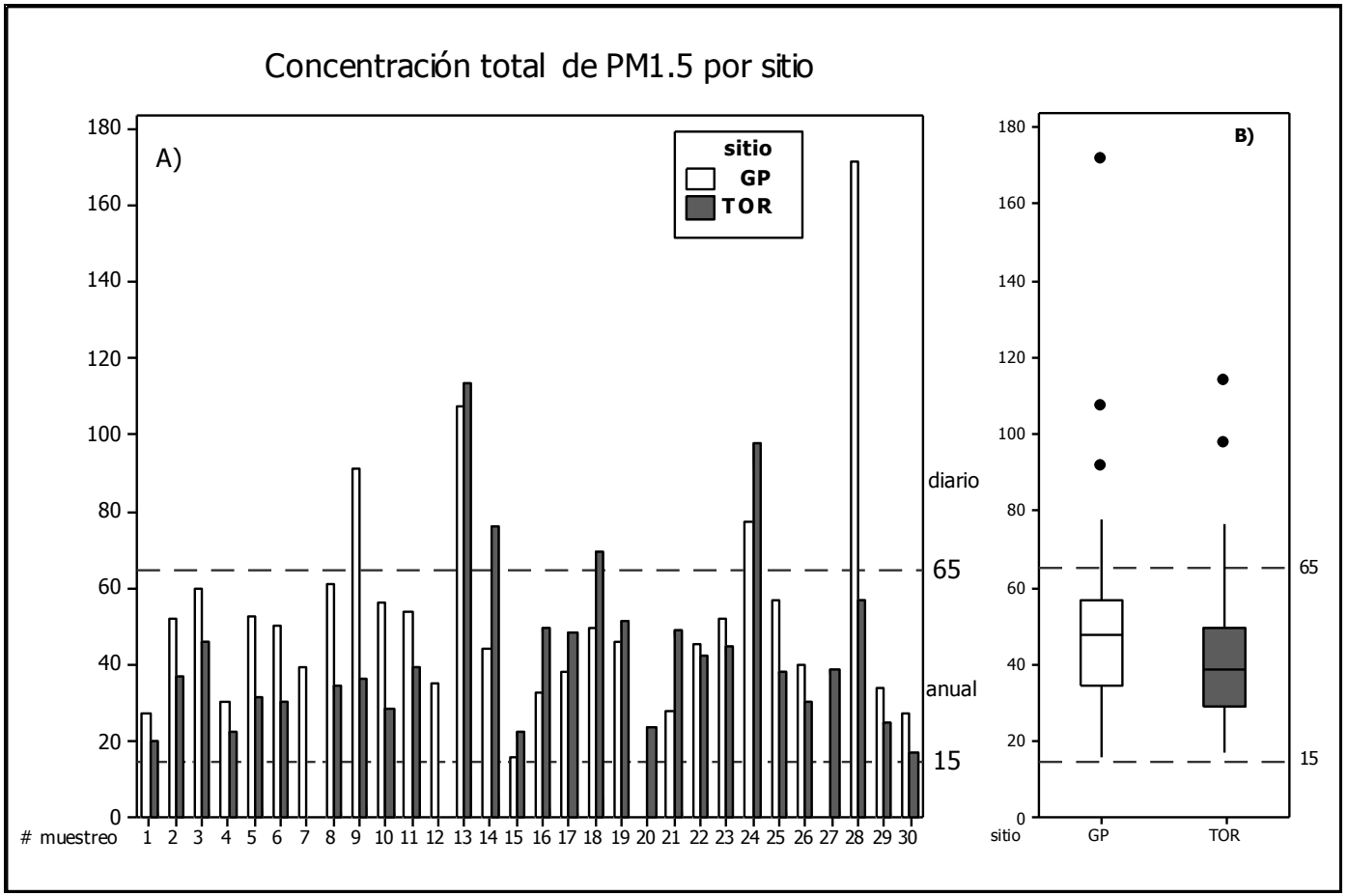
Para el sitio TOR, al menos tres días se excedió el valor permisible diario e igualmente en 19 (69%) de los días monitoreados se excedió el valor anual. Los valores mínimos de concentración de PA se asociaron con la presencia de precipitación pluvial (153 mm) en el día de muestreo No. 15 con valores de 31.45 y 38.24 µg/m^3 en GP y TOR respectivamente, además, el sitio TOR presentó valores bajos de 37.68 µg/m^3 y 22.78 µg/m^3 para los días de monitoreo 1 y 30 asociados con velocidades de viento de entre 3.2 y 6.4 Km/h para esos días.

Los resultados anteriores muestran que la concentración de PA en la zona metropolitana de la comarca lagunera (ZML) es un problema para la calidad del aire, ya que algunos niveles de concentración están por encima de los límites que marca la NOM-025-SSA1-1993 para PM_{10}, lo anterior se refuerza con lo reportado en el "IV almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009)" donde se menciona que para el año 2006 (únicos datos validados) en las ciudades de Gómez Palacio y Lerdo, ni la norma anual ni la norma de 24 horas se cumplió en ninguna de las estaciones de monitoreo [Tzintzun y López 2011]. En consecuencia, ninguna de estas normas tampoco se cumplieron en los municipios de Gómez Palacio y Lerdo. En cuanto a datos relacionados con el área de Torreón, en los almanaques publicados por el Instituto Nacional de Ecología no se hace mención alguna de esta área, sin embargo en el documento denominado "PROAIRE comarca lagunera" [Proaire 2010] solo se mencionan valores de PM_{10} del año 2007 reportados para el sitio "DIF" que se encuentran por debajo del valor diario máximo (120 µg/m^3) recomendado por la NOM con valores que oscilan entre 20 y 90 µm/m^3, además no se menciona la observancia a la NOM para el cumplimiento del valor anual (50 µg/m^3).

[3] Solo se mencionan las comparaciones con los límites máximos, no así la verificación de la observancia de la norma.



Grafica5.1. A) Concentración total de partículas PM_{10} por sitio y número de muestreo a lo largo de los meses de abril, mayo y junio y B) graficas de cajas por sitio para todo el muestreo la línea horizontal en la caja representa la mediana. Las barras ausentes en los días de muestreo 7 y 12 en TOR y 20 y 27 en GP denotan que el muestreo no se consideró por no cumplir con los requisitos de calidad de obtención de datos, cabe mencionar que el día 28 el muestreo del sitio TOR está incompleto debido a que se interrumpió el suministro de energía eléctrica durante el intemperismo. GP= sitio Gómez Palacio, TOR= sitio Torreón. Las líneas punteadas a 120 y 50 representan el límite permisible diario y anual respectivamente para PM_{10} según NOM-025-SSA1-1993.



Grafica5.2. A) Concentración total de partículas $PM_{1.5}$ por sitio y número de muestreo a lo largo de los meses de abril, mayo y junio y B) graficas de cajas por sitio para todo el muestreo, la línea horizontal en la caja representa la mediana. Las barras ausentes en los días de muestreo 7 y 12 en TOR y 20 y 27 en GP denotan que el muestreo no se consideró por no cumplir con los requisitos de calidad de obtención de datos, cabe mencionar que el día 28 el muestreo del sitio TOR está incompleto debido a que se interrumpió el suministro de energía eléctrica durante el intemperismo. GP= sitio Gómez Palacio, TOR= sitio Torreón. Las líneas punteadas a 65 y 15 $\mu g/m^3$ representan el límite permisible (NOM-025-SSA1-1993) diario y anual respectivamente para $PM_{2.5}$.

Con respecto a los valores históricos que se pueden encontrar publicados en la literatura internacional para la comarca lagunera o ZML, son muy pocos o casi nulos, en un estudio realizado en el año de 1994 [Martínez *et al*, 2000] (cuadro 5.1) se reportan concentraciones de PM_{10} que exceden en al menos dos de los cuatro sitios de monitoreo que se hicieron para el año antes indicado, sin embargo la descripción y características de donde se ubicaron los sitios de muestreo no es muy específico y no queda claro el lugar exacto, aun así, se puede mencionar que desde años atrás parece existir una afectación importante por partículas atmosféricas en la comarca lagunera que tienen una posible relación con padecimientos respiratorios como el asma en la población.

Para una comparación en general de las concentraciones de PM_{10} obtenidos en este trabajo (suma de todas las fracciones, –promedio total en tablas 5.1 y 5.2), se presentan en el cuadro 5.1, valores promedio de PM_{10} reportados en otras ciudades de la republica mexicana. Debido a la semejanza climatológica con la ZML, se destacan los datos reportados por Campos Trujillo en 2006 para sitios de monitoreo caracterizados como zonas urbanas, residenciales, comerciales e industriales en la ciudad de Chihuahua. Los valores más altos se detectaron en los sitios SAB y CBT, el primero catalogado como una zona industrial y el segundo una ranchería, en ambos sitios predominan aéreas desérticas sin muchas construcciones y calles sin pavimentar, en tanto, las concentraciones de PM_{10} más bajos se identificaron en las zonas LS y GU, zonas residencial y suburbana cuyas características destacadas son la baja densidad poblacional y el número de calles pavimentadas. De estos últimos, la concentración de PM_{10} pareciera ser mayor que en los sitios SAB y CBT.

Con respecto a la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), Gutiérrez reporta valores anuales [2005] de PM_{10} para cuatro diferentes zonas, siendo la estación Xalostoc (XAL) la que niveles más altos mostró, particularmente durante la época seca fría, en tanto que las concentraciones menores se observaron en la región suroeste de la ZMVM, representada por la estación del Pedregal (PED). Se menciona también que los únicos contaminantes criterio que excedieron los estándares de calidad del aire correspondieron a las $PM_{2.5}$ en los sitios de Tlalnepantla y Xalostoc durante las denominadas épocas seca fría y seca caliente, en tanto las PM_{10} en Xalostoc el estándar se excedió en la época seca fría, región representante del área norte de la ZMVM con influencia industrial y alta densidad vehicular. Adicionalmente, se observó una mayor proporción de partículas finas en Tlalnepantla (TLA) en ambos periodos. Adicionalmente en otro estudio realizado durante todo el mes de marzo de 2006 en el supersitio de monitoreo atmosférico denominado Instituto Mexicano del petróleo en la

ZMVM se reportan concentraciones de 32 a 70 µg/m^3 para PM2.5 y de 51 a 132 µg/m^3 para PM_{10} [Mugica *et al*, 2009]

Cuadro 5.1. Concentración promedio (media aritmética) en µg/m^3 para PM_{10} en diferentes ciudades de la república mexicana.

CIUDAD	SITIO	PROMEDIO	OBERVACIONES
ZML	GP	91.15	Este estudio
	TOR	82.46	
Chihuahua	SAB	66	Ciudad de Chihuahua con muestreos una vez a la semana por un año (2006) [Campos Trujillo, 2006]
	CBT	56	
	DEL	45	
	REC	41	
	CIM	36	
	LS	32	
	GU	22	
ZML	EMA1	126.1	Estudio realizado en la comarca lagunera durante todo un año (1994)[Martínez *et al*, 2000]
	EMA2	88.1	
	EMA3	69.5	
	EMA4	64.4	
México	IMP	88	Monitoreo realizado en 2007 en la ZMVM en el denominado supersitio de monitoreo atmosférico ubicado en el Instituto Mexicano del Petróleo
México	MER	107	Monitoreo realizado por Gutiérrez en 2005 al norte (TLA, XAL), centro (MER) y sur (PED) de la ZMVM
	PED	71.3	
	TLA	78.7	
	XAL	171	

De acuerdo con los requerimientos para verificar la observancia a la NOM-025-SSA1-1993, se necesita un mínimo de datos en un año, el cual se evalúa a partir de la cantidad de muestras de 24 horas válidas obtenidas en cada uno de los cuatro trimestres del año. Para cada trimestre se requiere un mínimo de 75% de muestras válidas. En caso que los datos no se obtengan diariamente, se considera como base el número de muestreos calendarizados para dicho periodo. Si la cantidad de muestras es menor al 75%, se invalida el trimestre correspondiente. Para la validación del año es necesario contar con al menos tres trimestres válidos que cumplan con el número de muestras válidas ya especificado, en caso contrario no podrá evaluarse el cumplimiento de la norma para ese año. En base a lo mencionado anteriormente, no se puede afirmar que las concentraciones de PM_{10} determinados en este

estudio incumplen el límite anual recomendado por la NOM, a pesar de que los percentiles 98 ($P_{0.98}$) calculados para el trimestre monitoreado en este trabajo fueron de 281 y 237 µg/m^3 para GP y TOR respectivamente.

En datos reportados en el "Tercer almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en nueve ciudades mexicanas" (Tabla 5.3) donde se reportan valores anuales de PM_{10} para Ciudad Juárez desde el año 1997 hasta 2005 tienen una media de 79.9 µg/m^3, se puede observar que estos son valores por encima de la media anual de 50 µg/m^3 establecido por la NOM-025-SSA1-1993 y los valores del percentil 98 se excede también para todos los años reportados, destacándose el año 2003. Los datos anteriores pertenecientes a Cd Juárez incumplen la NOM, considerándose como una situación crítica. Lo anterior atrae la atención por ser una ciudad con condiciones climáticas algo semejantes a las de la ZML además, también se encuentra dentro del denominado desierto de Chihuahua.

Tabla 5.3.-Promedio anual de concentraciones (µg/m^3) de PM_{10} ponderado por población en ciudades mexicanas (1997-2005) [Zuk *et al*. 2007]

Año	ZMVM	ZMG	ZMVT	Puebla	ZMM	Cd. Juárez	Tijuana	Mexicali
1997	76	49	SM	SM	44	83	59	83
1998	76	73	63	SM	57	63	49	83
1999	54	60	62	SM	73	75	55	101
2000	53	57	42	DI	62	83	50	110
2001	52	54	41	55	87	81	53	89
2002	51	53	48	61	87	83	50	100
2003	59	51	72	49	86	124	49	91
2004	54	50	76	41	81	57	49	88
2005	56	52	85	42	88	70	51	71

Promedio anual calculado a partir de promedios de 24 horas con registros continuos para la Zona Metropolitana del valle de México (ZMVM), la Zona Metropolitana Guadalajara (ZMG), la Zona Metropolitana del valle de Toluca (ZMVT), Puebla y la Zona Metropolitana Monterrey (ZMM); para Ciudad Juárez, Tijuana y Mexicali, el cálculo se hizo a partir de datos de muestreos de 24 horas realizados cada seis días . SM = sin medición. DI = datos insuficientes.

Con respecto a las concentraciones de PM_{10} en otros países, las comparaciones pueden tener un sesgo debido a la gran diferencia climática de las zonas, aunado al tipo de actividad económica, características y tipos de combustibles, nivel de urbanización tal como el número de calles pavimentadas y sin pavimentar, que podrían estar contribuyendo al perfil del contenido de partículas en la atmosfera, aun así Mantis y cols [Mantis *et al*, 2005], reporta para la denominada "Gran Área Metropolitana de Atenas" en Grecia, valores promedio anual

del año 2001 a 2002 de cuatro sitios, dos de ellos identificados como zonas centro-urbanas que tuvieron los valores más altos de PM_{10} con 73.8 y 83.2 µg/m^3, otro de los sitios descrito como una zona altamente industrializada presentó valores medios de 54.9 µg/m^3 y uno más denominado como suburbano con la concentración más baja de 32.9 µg/m^3. En otro estudio [Sprovieri y Pirrone 2008] realizado en la ciudad de Fuscaldo Marina, Italia, una zona en las costas del mar de Tyrrenian caracterizada por una alta influencia vehicular presentó una media de PM_{10} de 23.5 µg/m^3 para un muestreo de enero a mayo del año 2004. Para la ciudad de Estambul, Turquía [Karaca *et al*, 2005], para un sitio denominado suburbano el promedio de un muestreo anual efectuado en 2005 fue de 47.1 µg/m^3.

En zonas que podrían ser un poco más semejantes en cuanto al clima y por estar enclavadas también en la parte desértica de Norteamérica destaca la zona metropolitana de Los Angeles, Hughes y cols [Hughes *et al*. 1999], en un estudio muy extenso con datos reportados desde el año 1988 hasta el 2000 para diferentes redes de monitoreo atmosférico en el estado de California (EE.UU.), menciona que las concentraciones medias anuales de $PM_{2.5}$ en áreas urbanas oscilan entre 7 a 30 µg/m^3 con picos de hasta 160 µg/m^3 para algunas mediciones diarias. Las concentraciones elevadas de $PM_{2.5}$ predominan en los meses de invierno y llega a ser muy severo en zonas donde se ubican fuentes de polvos fugitivos. En general, también se reporta que existe una disminución en los niveles de concentración de PM desde al año 1988 hasta el 2000, en tanto para las PM_{10} las concentraciones de anuales de estas partículas tienen un comportamiento similar a lo mencionado para las $PM_{2.5}$, con una disminución menos pronunciada en los años 1994 a 2000 y con valores promedio aúnales que oscilan entre 4.4 y 18 µg/m^3.

Quizás, como se menciona en el párrafo anterior, La ZML presenta ligeras similitudes climatológicas y orográficas con el estado de California y las PM_{10} en la ZML podrían tener un comportamiento temporal y espacial semejante a lo reportado en algunas partes del estado de California. Esto no puede afirmarse hasta que se presenten datos de varios años de monitoreo atmosférico en la ZML.

Con respecto a las PA de 2.5 micrómetros de diámetro, en este estudio no se puede tener un corte o fracción que capturara exactamente a ese tamaño, sin embargo, sumando las concentraciones de partículas de las fracciones de 1.5~0.9, 0.9~0.49 y <0.49 µm de tamaño, se obtiene la concentración de partículas que se han denominado para este trabajo como $PM_{1.5}$ cuyos valores en los días muestreados No. 9, 13, 14, 18, 24 y 28 exceden el valor permisible diario de 65 µg/m^3 que se estipula en la NOM-025-SSA1-1993 para la concentración

de partículas $PM_{2.5}$, si bien en la gráfica 5.2 se muestra solo la concentración de partículas iguales o menores a 1.5 µm de tamaño, es notorio que sin considerar la concentración de la fracción 1.5 a 2.5 µm, la sola concentración de $PM_{1.5}$ ya supera el valor antes mencionado. Los días que se sobrepasa el valor permisible diario representan el 17% (del percentil 83 al 100) del total de días muestreados. Con respecto al valor permisible anual para $PM_{2.5}$, si bien el 100% de los días muestreados en ambos sitios se excede el valor de 15 µg/m^3 (P_{98}=113.7 µg/m^3 para TOR y P_{98}=171.5 µg/m^3 para GP) no se puede declarar que se incumple la observancia al valor anual estipulado por la modificación NOM-025-SSA1-1994, ya que se requieren al menos tres trimestres con un 75% de datos validos obtenidos durante un año.

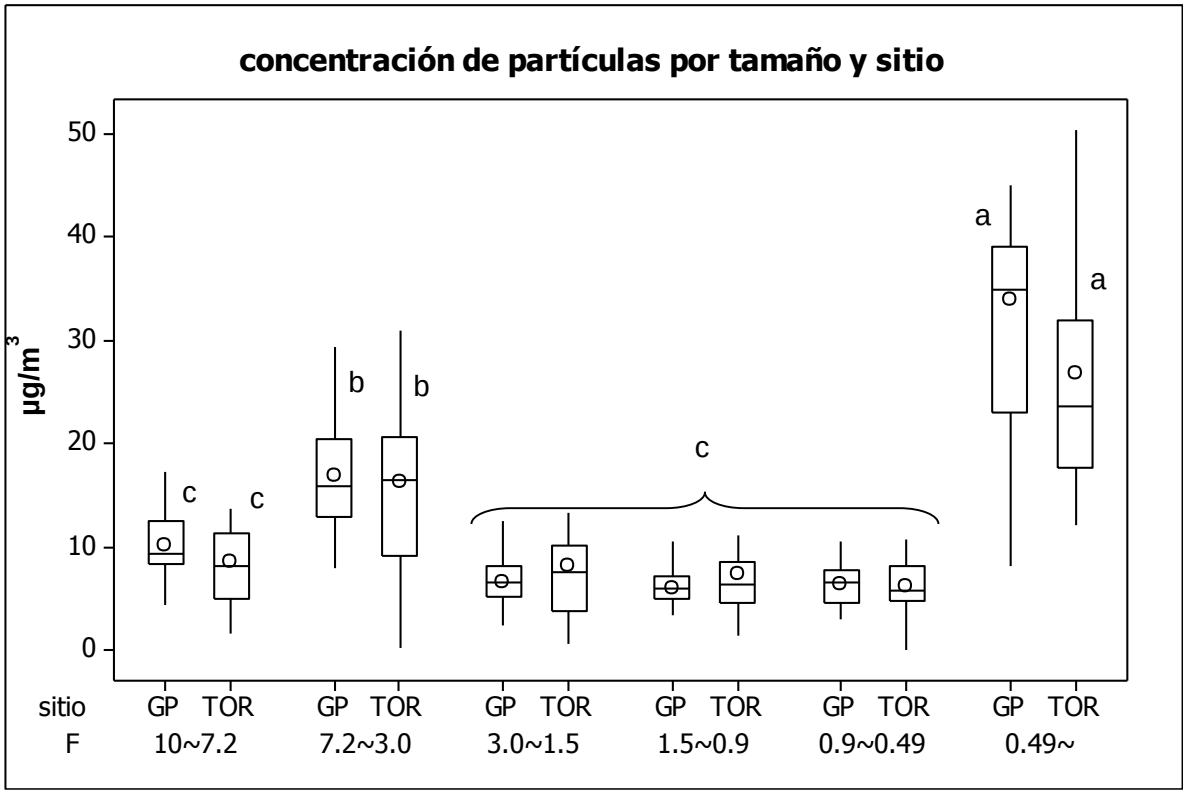
De los diferentes tamaños y sitios monitoreados en este trabajo, con análisis de varianza de dos vías anidado, en general, se identificaron 3 conjuntos que se agruparon de la siguiente manera: a= < 0.49 de GP y TOR, b = 7.2~3.0 de GP y TOR y grupo c = 10~7.2 , 3.0~1.5, 1.5~0.9, y 0.9~0.49 tanto de GP como de TOR (Gráfica 5.3). No se detectó diferencia significativa entre sitios de monitoreo pero si en las concentraciones a diferentes tamaños, siendo las partículas más pequeñas, <0.49 µm, significativamente las más altas con respecto a las concentraciones de los otros tamaños, seguidas de la fracción de 7.2~3.0 y las concentraciones más bajas correspondieron a las fracciones restantes (10~7.2, 3.0~1.5, 1.5~0.9 y 0.9~0.49 de ambos sitios). La ausencia de diferencia significativa entre los sitios GP y TOR sugiere que la zona muestreada pertenece a una misma cuenca atmosférica.

De los tres grupos de tamaños de partículas identificados, destaca el conformado por las 7.2~3.0 pues la contribución de este tamaño de partícula no podría explicarse solo con la abrasión de partículas más grandes relacionadas directamente por los procesos mecánicos naturales de la erosión del suelo y tampoco por el crecimiento de partículas más pequeñas mediante las reacciones químicas, por lo que podría deberse a una fuente específica, la cual puede la propia resuspensión de partículas fragmentadas por las llantas del tráfico vehicular y por polvos fugitivos de la industria del benéfico de bancos de materiales (yeseras, marmoleras, cribadoras entre otras) las cuales son muy numerosas en la comarca lagunera al igual que el número de calles sin pavimentar.

De los resultados antes mencionados, cabe destacar que no existen antecedentes de este tipo de estudio para la caracterización de la concentración de PA por diferentes diámetros aerodinámicos en la ZML y solo hay un reporte semejante en toda la república mexicana realizado para la ciudad de Chihuahua [Ramírez, 2005], en donde el perfil de concentración

de PA según su tamaño es semejante a este trabajo, es decir, que las partículas más pequeñas tienen la concentración más alta.

La presencia mayoritaria de la concentración partículas más pequeñas reportadas en este trabajo es semejante a lo que se describen para ciudades como La Plata en Argentina y Leipzing Alemania en sitios de monitoreo denominados como zonas urbanas, industriales, usando sistemas de muestreo semejante al empleado en este estudio [Massolo *et al*, 2002], que a pesar de tratarse de condiciones geográficas y económicas muy diferentes, continua la tendencia de mayor concentración en las partículas más pequeñas o respirables.

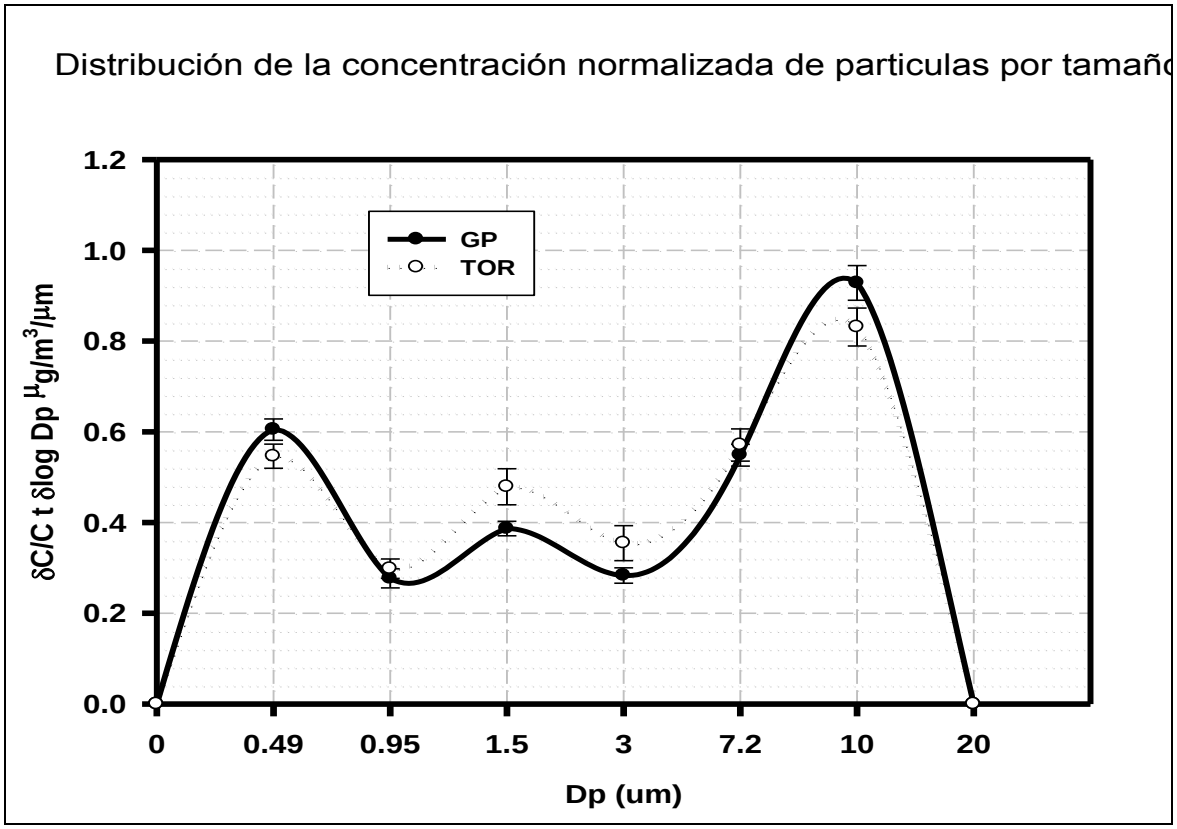


Grafica 5.3.- Concentración de partículas por tamaño (F) para cada sitio (GP y TOR) muestreado. Las grupos (medias) que no comparten una letra son significativamente diferentes. El análisis de varianza no incluye los valores extremos (tolvaneras). n = 28, grados de libertad = 334, p = 0.000

Para una mejor apreciación de cómo está distribuida la concentración de partículas por diámetro aerodinámico d_{ae} se puede presentar de dos maneras: una es simplemente graficando la concentración para cada tamaño de PA muestreadas, que indicaría la abundancia relativa de partículas a cada tamaño determinado y la otra es normalizar la distribución de la concentración usando un histograma en el cual se grafica $(\partial C/\partial C_{tot}) * \log \mathrm{D_p}$ vs $\log D_p$ [Oh *et al*, 2002] utilizando como límite inferior de d_{ae} el valor de 0.01 µm

para la etapa 6 y de 20 µm para la etapa 1, de esta manera se corrige en el eje de las abscisas el ancho de cada tamaño de partícula que corresponden a cada etapa del impactor obteniéndose un formato que permite observar la contribución de las partículas gruesas o finas a la concentración total. De esta manera se obtiene el grafico 5.4, en el cual se pueden apreciar 3 modas, las más alta a 10 µm, seguida por otra a 0.49 µm y la más baja a 1.5 µm.

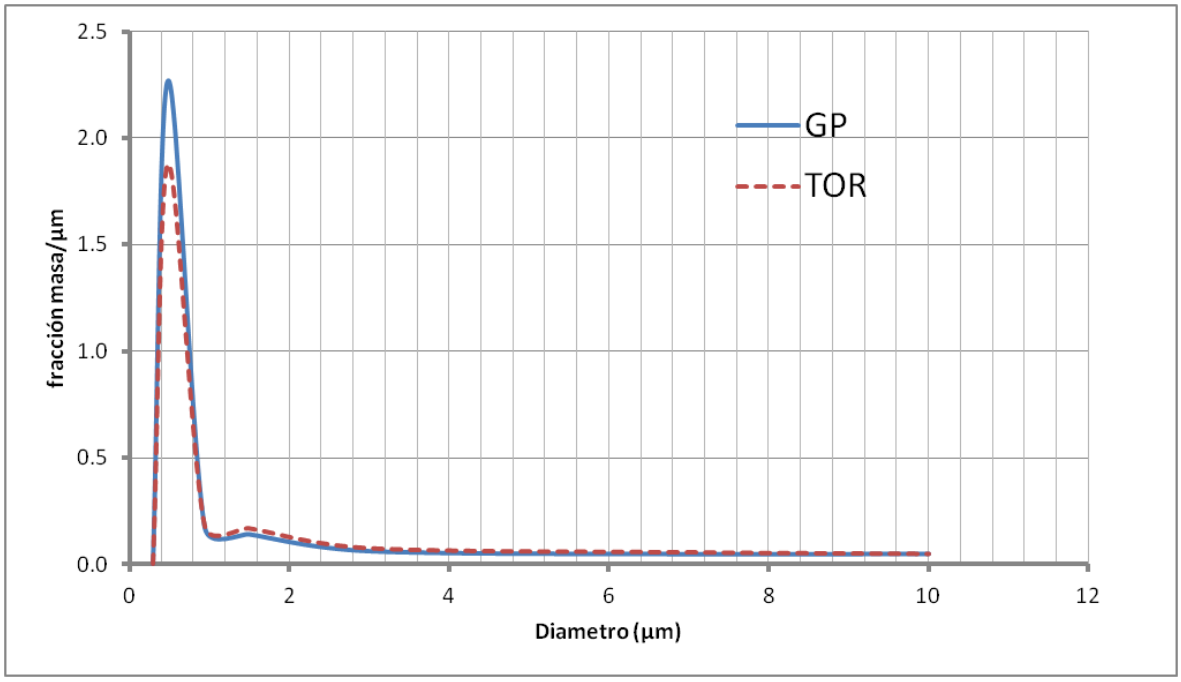
Las zonas tanto urbanas como rurales presentan perfiles de distribución de concentración de partículas por tamaño muy definidos. Para las zonas urbanas por lo general los gráficos de presentan modas en las fracciones de partículas finas (≤2.5 µm) en tanto, que las zonas rurales muestran la moda para las partículas gruesas (~10 µm) [Seinfeld y Pandis, 2006]. El perfil de distribución de la concentración por tamaño para este estudio sugiere que las partículas gruesas son las que más contribuyen a la concentración y en general el perfil que se muestra parece ser una tendencia que mezcla un comportamiento de tipo tanto urbano como rural.



Grafica 5.4.- distribución de la concentración normalizada de partículas según el diámetro aerodinámico, usando como punto de corte los limites superiores de cada fracción de tamaño, las barra de error representan el error estándar de la media. La línea continua representa el resultado para el sitio Gómez Palacio y la punteada al sitio Torreón.

Una forma para describir de manera global la distribución de partículas es considerando la mediana del diámetro según la masa de partículas (MMD, del inglés *mass median diameter*), ésta medida se define como el tamaño (diámetro aerodinámico en este caso) el cual divide en dos partes la contribución de masa que tienen partículas más grandes y más pequeñas al valor MMD. De esta manera se tiene la distribución de masa que proporciona la fracción de la masa total con la que contribuye cierta fracción o intervalo de tamaños de partículas.

Debido a que el histograma de frecuencia de la masa de los aerosoles según su tamaño tiende a distribuirse con un sesgo a la derecha, como es el caso del presente estudio (grafica 5.5), al hacer una transformación logarítmica del diámetro en el eje de las abscisas y graficando en las ordenadas las frecuencia normalizadas para cada tamaño de partícula se obtiene un gráfico semejante a la distribución normal, de esta manera se obtiene un gráfico de distribución lognormal que corrige el sesgo a la derecha.



Grafica 5.5-. Curva de distribución de la densidad de frecuencia de la masa por diámetro aerodinámico de PA. La distribución para los sitios GP (continua) y TOR (punteada) es muy semejante por lo que aparecen sobrepuestos

Con la distribución lognormal se obtiene una curva de distribución de frecuencias simétrica en la cual la media aritmética de la distribución corresponde a la media geométrica que puede ser determinada mediante la siguiente fórmula:

$$\ln d_g = \frac{\sum m_i \ln d_i}{M} \quad ec. 2.1$$

Donde $\boldsymbol{m_i}$ corresponde a la frecuencia o la fracción de masa en el grupo ***i*** del diámetro d, $\mathbf{ln}\, \boldsymbol{d_i}$ corresponde al logaritmo natural del diámetro en la fracción i-ésima y $\boldsymbol{M}$ representa la masa total como la suma de todas fracciones i-ésimas. Así se obtiene $\mathbf{ln}\, \boldsymbol{d_g}$ que es el logaritmo natural de la media geometría del diámetro aerodinámico según la masa, es decir, el diámetro según la masa que tendría una partícula de forma esférica con densidad de 1 g/cm^3.

Según lo anterior y a partir de los datos de la tabla 5.4, se obtiene una MMD para el sitio GP de 1.77 µm y de 1.80 µm para el sitio TOR. Para la república Mexicana no existen reportes de este tipo de medición por lo que es la primera caracterización de su tipo que se realiza en este país, aunque Ramírez [2005] reporta la distribución de la concentración por tamaño de partículas en un estudio realizado en la ciudad de Chihuahua no se menciona el valor de MMD. Cabe mencionar que los valores menores a 2.0 µm de MMD representan a partículas que por su tamaño pueden entrar al tracto respiratorio de las personas y depositarse en la región bronquial o alveolar [Valentine y Kennedy, 2001].

Tabla 5.4.- Media aritmética de la masa en miligramos de partículas según su tamaño. Promedio de todos los muestreos realizados.

sitio	Tamaño (µm)	media (mg)	Desv.Est	Mediana	Mínimo	Máximo	Proporción
GP	**<0.49**	57.1	36.3	48.0	10.2	171.0	0.43
	0.49~0.9	10.3	7.4	10.0	0.1	44.2	0.08
	0.9~1.5	10.1	5.5	9.2	1.8	28.6	0.08
	1.5~3.0	11.9	10.1	10.3	2.8	59.0	0.09
	3.0~7.2	25.4	10.8	25.2	7.7	58.9	0.19
	7.2~10	17.5	13.9	14.3	4.4	72.0	0.13
TOR	**<0.49**	38.0	16.8	34.5	16.5	91.4	0.36
	0.49~0.9	8.7	3.6	8.4	0.0	17.7	0.08
	0.9~1.5	9.8	6.2	9.1	2.0	34.8	0.09
	1.5~3.0	11.8	10.5	10.0	0.8	58.6	0.11
	3.0~7.2	24.1	16.4	18.9	0.2	69.3	0.23
	7.2~10	14.1	10.3	11.4	2.4	46.7	0.13

Tamaño= diámetro aerodinámico en micrometros, media= media aritmética, Desv. Est=desviación estándar, Mínimo= valor mínimo detectado para todo el muestreo, Máximo= valor máximo detectado para todo el muestreo, Proporción= porciento con el que contribuye al total cada fracción de tamaño.

La semejanza de los valores de la mediana de la masa según el diámetro (MMD) para los dos sitios monitoreados en este trabajo, sugiere que las fuentes de las cuales provienen podrían ser iguales, que de acuerdo a las condiciones fisiográficas y características generales de la ZML serían la quema de combustible fósil o de biomasa, las emisiones de motores de combustión interna y/o la resuspensión de partículas en calles no pavimentadas. Si bien estos valores se replican en ciudades como Veszprem en Hungría [Kiss *et al*, 1998] , Tianjin, Chenlou [Wu *et al*, 2006] y Guangzhou [Duan *et al*, 2005], las dos primeras ubicadas en la parte norte y la ultima en el sur de la república popular China, las condiciones meteorológicas de estas ciudades son diferentes al clima seco y árido característico de la comarca lagunera, con eventos denominados "lluvias laguneras" o tolvaneras ocasionados por la presencia de vientos a partir de 50 km/h, aunque también existe la percepción de la precipitación seca de PA con vientos de 10 km/h acarreando principalmente partículas gruesas de las denominadas partículas suspendidas totales o PST (pág. 4). Quizás la precipitación seca de PA en la ZML presente un valor diferente de MMD a los aquí reportados, pues el equipo de muestreo de alto volumen captura partículas con un MMD $\leq$10 µm de diámetro aerodinámico segregando al resto de partículas que pertenecen a las PST las cuales se perciben popularmente como las principales contaminantes.

5.2.- Determinación de PAH

A continuación se presentan los resultados de la determinación de la concentración de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) asociados a partículas de diferentes diámetros aerodinámicos de la zona metropolitana laguna (ZML) también conocida como comarca lagunera.

La determinación de concentración de PAH se realizó en partículas atmosféricas de 6 diferentes fracciones de tamaño en dos sitios urbanos de la ZML, México, de tres meses durante la época seca caliente de 2007, para los muestreos marcados con numero par tal y como se indica en las tablas 5.1 y 5.2 de la sección 5.1, teniéndose un total de 14 muestreos por sitio. Siendo este trabajo el primero en su tipo, no solo para la ZML si no para toda la república mexicana.

En la Tabla 5.5 se muestran la media aritmética, la mediana y los percentiles 25 y 75 de la concentración total para cada PAH asociados a diferentes tamaños de partículas. La concentración más alta de PAH totales (sumatoria de todas las concentraciones de PAH) se observó en el sitio GP, sin embargo no se detectó diferencia estadística significativa con respecto al sitio TOR. Las especies de PAH de mayor concentración en GP fueron Flu, B*ghi*P, Pyr y Chr, en tanto en TOR fueron B*ghi*P, Ind, B*b*F y B*k*F. La concentración media de B*a*P (conocido carcinógeno) en GP y TOR se encontró entre 0.357 y 0.240 ng/m^3 respectivamente. Estos valores se encuentran por debajo de 1.21 ng/m^3 reportado por Gutiérrez y colaboradores (2005) para los años 2002 y 2003 en diferentes sitos de muestreo ubicados al norte, centro y sur de la ciudad de México. Sin embargo, los valores del presente trabajo son similares a los encontrados por Hernández Mayen [2007] para la ciudad de México para la época seca caliente del año 2005 para las mismas regiones que reportan Gutiérrez y cols.

Los valores de la concentración total de BaP aquí detectados también son semejantes a los reportados en Las Palmas, Gran Canaria (0.34 ng/m^3) [Castellano *et al*; 2003] y dos veces más alta que en Sao Paulo (0.13-0.28 ng/m^3), Los Angeles, EE. UU. (0.21 ng/m^3) y Melbourne, Australia (0.17 ng/m^3) [Venkataraman *et al*, 1994; Panther *et al*, 1999; Vasconcellos *et al*, 2003].

De acuerdo a las concentraciones de los PAH más abundantes detectados en este estudio se podrían sugerir las posibles fuentes de emisiones de las cuales provienen. Así la abundancia detectada de Flu, Cry y Pyr en GP y BghiP, Ind, BbF y BkF en TOR tienen como principal fuente emisora la combustión de diesel [Guo *et al*, 2003].

En la literatura internacional se reportan algunas relaciones de PAH cuya razón se puede relacionar como una característica propia de la fuente emisora. Así, de manera general se podría decir que la principal contribución de PAH a la atmosfera de la Zona metropolitana laguna se debe a la quema de combustibles fósiles empleados en los vehículos de combustión interna tanto a gasolina como a diesel, salvo en la relación *Flu/(Flu+ pyr)* donde pereciera que el origen de los PAH en TOR es por vehículos a gasolina y en GP es debido las emisiones de vehículos a diesel (Tabla 5.6).

Cabe mencionar que las fuentes de emisiones de PAH también pueden ser la calefacción residencial, la generación de energía industrial, incineradores, la producción de alquitrán de hulla, coque y asfalto, cuya estimación del nivel de contribución de PAH a la atmosfera es muy difíciles de estimar, además los perfiles de contribución pueden cambiar de un país a otro aunque se trate del mismo tipo de fuente quizás debido a las características del combustible que se emplea. Sin embargo, en las ciudades, las fuentes móviles contribuyen con la mayor parte de las emisiones de PAH.

Con respecto a la concentración total de PAH para cada fracción de tamaño de partículas (grafica 5.6), la mayor concentración total de PAH (más del 70%) se dio en la fracción de partículas de menor tamaño (< 0.49 µm), no se detectó diferencia estadística significativa entre sitios de muestreo a este tamaño de partículas, sin embargo, si se observó diferencia significativa entre la concentración total de PAH en las partículas más pequeñas con respectó a todas las otras fracciones de tamaño de partículas.

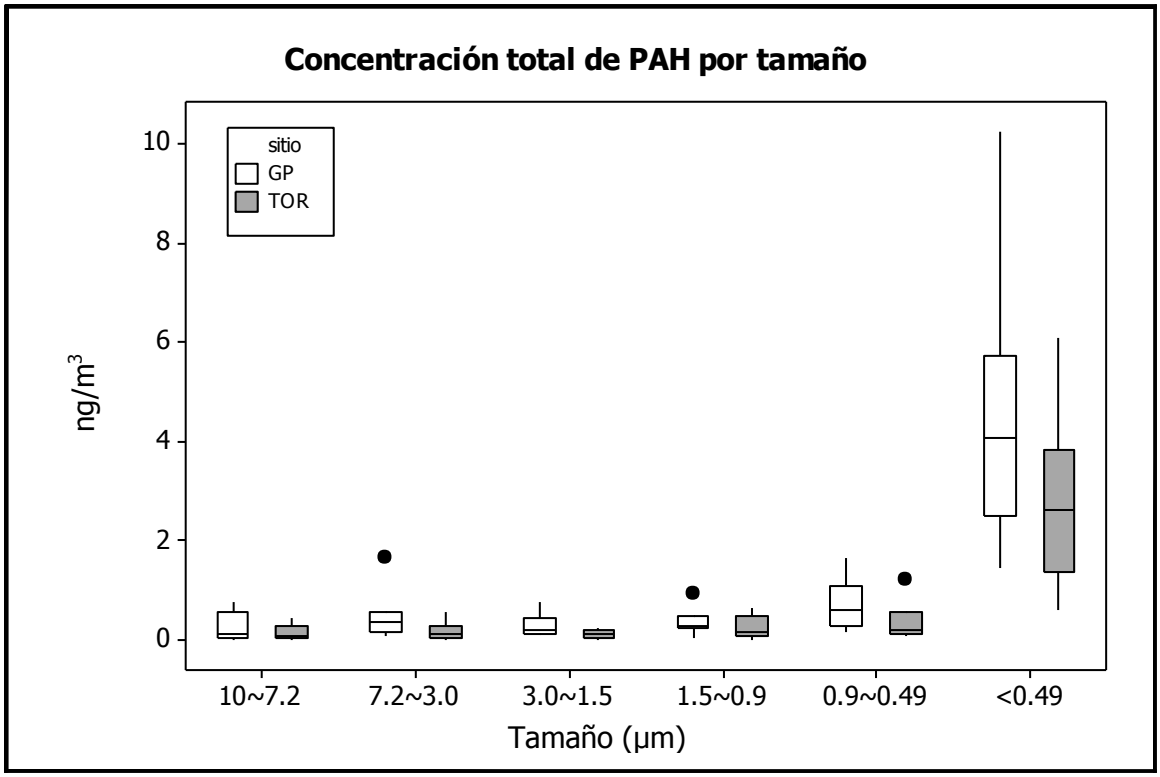
Tabla 5.5.- Concentración total de PAHs asociados a partículas atmosféricas (ng/m^3). Se presenta la media de la sumatoria de todas las concentraciones de los diferentes tamaños de partículas a lo largo del monitoreo

PAH		Gómez Palacio (GP) n=11			Torreón (TOR) n=9		
nombre	**Clave**	**media**	**med**	**25% - 75%**	**media**	**med**	**25% - 75%**
Acenaftileno	***Ace***	0.047	0.043	0.036 – 0.068	0.043	0.046	0.034 – 0.048
Fenantreno	***Phe***	0.638	0.425	0.201 – 0.834	0.231	0.160	0.089 – 0.292
Antraceno	***Ant***	0.041	0.022	0.018 – 0.083	0.100	0.100	+
Fluoranteno	***Flu***	0.924	0.542	0.312 – 1.582	0.250	0.217	0.104 – 0.232
Pireno	***Pyr***	0.766	0.542	0.302 – 1.138	0.281	0.251	0.115 – 0.297
Benzo(a)antraceno	***BaA***	0.351	0.293	0.179 – 0.525	0.159	0.127	0.077 – 0.283
Criseno	***Chr***	0.696	0.606	0.458 – 0.999	0.356	0.319	0.134 – 1.513
benzo(b)fluoranteno	***BbF***	0.528	0.378	0.296 – 0.678	0.368	0.312	0.243 – 0.469
benzo(k)fluoranteno	***BkF***	0.531	0.384	0.259 – 0.729	0.359	0.293	0.126 – 0.482
benzo(a)pireno	***BaP***	0.357	0.275	0.197 – 0.359	0.240	0.190	0.120 – 0.300
indeno(123-cd)pireno	***Ind***	0.600	0.311	0.225 – 0.381	0.561	0.421	0.218 – 0.717
dibenzo(ah)antraceno	***DahA***	0.102	0.066	0.033 – 0.066	0.106	0.090	0.056 – 0.156
benzo(ghi)perileno	***BghiP***	0.779	0.444	0.200 – 1.222	0.760	0.607	0.331 – 1.021
total	***ΣPAH***	6.266	5.931	3.09 – 8.528	3.640	2.742	1.524 – 5.193

+ Ant en TOR solo fue detectado en una sola ocasión.

Tabla 5.6.- Relación de la concentración total por PAH y sus posibles fuentes emisoras a la atmosfera

RELACIÓN	ESTE TRABAJO		VALOR	FUENTE	REFERENCIAS
	GP	TOR			
Flu/(Flu+ pyr)	0.54	0.47	>0.5 <0.5	Diesel Gasolina	Rogge *et al*. [1993]; Mandalakis *et al*. [2002]; Fang *et al*. [2004]; Ravindra *et al*. [2006]
BaP/(BaP + Chr)	0.33	0.40	0.5 0.73	Diesel gasolina	Khalili *et al*. [1995]; Guo *et al*. [2003]
BbF/BkF	0.99	1.02	>0.5	Diesel	Pandey *et al*. [1999]; Park *et al*. [2002]
BaP/BghiP	0.45	0.31	0.5–06	Emisiones del tráfico vehicular	Pandey *et al*. [1999]; Park *et al*. [2002]; Pandey *et al*. [1999]
Ind/BghiP	0.77	0.69	>1.25 <0.4	Carbón mineral gasolina	Caricchia *et al*. [1999]
BaA/Chr	0.50	0.44	0.78 1.12	Madera carbón	Guo *et al*. [2003]



Grafica 5.6.- distribución de la concentración total de PAH asociados a partículas atmosféricas de diferentes diámetros aerodinámicos

En la tabla 5.7 se presenta el porcentaje de la concentración total (ng/m^3) de cada especie de PAH detectado en los diferentes fracciones de tamaños de partículas de la comarca lagunera, en ella se puede observar que BaA y Ace fueron las especies dominantes para las fracciones I y II (10~7.2 y 7.2~3.0 µm) respectivamente para ambos sitios de monitoreo. En la fracción III (3.0~1.5 µm), BkF fue la especie dominante en GP y BghiP en TOR, para la fracción IV (1.5~0.9 µm), Phe y DahA presentaron el mayor porcentaje de concentración en GP y TOR respectivamente, en la fracción V(0.9~0.49 µm), el sitio GP tuvo como protagonista al DahA y el sitio TOR al Ind, finalmente en la fracción VI (<0.49 µm), el BghiP tuvo el mayor porcentaje en GP, en tanto que DahA fue el más abundante en TOR. Cabe mencionar que el Ant en TOR no se consideró en la descripción anterior ya que solo se presentó en una ocasión durante todo el muestreo. Todas las especies de PAH evaluadas en este estudio presentaron su mayor porcentaje de concentración en la fracción VI.

Tabla 5.7. Media del porcentaje de cada especie de PAH dentro de cada fracción de tamaño de partículas atmosféricas de la comarca lagunera

sitio	**GP**						**TOR**					
fracción	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
tamaño	**10~7.2**	**7.2~3.0**	**3.0~1.5**	**1.5~0.9**	**0.9~0.49**	**<0.49**	**10~7.2**	**7.2~3.0**	**3.0~1.5**	**1.5~0.9**	**0.9~0.49**	**<0.49**
Ace	ND	36.1	ND	ND	20.9	42.8	ND	32.5	ND	20.7	ND	46.8
Phe	2.9	6.0	7.8	12.0	16.9	54.3	7.9	10.0	6.8	10.7	9.1	55.6
Ant	ND	14.7	ND	ND	18.2	67.5	36.6	35.5	ND	27.9	ND	ND
Flu	3.0	3.8	6.4	7.7	11.9	67.2	9.6	9.3	5.0	7.5	7.6	60.9
Pyr	4.5	6.0	6.6	8.3	12.4	62.1	7.3	8.9	6.7	8.0	6.9	62.2
BaA	14.8	19.4	8.1	6.0	10.7	41.0	14.3	12.8	8.1	14.1	9.0	41.7
Chr	8.8	9.2	6.9	7.0	11.4	56.6	7.5	7.5	7.0	11.1	9.5	57.4
BbF	5.8	11.0	6.5	5.2	10.3	61.1	5.4	4.8	4.0	10.6	11.0	64.3
BkF	11.1	11.9	15.4	3.2	7.7	50.8	10.2	6.7	5.5	9.6	12.1	55.9
BaP	9.6	8.8	8.2	4.7	10.1	58.4	5.3	6.2	4.7	8.9	13.8	61.0
Ind	3.8	6.8	6.9	3.9	8.8	66.1	ND	4.0	4.3	6.8	15.7	69.2
DahA	ND	14.9	ND	9.9	31.6	43.5	14.2	12.6	ND	26.1	11.9	35.1
BghiP	3.0	7.7	3.8	3.2	7.2	75.1	ND	2.9	3.2	7.5	13.6	72.7
ΣPAH	4.0	7.3	4.8	5.8	11.2	71.7	3.9	5.6	3.6	7.1	10.8	76.9

ND= No detectado, ΣPAH = sumatoria, tamaño= diámetro aerodinámico en micrómetros (µm)

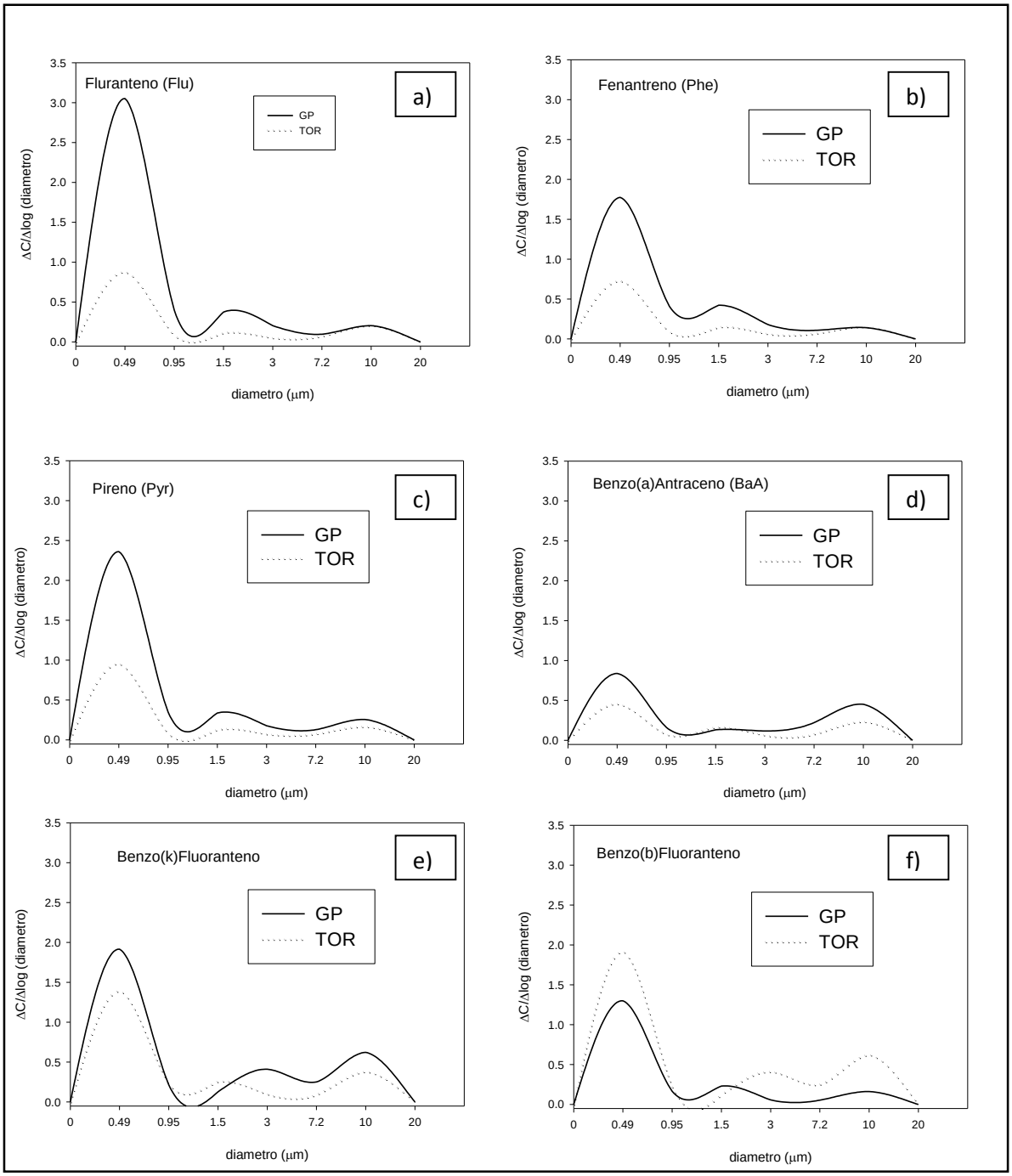
La proporción de PAH asociados a la fracción de partículas más pequeñas de la comarca lagunera es semejante a lo reportado por Rehwagen[11] y colaboradores (2005) para las ciudades de La Plata en Argentina y Leipzg, Alemania. Ellos emplearon un sistema de monitoreo de partículas atmosféricas semejante al empleado en este estudio y detectaron que la proporción más alta de PAH se encontraba asociado con partículas < 0.49 µm (más del

50% de la concentración total de PAH) siendo, supuestamente, las emisiones de fuentes móviles la principal fuente de contribución de PAH.

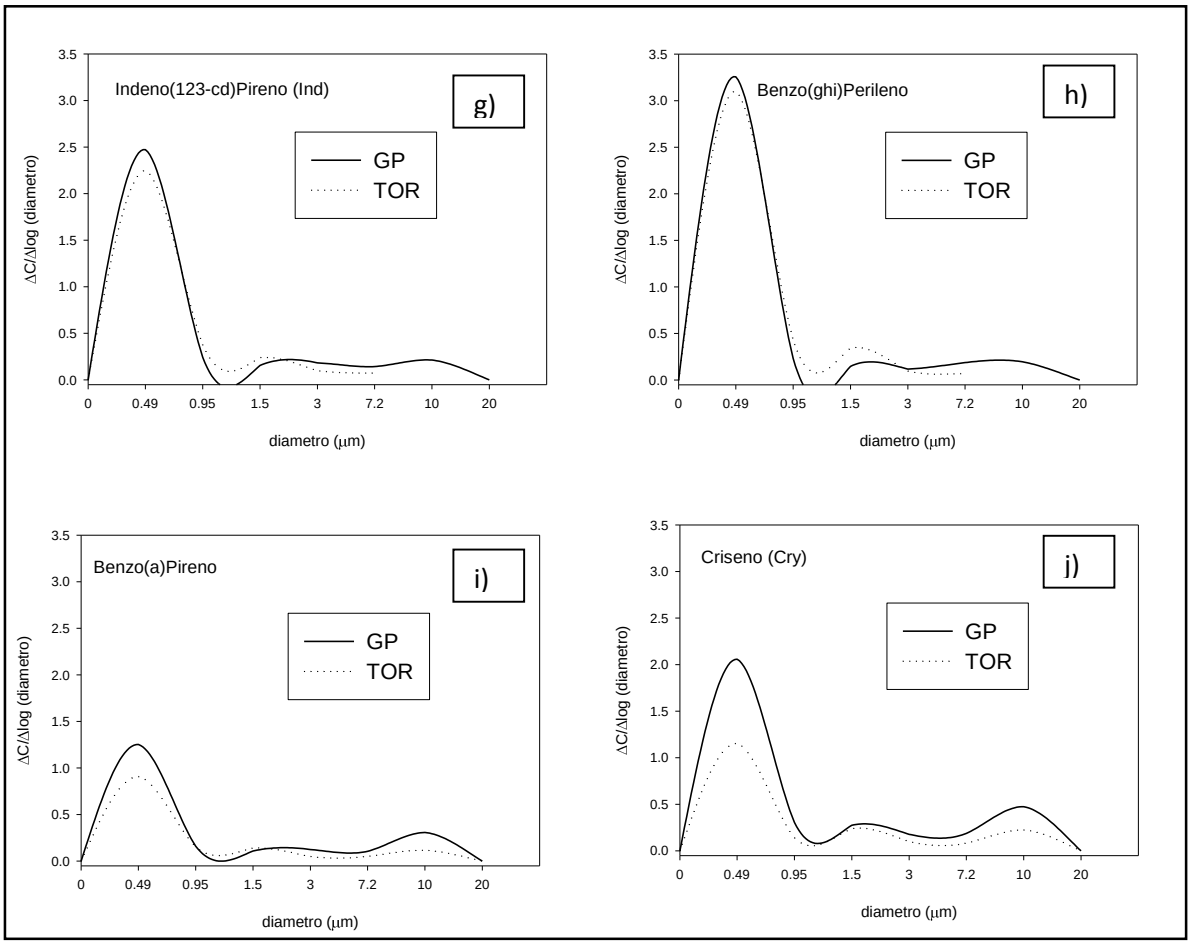
La falta de diferencia significativa entre las concentraciones de totales de PAH para los 2 sitios monitoreados nos hace suponer que la actividad de las diferentes fuentes de contribución de PAH a la atmósfera son semejantes en ambos sitios. No se puede precisar las principales fuentes de contribución de PAH en este estudio, sin embargo, los datos recabados con este trabajo podrían apoyar para hacer los análisis estadísticos que permitan la identificación de las fuentes.

5.2.1.- Distribución de PAH por tamaño de partícula

La distribución de cada PAH detectado en este estudio por tamaño de partículas se presenta en las gráficas 5.7a-i. En general todos los PAH se distribuyen principalmente en las partículas de menor tamaño. La moda principal se detecta en las fracciones que corresponden al tamaño de menores de 0.49 µm de diámetro aerodinámico.



Graficas 5.7a-f. Distribución de la concentración de PAH según el tamaño de partícula atmosférica.

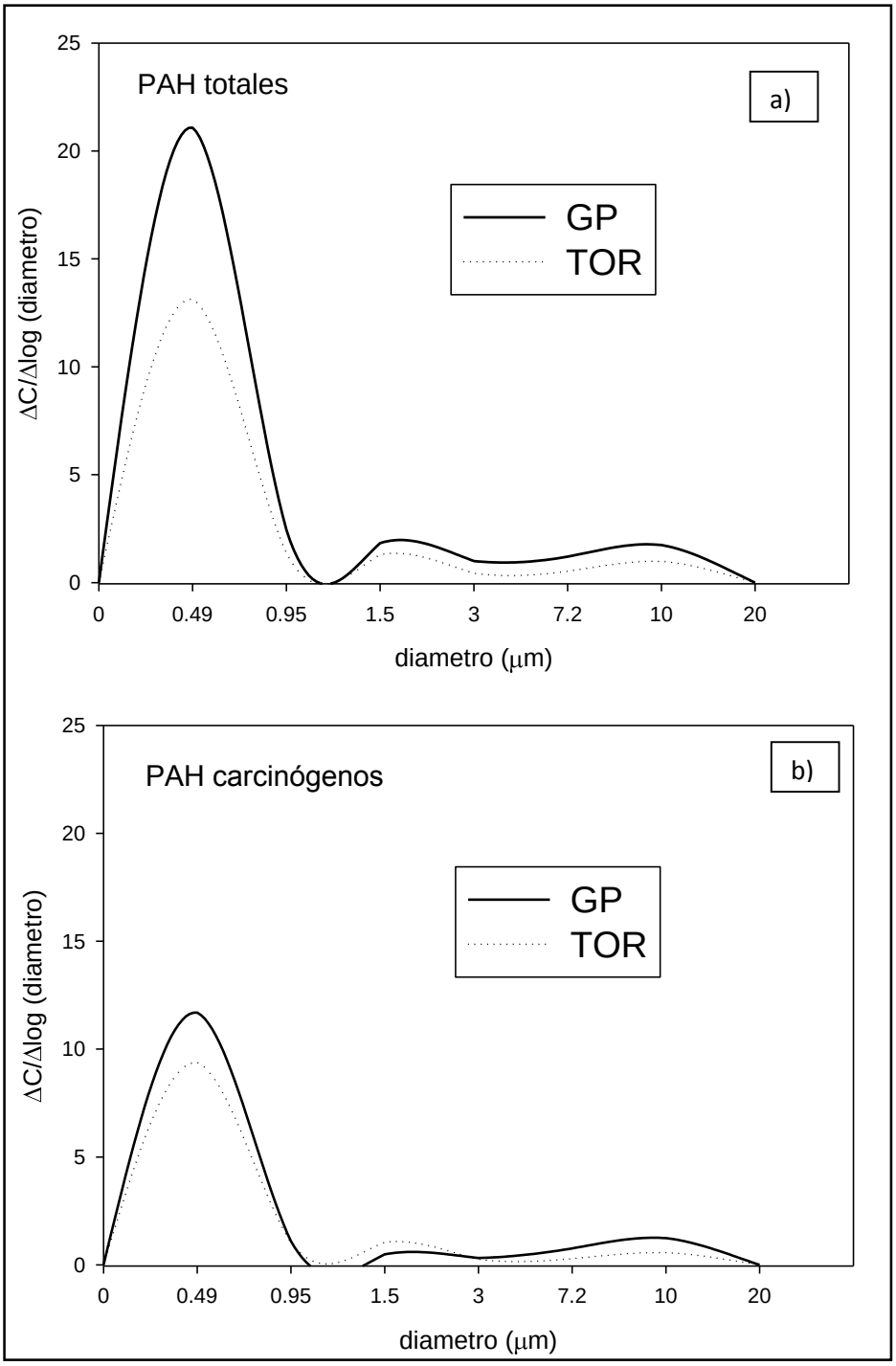


Graficas 5.7g-j (continuación). Distribución de la concentración de PAH según el tamaño de partícula atmosférica

Para BkF y BbF (graficas 5.7e y f) pareciera presentarse un incremento de la distribución en las partículas más gruesas y para el BaA pareciera n existir tres modas (grafica 5.7d) aun así, se conserva el perfil general de tener la moda principal en las partículas más pequeñas.

Con respecto a la distribución de PAH totales (grafica 5.8a), carcinogénicos y no-carcinogénicos (grafica 5.8b), el perfil de distribución, como era de esperarse, es muy semejante al perfil de cada PAH, Con una presencia abundante en las partículas de menor tamaño

El perfil de distribución que se muestra aquí para los PAH, son muy parecidos a lo reportado desde 1975 en ciudades como Toronto, Los Ángeles, Amberes, Barcelona y París. En estos estudios, los PAH se encuentran predominantemente asociados con partículas finas (D_p < 2.0 μm) [Jonathan O. Allen, 1997].



Graficas 5.8a y 5.8b.- Distribución de la concentración total de todos los PAH detectados en este estudio y Distribución de la concentración total de solo PAH denominados carcinógenos del total de PAH detectados

5.3.-Determinacion de la distribución de metales asociados a PA

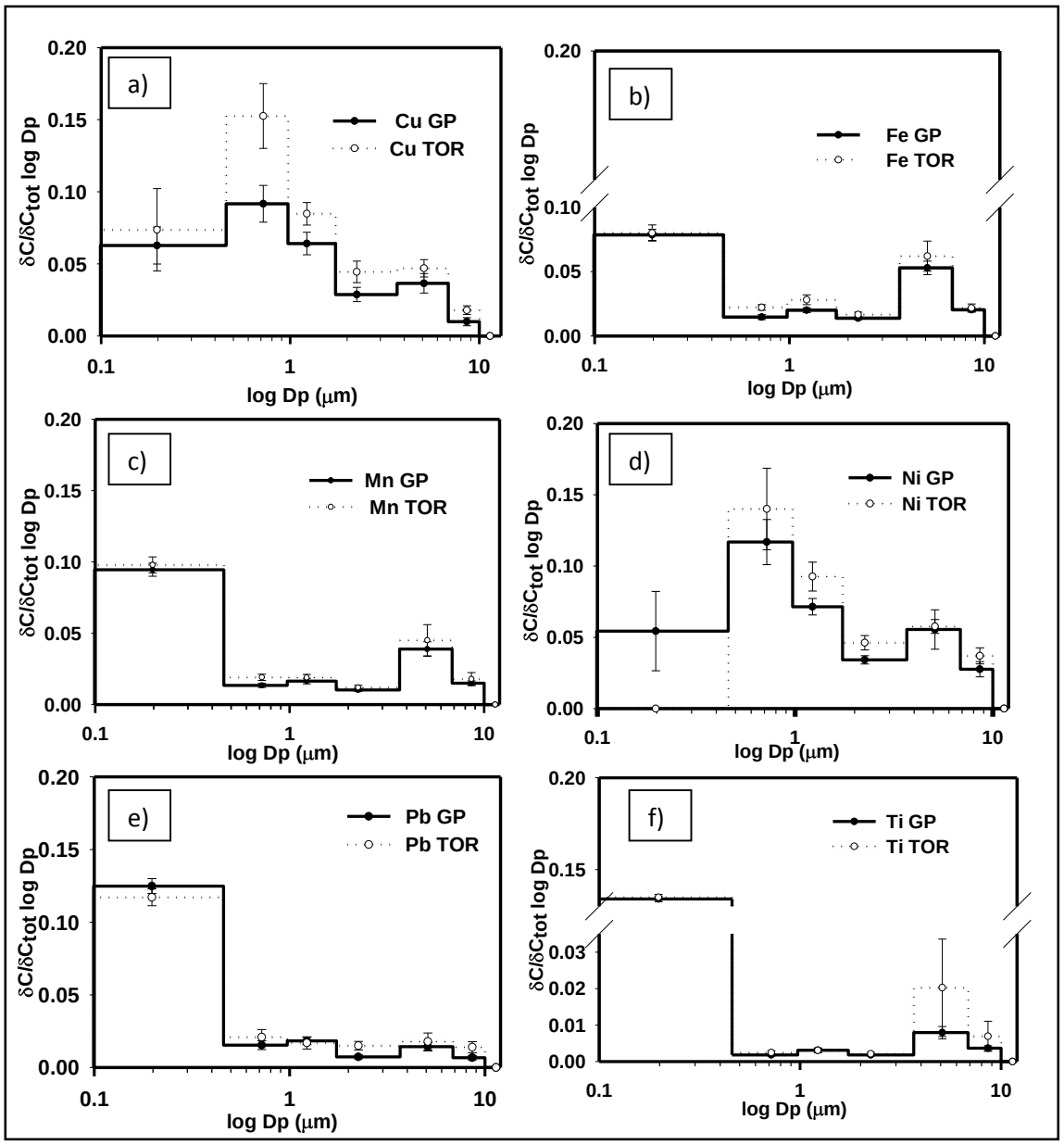
La Tabla 5.8 muestra la media aritmética de concentración (µg/m^3) para cada tipo de metal detectado en diferentes fracciones de partículas de tamaño en la ZML. Se puede observar que el Fe (concentración total) fue la especie dominante en GP y TOR, en tanto, las mayores concentraciones de metales se observaron en la fracción de tamaño de 0.49 µm esta fue significativamente diferente de todas las fracciones de tamaño, pero no hubo diferencia estadística significativa entre los sitios. La media (total) de las concentraciones de Pb, en GP y TOR se situaron entre 0.348 y 0.430 µg/m^3, respectivamente. Estos datos son similares a las concentraciones más bajas que fueron reportados por García-Vargas y cols. [2000] para la Comarca Lagunera. Estos valores están por debajo de las concentraciones máximas permisibles. Para los otros metales, los estudios sobre la distribución de tamaño de los aerosoles urbanos en la Zona Metropolitana Laguna no se han reportado.

Tabla 5.8.- Concentraciones (µg/m^3) por tipo de metal y tamaño de partícula

Sitio	Gómez Palacio (GP) n=15							Torreón (TOR) n=16						
tamaño fracción	10~7.2 I	7.2~3.0 II	3.0~1.5 III	1.5~0.9 IV	0.9~0.49 V	<0.49 VI	total	10~7.2 I	7.2~3.0 II	3.0~1.5 III	1.5~0.9 IV	0.9~0.49 V	<0.49 VI	total
Cu	0.508	0.107	0.085	0.057	0.048	0.015	0.820	0.028	0.027	0.031	0.027	0.011	0.006	0.130
Fe	1.089	0.072	0.114	0.136	0.411	0.212	2.035	0.887	0.097	0.124	0.151	0.326	0.164	1.748
Mn	0.054	0.003	0.004	0.005	0.014	0.007	0.087	0.054	0.004	0.004	0.005	0.011	0.006	0.085
Ni	0.030	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.043	-	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.009
Pb	0.283	0.012	0.018	0.011	0.015	0.009	0.348	0.337	0.017	0.017	0.022	0.018	0.019	0.430
Ti	0.305	0.001	0.003	0.003	0.010	0.006	0.329	0.319	0.002	0.003	0.004	0.008	0.004	0.339

total= sumatoria de la concentración de todos los tamaños, - no detectado.

La distribución de metales por tamaño de partícula detectados en este trabajo han sido trazados en las gráficas 5.9a-f como histograma normalizado [$(\partial C/\partial C_{tot}) * \log \mathrm{D_p}$ vs $\log D_p$], que es un método útil para comparar las contribuciones de metales en las partículas finas y gruesas [Oh *et al*, 2002; Samara y Voutsa, 2005]. Así, ∂C = concentración de cada fracción de tamaño, ∂C_{tot}= concentración total. Esta concentración normalizada está corregida por la anchura del intervalo de tamaño para cada fracción de tamaño.



Grafica 5.9a-f.- principales distribuciones de la concentración de metales por tamaño de partícula y por sitio (GP, TOR) para los metales Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Ti, graficado como concentraciones normalizados[$(\partial C/\partial C_{tot}) * log\ D_p\ \ vs\ log\ D_p$], en función del diámetro aerodinámico de la partícula (log Dp).

El cobre se presenta con una moda muy marcada en el intervalo de 0.9 a 0.49 µm con una distribución más alta para el sitio TOR, en tanto para el fierro y manganeso para los dos sitios de muestreo se presentan en dos modas una en las partículas denominadas finas y otra en las partículas gruesas. Para el níquel la moda se presenta en la fracción o tamaño de 0.9 a 0.49 µm en ambos sitios de monitoreo. En el caso del titanio, este se presentó en dos modas muy marcadas para las partículas gruesas y finas respectivamente, pero solo en el sitio TOR, no así para el sitio GP donde la moda solo se hizo visible en las partículas finas y finalmente, el plomo

se distribuyó principalmente en las partículas finas (<0.49 micras) en ambos sitios de monitoreo.

6.-CONCLUSIONES

- Las media de PM_{10} GP = 91.15 µg/m^3 TOR = 82.46 µg/m^3 no exceden el valor permisible diario de 120 µg/m^3 NOM-025-SSA1-1993 sobrepasan el valor anual de 50 µg/m^3 en el 87% de los días monitoreados para GP y el 69% de los días para TOR
- Las media de PM <1.5 GP = 52.38 µg/m^{3}TOR = 43.43 µg/m^3 no exceden el valor permisible diario (65 µg/m^3) para PM2.5 sobrepasan el valor anual (15 µg/m^3) en el 100% de los días monitoreados en ambos sitios.
- Las media de PM<0.49 GP = 38.69 µg/m^3 TOR = 29.20 µg/m^3 no exceden el valor permisible diario, 65 µg/m^3, para PM2.5 Sobrepasan el valor permisible anual de 15 µg/m^3 para PM2.5 en el 82% de las muestras de GP y el 87% de TOR
- La concentración de las partículas <0.49 µm se encuentran en mayor proporción en ambos sitios monitoreados (GP= 42%, TOR= 36%).
- Los días con concentraciones elevadas de PM coincidieron con tolvaneras y velocidades de viento elevadas (>27 Km/h) ó sostenidas (12.8~14.4 km/h).
- Solo en los días con lluvia o poco viento (3~4 km/h) las contracciones de PM fueron bajas.
- Los grupos de partículas identificados de acuerdo al tamaño (a=<0.49GP, b=<0.49TOR, c=7.2~3.0 GP y TOR, d= 10~7.2, 3.0~1.5, 1.5~0.9, 0.9~0.49 GP y TOR) podrían sugerir la contribución de diferentes fuentes
- La distribución de la concentración de partículas presentó tres modas identificadas en la partículas finas (<1.5 µm), intermedias (3 a 7.2 µm) y gruesas (7.2 a10 µm) las cuales sugieren que la Zona metropolitana de la laguna tiene un perfil afectación por partículas que combina el perfil urbano y rural.
- La MMD de las partículas para ambos sitios fueron de 1.77 µm y de 1.80 µm para GP y TOR respectivamente lo que inca que estas pueden ser inhaladas y depositarse en el tracto respiratorio humano.
- La mayor concentración de PAH totales se presentó en las partículas <0.49 µm, con porcentajes de concentración que oscilaron entre 41 y 71 % para cada PAH analizado.
- Hasta un 75 % de PAH se distribuyeron principalmente en las partículas menores a 1.5 µm de diámetro aerodinámico, replicando lo que se ha descrito en otras zonas del mundo.
- Las fuentes principales de emisión de PAH a la atmosfera de la ZML es por las emisiones de la combustión de vehículos a gasolina y diesel.

- Dos tipos de compartimientos o distribuciones se identificaron con respecto a la concentración de metales, cobre, titanio y principalmente plomo presentaron la mayor parte de su masa en las partículas finas (<1.5 µm), en tanto que níquel, manganeso y fierro se distribuyeron de manera casi semejante entre las partículas <1.5 y las 3.0 a 7.2 µm. y es por el perfil de distribución que presentan los metales lo que sugiere que tiene un origen antropogénico.

- La presencia predominante de metales pesados en partículas de la fracción inhalable puede ocasionar que estas se depositen en la región alveolar del pulmón y ocasionar un incremento en el riesgo de presentar enfermedades respiratorias, principalmente en personas susceptibles.

- La ausencia de diferencias significativas entre ambos sitios de monitoreo nos permiten identificar que se trata de una misma cuenca atmosférica, la cual es su propia emisora y receptora de contaminantes.

7.-REFERENCIAS

Arden Pope III. 2000. Epidemiology of fine particles air pollution and human health. Biologic mechanism and who is arise? Environmental health perspectives 108, (suppl 4): 713-723.

ATSDR, 1995. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).- Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).-

Baron, P. A. & Willeke, K. 2001, Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Applications (2nd Edition) John Wiley & Sons.

Birmili, W., Allen, A. G., Bary, F., & Harrison, R. M. 2006, "Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic", Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 4, pp. 1144-1153.

Boström CE, Verde P, Hanberg A, Jernstrom B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Tornqvist M, Victorin K, Westerholm R. 2002- Cancer risk assessment, indicator and guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the ambient air. Environ Health Perspect.. 110(3):451-88.

Cabrera Morelos Victor & Valdez Peresgasga Francisco 1999, La contaminación por metales pesados en Torreón, Texas Center Publishing Studies.

Campos Trujillo A. 2006, Evaluación de partículas atmosféricas PST y PM10 en la ciudad de Chihuahua, México: niveles de concentración, composición elemental e identificación de fuentes emisoras, Ph. D., Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Zootecnia,Secretaría de Investigación y Posgrado, Área Mayor: Manejo de Recursos Naturales.

Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). Atmospheric Environment 33, 3731–3738.

Carter J.D, Ghio A.J., Samet J.M.y Devlin R.B. 1997. Citokine production by human airways epithelial cells after exposure to and air pollution particles is metal ion dpendent. Toxicol Apply Pharl 146:180-188.

Castellano AV, Cancio JL, Aleman PS, Rodriguez JS. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. Environ Int 2003;29:475–80.

Cavalieri EL, Rogan EG; 1995. Central role of radical cations in metabolic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Xenobiotica. Jul; 25(7):677-88.

Davis, M. L. & Masten, S. J. 2004, Principles of Environmental Engineering and Science McGraw-Hill.

Desai D, Sharma AK, Lin J-M, Krzeminski J, Pimentel M, El-Bayoumy K, Nesnow S, Amin Sh. 2002- Synthesis, in vitro metabolism, cell transformation, mutagenicity, and DNA adduction of Dibenzo[c,mno]chrysene.- Chem Res Toxicol.. 15:964-71.

Dockery DW, Pope CA III, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, Ferris BGJ, Speizer FE. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. N Engl J Med 329(24): 1753-1759.

Donaldson, K., Li, X.Y., and W. MacNee, 1998. Ultrafine (nanometer) Particle Mediated Lung Injury, J. Aerosol Sci. Vol. 29, No 5/6:553-560.

Duan, J., Bi, X., Tan, J., Sheng, G., & Fu, J. 2005, "The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China", Atmospheric Research, vol. 78, no. 3-4, pp. 190-203.

Dye J.A, Lehmann J.R. Mc Gee J.K. Winsett D, Ledbetter A.D. Everitt J.I. Andrew J.G. y Costa D.L. Acute pulmonary toxicity of particulate matter filter extracs in rats: coherence with epidemiologic studies in Utah valley residents. Environmental health perspectives 109 (suppl 3): 395

Eastern R.C. y Peter L.K. 1994. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particles production in the atmosphere. Journal of Applied Meteorology, 33, 775-784.

EPA, 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA. Vol. 1

EPA, 1996a. Air quality criteria for particulate matter United States Environmental Protection Agency EPA-600/P-25/001bF vol II.

EPA, 1998 Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter. Research Triangle Park: US Environmental Protection Agency, July 1998. (EPA-454/R-98-014.)

EPA, 2001. Air quality criteria for particulate matter. United States Enviromental protection agency EPA-600/P-99/002bB

Fang, G.C., Wu, Y.S., Chen, M.H., Ho, T.T., Huang, S.H., Rau,J.Y., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. Atmospheric Environment. 38, 3385–3391.

Fernandez, P., Grimalt, O.J., and R.M. Vilanova, (2002) Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions in Europe, Environ. Sci. Technol., 36:1162-8.

Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN. 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. San Diego, CA:Academic Press.

Goforth, M. R. & Christoforou, C. S. 2006, "Particle size distribution and atmospheric metals measurements in a rural area in the South Eastern USA", Science of The Total Environment, vol. 356, no. 1-3, pp. 217-227.

Gutiérrez-Castillo, M. E. 2005, Características químicas de las partículas atmosféricas del AMCM y su relación con el estrés oxidativo y el daño al DNA en líneas celulares de epitelio bronquial y alveolar humano, CINVESTAV-CIIEMAD-IPN.

Harrison R.M. y Pio C. 1983. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. Atmospheric Environment 17, 1733-1738.

Hernandez Mayen, S. 2007, Variación estacional de las concentraciones de PAH en la atmosfera de la ZMCM, Programa de posgrado en ciencias e ingenierias ambientales, Division de ciencias básicas e ingenieria, Universidad Autonoma Metropolitana unidad Azcapotzalco.

Hidy G.M. 1994. Atmospheric sulphur and nitrogen oxides. Academic Press Limited.

Hughes, L. S., Allen, J. O., Kleeman, M. J., Johnson, R. J., Cass, G. R., Gross, D. S., Gard, E. E., GÃ¤lli, M. E., Morrical, B. D., Fergenson, D. P., Dienes, T., Noble, C. A., Liu, D. Y., Silva, P. J., & Prather, K. A. 1999, "Size and Composition Distribution of Atmospheric Particles in Southern California", Environmental Science & Technology, vol. 33, no. 20, pp. 3506-3515.

IARC. 1989 (International Agency for Research on Cancer).- Diesel and gasoline exhausts.- IARC Monographs. 46.

IARC; 1983. (International Agency for Research and Cancer). Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemicals, Environmental and Experimental Data. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum 32. Lyon, France.

Jadczyk P. 2000. mutagenicity of organic organic pollutans adsorved on airborne particles in the certor of Wroclaw. Rocz Panstw Zaki Hig 51 (3) 299 - 305.

Jadczyk P. 2001. Correlation between mutagnicity of airborne particulate matter concetratation of air pollutans. Rocz Panstw Zaki Hig 52 (1) 25-33.

Jonathan O. Allen 1997, Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH, for the degree of Doctor of Science, Department of Chemical Engineering -MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY.

Jonathan O.Allen 1997, Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH, for the degree of Doctor of Science, Department of Chemical Engineering -MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY.

Karaca, F., Alagha, O., & Ertürk, F. 2005, "Statistical characterization of atmospheric PM10 and PM2.5 concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey", Chemosphere, vol. 59, no. 8, pp. 1183-1190.

Kevin L.D. 2000. Particulate matter physicochemestry and toxicology: In Search of causality-a critical perspective. Inhal toxicol 13 (suppl 3): 45 -57

Kin C.S. y Kang T.C. 1997. Comparative measurement of long deposition of inhaled fina particles in normal subkects and patients with obstructive airways desease. Am J Respir Crit Care Med. 155 (3): 899-905.

Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Rohrbacher, G. Rohrbacher, J Hlavay. 1998, "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes", Atmospheric.Research., vol. 46, no. 1998, pp. 253-261.

Koch M, 2000. Airborne Fine Particulates in the Environment: A Review of Health Effect Studies, Monitoring Data and Emission Inventories, Interim Report IR-00-004.

Kulmala M., Maso M.D., Makela J.M., Pirjola L., Vakeva M., Aalto P., Miikkulainen P., Hameri K. y O'Dowd C. (2001) On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. Tellus 53 B, 479-490.

Langner J. y Rodhe H. 1992. A global three-dimensional model of the tropospheric sulphate. Journal of Atmospheric Chemistry 13, 225-263.

Mamani Paco Rubén Marcos, 2005. Morphology Distributions and Chemical Composition Of Size-Selected Atmospheric Fine Particles B.S., A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Engineering at the University of Connecticut.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). Atmospheric Environment 36, 4023–4035.

Mantis, J., Chaloulakou, A., & Samara, C. 2005, "PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece", Chemosphere, vol. 59, no. 5, pp. 593-604.

Martensson E.M., Nilsson E.D., Leeuw G.d., Cohen L.H. y Hansson H.C. (2002) Laboratory simulations and parametrization of the primary marine aerosol production. Journal of Geophysical Research, accepted for publication.

Martinez, O., V, Rincon Castaneda, C. B., Velasco, R., V, Lazo Saenz, J. G., Lopez, C. C., & Cano, R. P. 2000, "[Asthma and the environment in the Lagunera district]", Rev.Alerg.Mex., vol. 47, no. 4, pp. 138-145.

Massolo, L., Muller, A., Tueros, M., Rehwagen, M., Franck, U., Ronco, A., & Herbarth, O. 2002, "Assessment of mutagenicity and toxicity of different-size fractions of air particulates from La Plata, Argentina, and Leipzig, Germany", Environ.Toxicol., vol. 17, no. 3, pp. 219-231.

Matter U, Siegmann H.C. y Burtcher H, 1999. Dynamic field measurements of submicron particles from diesel engines. Environmental Science and Technology 33, 1946-1952.

McDonald R y Biswas P, 2004. A Methodology to Establish the Morphology of Ambient Aerosols. Journal of the Air & Waste Management Association; Sep 2004; 54, 9.

Moller L., Scchudle D. y Autrup H. 1994. Future research nedds associated with the assessment of potencial health risks from exposure to toxic ambient air polltutans. environmetal health persp. 102 (suppl 4) 193.210

Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L., Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., Aguilar, J., Alcantara, E. 2009, "PM composition and source reconciliation in Mexico City", Atmospheric.Environment, vol. 43, no. 32, pp. 5068-5074.

Oberdorster G, Oberdorster E, Oberdorster J, 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ Health Perspect 113:823-839.

Oberdorster, G., Gelein, R. M., Ferin, J., and B. Weiss, 1995. Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles? Inhalation Toxicology, 7: 111-124.

OCDE, 1995. Control of hazardous air pollutants in countries. Organization for economic co-operation and development.

Oh, J. E., Chang, Y. S., Kim, E. J., & Lee, D. W. 2002, "Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles", Atmospheric Environment, vol. 36, no. 32, pp. 5109-5117.

Osornio-Vargas AR, Bonner JC, Alfaro-Moreno E, Martinez L, Garcia-Cuellar C, Ponce-de-Leon RS, Miranda J, Rosas I. 2003. Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition. Environ Health Perspect 111:1289-1293.

Ostro, B.D. 1989. Estimating the Risks of Smoking, Air Pollution, and Passive Smoke on Acute Respiratory Conditions, Risk Analysis 9(2): 189-196.

Pandey, P.K., Patel, K.S., Lenicek, J., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India. Environmental Monitoring and Assessment 59, 287–319.

Panther BC, Hooper MA, Tapper N. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic hydrocarbons in some tropical and temperate urbane environments. Atmos Environ 1999;33:4087– 99.

Peden DB. 2002. Pollutants and asthma: role of air toxics. Environ Health Perspect 110 Suppl 4:565-568.

Pitts JN, Sweetman JA, Zielinska B, Atkinson R, Winer AM, Harger WP, 1985. Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons wth dinitrogen pentaoxide.- Environ Sci Technol.. 19:1115-21.

Pitts JN, Van-Cauwenberghe KA, Grosjean D, Schmid JP, Fitz DR, Belser WL, Knudson GB, Hynds PM. 1978. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives.- Science.. 202:515-8.

Pope CA III, Dockery DW, Spengler JD, Raizenne ME. 1991. Respiratory health and PM10 pollution: a daily time series analysis. Am Rev Respir Dis 144:668-674.

Proaire 2010, *Programa para Mejorar la Calidad del Aire en la Región de la Comarca Lagunera*, 2010-2015. Gobiernos del estado de Durango y Coahuila.

Putaud J.P., Baltensperger U., Brüggemann E., Facchini M., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Jones A., Laj P., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Spindler G., Brink H., Tunved P., Dingenen R., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wåhlin P. y Raes F. 2002. A European aerosol phenomenology: physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Eurotrac European project.

Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artíñano B., Salvador P., Mantilla E., Santos S.G.D., Patier R.F., Rosa J.D.L., Campa A.S.D.L. and Menedez M. 2003. Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España: Informes finales. IJA-CSIC, ISCIII, CIEMAT, Universidad de Huelva, Universidad del País Vasco. Ministerio de Medio Ambiente.

Ramírez, E. 2005, *Estudio de la concentración de sulfatos y nitratos y su distribución con el tamaño de partícula en aire ambiente de la ciudad de Chihuahua*. Tesis de maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Departamento de medio ambiente y energía.

Rannug U and Sundvall A. 1985. Mutagenic properties of gasoline exhausts.- Environ Inter. 11:303-9.

Ravindra, K., Wauters, E., Taygi, S.K., Mor, S., Van Grieken, R., 2006. Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. Environmental Monitoring and Assessment 115, 405–417.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol 3.Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust roads as sources and sinks. Environmental Science and Technology 27 (9), 1892–1904.

Samara, C. y Voutsa, D. 2005, "Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment", Chemosphere, vol. 59, no. 8, pp. 1197-1206.

Schroeder WH, Lane DA. 1988. The fate of toxic airborne pollutants.- Environ Sci Technol. 22(3):240-6.

Schuetzle D, Siegl WO, Jensen TE, Dearth MA, Kaiser EW, Gorse R, Kreucher W, Kulik E. 1994.The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions: A review of current studies and future research needs.- Environ Health Perspect.. 102 (Suppl 4):3-12.

Seinfeld J.H. y Pandis S.N. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc., pp 1323.

Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. 2006, "Properties of the atmospheric aerosols," in Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change, pp. 408-450.

Siegl WO, Zinbo M, Korniski TJ, Richert JFO, Chladeck E, Paputa MC, Weir JE, Shuetzle D, Jensen TE.- Air Toxics: A comparison of the gas- and particle-phase emissions from a high-emitter vehicle with those from a normal-emitter vehicle. Society American Engineers. 1994. Technical Paper 940581.

Sprovieri, F. & Pirrone, N. 2008, "Particle size distributions and elemental composition of atmospheric particulate matter in southern Italy 1", J.Air Waste Manag.Assoc., vol. 58, no. 6, pp. 797-805.

Strandell M, Zakrisson S, Alsberg T, Westerholm R, Winquist L, Rannug U. 1994. Chemical analysis and biological testing of a polar fraction of ambient air, diesel engine and gasoline engine particulate extracts.- Environ Health Pespect. 102(4):85-92.

Tzintzun Cervantes, M. G. & López Villegas, M. T. 2011, "Gómez Palacio y Lerdo, Dgo.," in Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009), primera edn, V. Garibay Bravo & López Villegas M.T, eds., Instituto Nacional de Ecologia (INE-SEMARNAT), México, pp. 261-269.

Valentine, R. & Kennedy, G. L. 2001, "Inhalation Toxicology," in Principles and Methods of Toxicology, A. W. Hayes, Ed. Academic Press

Vasconcellos PC, Zacarias D, Pires MAF, Pool CS, Carvalho LRF. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo city, Brazil. Atmos Environ 2003;37:3009– 18.

Venkataraman C, Lyons JM, Fiedlander S. Size distribution of aromatic hydrocarbons and elemental carbon, sampling measurement methods and source characterization. Environ Sci Technol 1994; 28:535–62.

Warneck P. 1988. Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series. Wiley & Sons. Vol. 41. Academy Press, pp. 757.

WHO 2004, Guidelines for Air Quality.

WHO. 2000. Guidelines for Air Quality. . (WHO/SDE/OEH/00.02).

Wichman, H., Spix, C., Tuch, T., Wolke, G., Peters, Z., Heinrich, J., Kreyling, W., and J. Heyder, 2000. Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany, Part I: Role of Particle Number and Particle Mass. Synopsis of Research Report 98, Health Effects Institute.

Wu, S. P., Tao, S., & Liu, W. X. 2006, "Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China", Chemosphere, vol. 62, no. 3, pp. 357-367.

Xie, Y., Hopke, P.K., Casuccio G., and B. Henderson. 1994 Use of Multiple Fractal Dimensions to Quantify Airborne Particle Shape, Aerosol Science and Technology, 20:161-168.

Xiong, C., and S.K. Friedlander, 2001. Morphological Properties of Atmospheric Aerosol Aggregates. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 98:11851-11856.'

Zhao s. Wan Z. Chen G, Zhu H. Jiang S. y Yao J .2002, Genotoxin activity of extractable organic matter from urban airborne particles in Shangai, China. Mutant Research 514: 177 – 192.

Zuk, M., Tzintzun Cervantes, M. G., & Rojas Bracho, L. Tercer almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en nueve ciudades mexicanas. 2007. Instituto Nacional de Ecologia (INE-SEMARNAT).