CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

POSGRADO

UTILIZACIÓN DE FOLLAJE DE *Pinus halepensis* Mill. COMO BIOINDICADOR DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR MATERIAL PARTICULADO

"Tesis que como requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencia de Materiales presenta:"

M.I. Fernando Rafael Astorga Bustillos

Director de Tesis
Dr. Alfredo Campos Trujillo

Chihuahua, Chih., Junio de 2010.

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Karla Perdomo, por su apoyo incondicional.

A mi hija Eliana, por ser el motor que me impulsa a la superación constante.

Al Dr. Alfredo Campos Trujillo por haber aceptado el reto de guiarme en la formación como doctor.

Al Dr. Manuel Sosa Cerecedo por haber compartido la idea original de esta investigacion y por la dirección oportuna de la misma.

Al Dr. Eduardo Florencio Herrera Peraza por sus atinados consejos.

A la Dra. Luz Olivia Leal Quezada por su valiosa tutoría.

A la Dra. Myriam Verónica Moreno López, Ing. Alma Delia Rubio Gómez y a la Q. Silvia Violeta Miranda Navarro por su valiosa ayuda en el área de análisis quimicos.

Al Dr. Guillermo Gonzalez Sanchez por su constante disponibilidad en apoyarme.

Al M.C. Elias Ramirez Espinoza, Ing. Jorge Ivan Carrillo Flores y al M.C. Ramon Gomez Vargas por el apoyo en el laboratorio de calidad del aire.

A la Dra. Maria Elena Montero, por sus valiosos consejos.

Al Ing. Alejandro Benavides Montoya por su apoyo en el laboratorio de calidad del agua.

Al M.I. Oscar Herrera Lagunas, Ing. Irma Peralta Segovia, M.I. Benito Aguirre Sáenz y al Ing. Jacobo Chávez González por el apoyo en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la Universidad Autónoma de Chihuahua.

Al Ph. D. Wen-Whai Li por su apoyo durante mis estudios de doctorado. The University of Texas at El Paso.

A la M.C. Karla Campos Venegas, Ing Renee Joselin Saenz Hernandez, I.Q. Wilber Antunez Flores e Ing Roal Torres Sánchez por el apoyo en el laboratorio de Microscopia Electronica de Barrido.

Al Lic. Federico Ricardo Stockton Rejón, Lic Anwar Alexis Castillo Ochoa, Maria de Los Angeles Mendoza Ortega, por su apoyo en el departamento de posgrado.

LSCA Myrna Vega Bencomo, por su apoyo en la administración.

A mis compañeros de oficina del CIMAV Luisa, Brito, Balter, Gaby, Balam, Ana, Alma y Laura.

A mis compañeros de UTEP Hector, Yesica, Cesar, Gilberto, Marco, Daniel, Andres y Mohamed.

Al M.I. Oscar Javier Piñon Jimenez, Dra. Soraya Puga Terrazas, M.C. Ester Soto Perez y al Ing. Jesus Perez Saezpardo por su amistad y apoyo.

A todas las personas que de alguna manera hicieron posible la realización de este proyecto.

RECONOCIMIENTOS

Al CIMAV por haberme permitido estudiar en su institución.

A la Universidad Autonóma de Chihuahua, por todas las facilidades para estudiar el doctorado.

A la Secretería de Educación Pública por el apoyo económico.

ÍNDICE

RESUMEN 1
ABSTRACT 2
I.- INTRODUCCIÓN 3
1.1. Estado del Arte 5
1.1.1. Generalidades 5
1.1.2. Legislación 7
1.1.3. Monitoreo de Calidad del Aire 7
1.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido 8
1.1.5. Gravimetría 9
1.1.6. Metales Pesados 10
1.1.7. Índice de Calidad del Aire 13
1.2. Hipótesis 16
1.3. Objetivos Principales 16
1.3.1. Objetivos particulares 16
II.- MATERIALES Y MÉTODOS 17
2.1. Área de estudio 17
2.1.1. *Sitios de muestreo* 17
2.1.2. Monitoreo pasivo 18
2.1.3. Monitoreo activo 19
2.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido 19
2.1.5. Determinación de gravimetría 20
2.1.6. Determinación de Metales Pesados 20
2.1.6.1. Determinación de metales pesados en partículas captadas por hojas de pino 20
Molido.- 21
Pesado.- 21
Digestión 21

Lectura de las muestras.....22
2.1.6.2. Determinación de metales pesados en partículas captadas por filtros de fibra de vidrio 22
Acondicionamiento de filtros 22
Pesado de filtros 22
Monitoreo.....22
Franja de filtro para ser analizada 22
Digestión.....23
Lectura de las muestras.....23
2.1.7. Cálculo del Índice Biomonitor de Contaminación del Aire 23
2.2. Análisis estadístico 24
2.3. Esquema general de la metodología.....24
III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN 26
3.1. Microscopia Electrónica de Barrido 26
3.3. Metales Pesados 39
3.4. Índice Biomonitor de Calidad del Aire (IBICA).....49
IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 59
REFERENCIAS.....60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micrográficas por MEB de diferentes partículas trasportadas por el aire y acumuladas en la superficie de las hojas de las pinos. (Lehndorff and Schwark, 2004). 12

Figura 2. Área de estudio y localización de sitios de muestreo (Google Earth).....18

Figura 3. Esquema de la investigación.....25

Figura 4. Concentraciones mensuales de MPR ordenadas de menor a mayor de los cuatro sitios.....30

Figura 5. Correlación de gravimetría entre PST y MPR considerando concentraciones mensuales. 30

Figura 6. Puntos de inflexión de las tendencias de concentraciones de MPR. 31

Figura 7. Correlación de concentraciones de gravimetría entre PST y MPR con el grupo A correspondiente al rango de concentraciones de MPR de 0.00 a 10.2 g. kg^{-1} 32

Figura 8. Correlación de concentraciones de gravimetría entre PST y MPR con el grupo C correspondiente al rango de concentraciones de MPR de 10.21 a 16.782 g. kg^{-1} 33

Figura 9. Correlación de concentraciones de gravimetría entre PST y MPR en el grupo C correspondiente al rango de concentraciones de MPR mayor a 16.782 g. kg^{-1}.....33

Figura 10. Correlación de gravimetría entre PST y MPR considerando concentraciones cada mes. 35

Figura 11. Correlación de gravimetría de PST y MPR considerando concentraciones de promedios de dos meses. 36

Figura 12. Correlación de gravimetría de PST y MPR considerando concentraciones de promedios de tres meses. 37

Figura 13. Correlación de gravimetría de PST y MPR considerando concentraciones de promedios de seis meses. 38

Figura 14.- Correlación de concentraciones de metales pesados de PST captados con filtros y MPR captados con hojas de pino. 39

Figura 15. Correlación del Cobalto captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio. 42

Figura 16. Correlación del Cromo captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio. 43

Figura 17. Correlación del Cobre captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio. 44

Figura 18. Correlación del Molibdeno captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio..45

Figura 19. Correlación del Níquel captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.....46

Figura 20. Correlación del Titanio captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio. 47

Figura 21. Correlación del Talio captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.....48

Figura 22. Correlación Vanadio captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio. 49

Figura 23. Grafica de Caja para representar concentraciones de MPR con hojas de pino. 52

Figura 24. Factores de conversión de MPR a IBICA. 52

Figura 25. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada mes.....54

Figura 26. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada dos meses. 55

Figura 27. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada tres meses. 56

Figura 28. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada seis meses. 57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Índice de Calidad del Aire (AQI) para una estación de monitoreo en New Delhi, India. 15

Tabla 2. Tamaño de partículas captadas con filtros de fibra de vidrio. 26

Tabla 3. Tamaño de partículas captadas con hojas de pino. 27

Tabla 4. Promedio de concentraciones de MPR mensual, de 1, 2, 3, y 6 meses. 28

Tabla 5. Promedio de concentraciones de PST cada mes, dos meses, tres meses y seis meses. 29

Tabla 6. Correlaciones de PST y MPR de los grupos A,B y C, tomando como referencia para esta clasificación las concentraciones de MPR. 32

Tabla 7. Correlaciones de PST y MPR, en promedios de concentraciones de uno, dos, tres y seis meses. 34

Tabla 8. Correlación de concentraciones de metales pesados de MPR captados con hojas de pino y PST captados con filtros. 40

Tabla 9. Índices IMECA e IBICA para PST. 51

Tabla 10. Índices IMECAPST e IBICA con promedios de concentraciones mensual, bimensual, trimensual y semestral. 53

Tabla 11. Correlación de los índices IMECA para PST e IBICA. 54

RESUMEN

Uno de los principales contaminantes atmosféricos son las partículas suspendidas totales (PST), y su monitoreo puede realizarse mediante aparatos o seres vivos (biomonitoreo). El monitoreo de las PST con equipos de alto volumen (HV) es excelente pero muy caro, resultando más barato el uso de follaje como biomonitor, en la estimación de sus concentraciones de material particulado retenido (MPR) con las hojas de pino. El objetivo de esta investigación fue estudiar la relación entre las PST y el MPR en hojas de pino Alepo (*Pinus halepensis*), para la posible utilización de esta especie como biomonitor pasivo de la calidad del aire en cuanto a PST y, generar el índice biomonitor de contaminación del aire (IBICA) usando follaje de pino. El estudio se realizó en la ciudad de Chihuahua, México, de noviembre del 2007 a abril de 2008. Se determinaron concentraciones de PST de acuerdo al Método EPA I0-2.1, en muestreos de 24 horas cada 6 días. El MPR en el follaje de los pinos se determinó mediante la colecta y lavado de hojas con una periodicidad mensual. En el análisis de correlación se ordenaron los datos de menor a mayor y se delimitaron tres secciones. Los resultados de correlaciones de Pearson fueron 0.745, 0.799, 0.707. Cuando se promediaron las concentraciones cada dos, tres y seis meses las correlaciones fueron: 0.697, 0.852 y 0.951 respectivamente, por lo que se puede considerar al MPR como un predictor aceptable de las PST. Las correlaciones de Pearson de metales pesados Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Ti, Tl y V fueron 0.764, 0.886, 0.194, 0.937, 0.959, 0.920, 0.746, 0.752 y 0.993 respectivamente, existe una buena correlación entre los dos tipos de monitoreo. Se creó un índice biomonitor de contaminación del aire (IBICA) de acuerdo a la metodología de Índice de calidad del Aire (AQI por sus siglas en ingles) de USEPA y del Índice Metropolitano de Calidad del Aire (IMECA), las correlaciones de Pearson entre el Índice Metropolitano de Calidad del aire usando sólo PST (IMECAPST) y el índice IBICA fueron 0.859, 0.947 y 0.973. Se concluye que la utilización de hojas de *Pinus halepensis* como biomonitor pasivo de PST, es una alternativa viable al muestreo activo con HV, especialmente en estudios de mediano y largo plazo. Esta metodología es más práctica y puede aplicarse en pequeñas poblaciones y sitios remotos donde no exista suministro de energía eléctrica y exista esta especie arbórea.

Palabras clave: Biomonitoreo, contaminación atmosférica, indicador ambiental, particulas suspendidas totales, *Pinus halepensis*.

ABSTRACT

Particulate matter (TSP) is one of the main pollutants in the air; its monitoring can be carried out by using mechanical equipment or living organisms (biomonitoring). The monitoring of TSP with high volume samplers (HV) is very precise but very expensive; however, a more economic alternative is the use of foliage as a biomonitor in the estimation of TSP concentrations. The objective of this research was to study the relationship between TSP concentrations and the particulate material retained (PMR) in Aleppo pine needles, with the aim of using these pine species as a passive biomonitor for air quality and to generate an index of air pollution biomonitor using pine foliage. The study was conducted in Chihuahua city, Mexico, from November 2007 till April 2008. TSP concentrations were determined according to EPA method I0-2.1. The monitoring was carried for 24-hr in 6 days cycles. The PMR was determined by sampling and washing pine's needles once per month. In the correlation analysis of the data ordered from smallest to largest and delineated three sections. The results of Pearson correlations were 0.745, 0.799, and 0.707. When the concentrations were averaged every two, three and six months the correlations were: 0.697, 0.852 and 0.951 respectively, so the MPR can be considered as an acceptable predictor of the PST. Pearson correlations of heavy metals Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Ti, Ti and V were 0.764, 0.886, 0.194, 0.937, 0.959, 0.920, 0.746, 0.752 and 0.993 respectively, there is good correlation between the two types monitoring. An index of air pollution biomonitor (IBICA) was created according to the methodology of Air quality index (AQI) from USEPA and the Metropolitan Index of Air Quality (IMECA), Pearson correlations between the Metropolitan Index of Air Quality using only PST (IMECAPST) and the index IBICA were 0859, 0947 and 0973. In conclusion, the use of Aleppo pine leaves as a passive biomonitor of TSP is a viable alternative compared to active sampling using HV equipment, especially in medium and long term studies of monitoring air quality. This methodology is practical and can be applied in small towns and remote sites where electricity supply is scarce and this arboreal specie is available.

***Key words*:** Biomonitoring, air pollution, environmental indicator, total suspended particles, *Pinus halepensis*.

I.- INTRODUCCIÓN

La contaminación por partículas atmosféricas afecta de manera importante la salud humana, a la vegetación y a los materiales. Los contaminantes más importantes del aire son: partículas suspendidas, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, hidrocarburos y ozono en la tropósfera (Yao *et al*., 2009).

Existe una alta asociación entre las enfermedades del sistema respiratorio y la contaminación atmosférica (Pope III *et al*., 2006). En el siglo XX sucedieron eventos de contaminación atmosférica, por los óxidos de azufre y partículas, que ocasionaron grandes desastres, ejemplos de ellos son El Meuse Valle, Bélgica en 1930, Donora, Pennylvania, USA en 1948 y el más famoso sucedió en Londres, Inglaterra en 1952 con 60, 20 y 4000 muertos respectivamente, estos hechos pudieron haberse detectado a tiempo y tomado medidas de protección, pero los gobiernos en turno no tuvieron conocimiento previo de la situación, por la ausencia de monitoreo de la calidad del aire (Gonçalves et al., 2005).

El monitoreo de la calidad del aire en áreas urbanas o rurales es escaso debido principalmente al alto costo de operación de los equipos monitores. Una alternativa viable para abatir esos costos es mediante el uso de organismos vivos, llamado biomonitoreo, y puede ser con plantas o animales (Berrow, 1984; Wolterbeek, 2002; Szczepaniak y Biziuk, 2003).

El monitoreo de la contaminación del aire con equipo de alto volumen (HV) es excelente pero representa un alto costo, resultando más barato el uso de follaje como biomonitor (Onder y Dursun, 2006; Lehndorff y Schwark, 2007). Diversos trabajos de investigación han realizado monitoreos de la calidad del aire con diferentes tipos de plantas tales como: líquenes, musgos, hongos, palmas, tabaco, rosa laurel, árbol de orquídea, laurel de la India, ciprés y pinos. Actualmente la legislación contempla el monitoreo activo usando aparatos que succionan el aire, el cual se pasa por un filtro

donde se captan los contaminantes. Existen metodologías para medir la contaminación atmosférica con biomonitores sin embargo no existe regulaciones de contaminación del aire que consideren mediciones con vegetación, por eso fue necesario hacer inferencias de mediciones de biomonitores a equipos monitores, contemplados en las leyes, como es el caso del aparato Alto Volumen, para medir PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$. En esta investigación se creó el Indice indirecto Biomonitor de Calidad del Aire (IBICA) que servirá para medir la calidad del aire en zonas urbanas basado en el uso de hojas de *Pinus halepensis* como biomonitor pasivo de PST, que resulta ser una alternativa viable al muestreo activo con HV, especialmente en estudios de mediano y largo plazo. El IBICA permitirá hacer un monitoreo masivo a un costo menor que el monitoreo activo, lo que contribuirá a tomar medidas preventivas para proteger principalmente la salud humana. Los beneficiarios con esta nueva metodología, usando hojas de pino como biomonitores, podrán ser dependencias gubernamentales dedicadas al cuidado del medio ambiente, centros de investigación e instituciones de educación superior. Las ventajas son bajo costo, manejo más simple y pude aplicarse en pequeñas poblaciones y sitios remotos donde no exista suministro de energía eléctrica.

1.1. Estado del Arte

1.1.1. Generalidades

La contaminación atmosférica puede definirse como la alteración de la atmósfera terrestre por la adición de gases, o partículas sólidas o líquidas en suspensión en proporciones distintas a las naturales. Estas se dan en dos fases:

Contaminación atmosférica
- 1.- Fase gaseosa (CO, CO_2, O_3, NO_x, SO_x)
- 2.- Fase particulada (partículas sólidas o liquidas)

La contaminación del aire se puede decir que se encuentra en una mezcla que se denomina aerosol (mezcla heterogénea de partículas sólidas o liquidas suspendidas en un gas). El término aerosol se refiere tanto a partículas como a gas en el que las partículas están suspendidas. El tamaño de las partículas puede ser desde 0.002 µm a más de 100 µm, esto es, desde unas pocas moléculas hasta el tamaño en el que dichas partículas no pueden permanecer suspendidas en el gas al menos durante unas horas. A continuación se describen brevemente las partículas objeto de estudio.

Partículas suspendidas totales (PST).- Consisten en toda la materia emitida al aire, como sólidos, líquidos y vapores que se encuentran suspendidos en el aire. Esta clasificación incluye todas las partículas con un diámetro inferior o igual a 100 µm, por lo general partículas con un mayor diámetro se depositan muy rápido.

Partículas menores o iguales a 10 µm (PM_{10}).- Como su nombre lo indica son partículas con un diámetro aerodinámico inferior o igual a 10 µm estas partículas tienen gran relevancia, debido a que son partículas respirables, es decir pueden entrar al sistema respiratorio.

Partículas menores o iguales a 2,5 µm ($PM_{2,5}$).- La clasificación hace referencia a las partículas con un tamaño igual o menor a 2,5 µm, este tamaño de partículas les permite entrar fácilmente en los alvéolos pulmonares donde se pueden depositar causando efectos adversos a la salud. Además, las emisiones de $PM_{2,5}$ también son un problema para la visibilidad (Seinfeld y Pandis, 1998).

La generación de aerosoles puede ser de origen natural o debido a la actividad humana. Algunas partículas se dan de manera natural, procedentes de los volcanes, las tormentas de polvo, los incendios forestales y de pastizales, y la pulverización de agua marina y las procedentes de las actividades humanas tales como la industria, tráfico vehicular, entre otras. Las partículas que se encuentran en la atmósfera engloban tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro > 20 µm), caracterizadas por un corto tiempo de residencia en la atmósfera (horas). Las partículas pueden generarse de forma natural o de forma antropogénica, las de fuentes naturales son de tamaño grueso y las provenientes de actividades hechas por el hombre son de tamaño fino 2.5 µm o menores ($PM_{2.5}$), por ejemplo la quema de petróleo (Srivastava y Jain, 2007). Las partículas respirables son las $PM_{10,}$ entre más pequeñas sean, son más dañinas; según el tamaño, las partículas llegan a diferentes partes de los pulmones de 4.6 a 9 µm (traquea), de 1.1 a 4.6 µm (bronquios) y de 0 a 1.1 µm (alveolos) (Rizzi *et al*., 1998).

Efectos adversos a la salud humana en el sistema respiratorio han sido relacionados con la contaminación por partículas atmosféricas (Pope III y Dockery, 2006). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), alrededor de 0.8 millones de muertes por año en el mundo pueden ser atribuibles a los efectos de la contaminación del aire (Cohen *et al*., 2004; Zhang and Smith, 2007). La contaminación del aire afecta el proceso de fotosíntesis de la vegetación, causa decremento en las cosechas, y también daña los materiales resultando grandes pérdidas económicas cada año (Herrera *et al*., 2004; Kim *et al*., 2004; Davis *et al*., 2005; Vollenweider y Günthardt-Goerg, 2005; Bignal *et al*., 2007; De Vives *et al*., 2007; Jim y Chen, 2008). Por ejemplo,

Estados Unidos de Norteamérica gasta alrededor de 50 billones de dólares por año por daños en la salud humana causados por la contaminación del aire; de 1 a 5 billones de dólares en pérdidas de cosechas y de 5 billones de dólares en deterioro de materiales, por ejemplo daño en edificios, monumentos, corrosión de metales, decoloración de textiles, daños en los hules, etc. (Botkin and Keller, 2009).

1.1.2. Legislación

La legislación para el control de calidad del aire surgió a mediados del siglo XX. Debido a los eventos de contaminación por partículas suspendídas totales y dióxido de azufre en 1948 en Donora , Pennsylvania, USA donde murieron 20 personas y se enfermaron 5000 y en 1952 en Londres, Inglaterra donde murieron 4000 personas (Botkin y Keller, 2009). Debido a estos episodios se inició la legislación de la calidad del aire. Las leyes que regulan la calidad del aire a través de la historia de Estados Unidos son las Normas de 1955, 1963, 1970, 1990, 1993 y 1999. En México las normas son: NOM-024-SSA1-1993 (Criterio para valuar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST), y el IMECA (NADF-009-Aire, 2006).

1.1.3. Monitoreo de Calidad del Aire

1.1.3.1. Monitoreo Pasivo

El monitoreo de la calidad del aire se puede hacer con aparatos o con seres vivos. El uso de organismos vivos para el monitoreo es llamado biomonitoreo, y puede ser con plantas o animales (Berrow, 1984; Wolterbeek, 2002; Szczepaniak y Biziuk, 2003). El monitoreo de la calidad del aire en áreas urbanas o rurales es un problema principalmente debido al alto costo de operación. El monitoreo con equipos de alto volumen (HV) es excelente pero muy caro, resultando más barato el uso de follaje como biomonitor en la estimación de la contaminación del aire (Onder y Dursun, 2006; Lehndorff y Schwark, 2007). La pregunta clave en cualquier estudio de biomonitoreo es si las muestras son compatibles con las concentraciones reales de PM en el aire

ambiente. Morris *et al*. (1995), sugieren una buena correlación entre la capacidad de captura y la fracción total de PM_{10} (partículas de tamaño respirable) capturada diariamente en los filtros.

Existen una gran cantidad de trabajos realizados con vegetación arbórea como indicador de contaminación atmosférica (Alfani *et al*., 2001; Fernández *et al*., 2002; Cupr *et al*., 2006; Lorenzini *et al*., 2006; Markert, 2007). Diversos trabajos de investigación han realizado monitoreos de la calidad del aire con diferentes tipos de plantas: líquenes (Larsen *et al*., 2007; Tretiach *et al*., 2007), musgos (Real *et al.,* 2003; Aboal *et al*., 2006; Carballeira *et al*., 2008), hongos (Valix y Loon, 2003; Fuga *et al*., 2008), palmas (Al-Khlaifat y Al-Khashman, 2007), tabaco (Gombert *et al*., 2006), rosa laurel (Aksoy y Öztürk, 1997), árbol de orquídea (Lau. y. Luk, 2001), laurel de la India (Oliva y Rautio, 2005), ciprés (Alcala *et al*., 2008) y pinos (Aboal *et al*., 2001; Urbat *et al*., 2004; Piccardo *et al*., 2005; Al-Alawi y Mandiwana, 2007; Lehndorff y Schwark, 2008.

1.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Las partículas atmosférica captadas con hojas de pino y con filtros de fibra de vidrio, fueron examinadas por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM-5800LV acoplado con un sistema de energía dispersiva EDAX modelo DX PRIME, aplicando un voltaje de 10kv. Las superficies motivos de estudio fueron recubiertas con una fina película de oro por espacio de 10-15 segundos, a fin de evitar el efecto de carga producido por la incidencia del haz de electrones.

1.1.5. Gravimetría

El monitoreo con vegetación se ha llevado a cabo desde 1960 (Aboal *et al*., 2001), analizando las partículas suspendidas en el aire que se han captado por el follaje, la concentración del polvo ha sido peso del polvo/peso seco del follaje y también haciendo el análisis químico de las hojas. Las mediciones de contaminación atmosférica con follaje no están normadas por lo que es necesario hacer un proceso para obtener una legislación al respecto o buscar el equivalente a un monitor activo y éste puede ser el monitor de Alto Volumen, que es ideal para medir Partículas Suspendidas Totales (PST) sistema de monitoreo del cual existe normatividad (método 10-3.1) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA).

1.1.5.1. Servicio de limpia.

La vegetación arbórea además de embellecer los escenarios urbanos puede mejorar la calidad del aire significativamente, siendo la remoción de contaminantes atmosféricos, tales como las partículas suspendidas, un importante servicio ecológico prestado por la vegetación urbana. Esta capacidad de retener contaminantes en sus copas puede ser utilizada como un indicador de calidad ambiental.

En lo relativo a los servicios ambientales que brinda la vegetación arbórea, uno de los más estudiados es la limpieza de la contaminación atmosférica, por la cualidad que tienen las hojas de retener material particulado en su superficie (Chen y Li, 2003; Grantz *et al*., 2003; Tong *et al*., 2007; Jim y Chen, 2008). La cuantificación y evaluación de estos servicios ambientales ha tomado mucha atención en los últimos años, y los hallazgos pueden despertar mayor conciencia en tales funciones ambientales y en expresarlas en términos tangibles (Nowak *et al*., 2006; Jim y Chen, 2008; Yang *et al*., 2008).

Zulfacar (1975), realizó una interesante revisión de la literatura rusa sobre el papel de la vegetación como amortiguador sanitario en algunos sitios. La captura es

particularmente efectiva para material particulado; hallándose que el bosque de Pinus capta 36 ton/ha. El poder de retención de polvo por las hojas varía con la especie y las características morfo-anatómicas de la hoja (superficie expuesta a grado de pilosidad). Este efecto de retención por la vegetación es bien conocido en especies europeas, así *Abies pinsapo* (abeto rojo) retiene 32 ton/ha en condiciones de bosque denso, mientras que *Pupulus sp* (álamo) solo 1 ton/ha (Lohr et al., 1996; Broadhead et al., 2003)

Los árboles reducen considerablemente la contaminación atmosférica (dióxido de Nitrógeno (NO_2), dióxido de Azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3), y material particulado (PM)). Un estudio de la ONU para la ciudad de Chicago estimo que los árboles eliminaron 5.575 toneladas de contaminantes atmosféricos por año, lo que supone un "Servicio de Limpieza" de 9 millones de dólares (Sosa, 2007).

1.1.6. Metales Pesados

Las hojas de plantas más altas que los líquenes y musgos han sido usadas para monitorear la contaminación atmosférica desde 1950 (Aksoy *et al*., 1997). En las plantas sin raíz, líquenes y musgos, sus nutrientes son tomados de las partículas suspendidas en el aire (Ötvös *et al*., 2003). En las plantas con raíz los nutrientes que necesitan pueden ser tomados del suelo y del aire (Carreras *et al*., 2007). Se parte de que para monitorear contaminación atmosférica con vegetación sin raíz, los metales contenidos en la planta son provenientes del aire; esto tiene la ventaja de que no hay necesidad de hacer una separación para distinguir cuales fueron incorporados a la planta por la raíz y cuales fueron incorporados del aire a través del follaje (Steinnes, 1995). La capa de grasa superficial llamada cutícula que poseen las hojas de árboles son usadas para monitorear contaminación atmosférica de metales traza, ya que permite acumular partículas y gases contaminantes (Holoubek *et al*., 2000; Alfani *et al*., 2001; Migaszewski *et al*., 2002). La mayoría de la vegetación puede acumular metales pesados, así que sus niveles de metales son más altos que los encontrados en el aire (Onder y Dursun, 2006).

La actividad industrial genera contaminación en el suelo, agua y en el aire con metales pesados. Los metales pesados son el grupo de contaminantes ambientales antropogénicos más peligrosos por su alta toxicidad y persistencia en el ambiente. Independientemente de la fuente de origen, los metales pesados pueden acumularse en las plantas y pueden ocasionar alteraciones fisiológicas en humanos y animales a través de la cadena alimenticia (Al-Alawi *et al*., 2007). Las hojas de pino son la matriz más utilizada junto con los musgos para propósitos de bioindicadores (Piccardo *et al*., 2005). Aunque las hojas de pino son sin duda útiles como indicador de contaminación atmosférica, una interpretación cuantitativa de los datos es complicada por la falta de estudios comparativos (Hellström *et al*., 2004), y sólo unos pocos autores reportan comparaciones entre estos estudios y el uso de monitores activos tales como los equipo de HV (Klánová *et al*., 2009). Klánová hizo la comparación de monitorear PAHs, PCBs y OCPs con hojas de pino y con el aparato alto volumen, reportando que en monitoreos de mediano y largo plazo las mediciones son similares entre los dos tipos de monitores. En un estudio realizado en la ciudad de Amman, Jordania usando *Pinus halepensis,* se midió la concentración atmosférica de plomo (Pb), cadmio (Cd), cobre (Cu), y zinc (Zn) en tres zonas: Industrial, residencial y vialidad de alto tráfico. El monitoreo duró de julio a agosto del 2005 obteniéndose 15 muestras por sitio. Se concluyó que el follaje de *Pinus Halepensis* es bueno como biomonitor para metales pesados, debido a la diferencia de concentraciones de metales pesados en hojas sin lavar y hojas lavadas. En la interpretación de los resultados se estableció que eran metales provenientes de la atmósfera (Al-Alawi and Mandiwana, 2007).

Los metales traza son bioacumulativos en la cadena alimenticia y representan un riesgo para la salud humana y de los animales, (Carreras *et al*., 2002; Wolterbeek, 2002; Yoon *et al*., 2006; Al-Khlaifat and Al-Khashman, 2007) . El uso de follaje es un buen bioindicador de contaminación atmosférica, ya que la mayoría de la vegetación puede acumular metales pesados. Se ha encontrado que el contenido de metales en

las hojas es mayor que el existente en el aire (Al-Khlaifat and Al-Khashman, 2007; Al-Alawi y Mandiwana, 2007).

Se han realizado estudios de contaminación atmosférica usando hojas de pinos como biomonitores, y en las partículas suspendidas en el aire captadas por el follaje se determinaron elementos traza (fierro (Fe), Cd, Pb, niquel (Ni), Cu) utilizando el ICP y el microscopio electrónico de barrido (SEM) (Figura 1) en el cual, se caracteriza el material particulado. (Lehndorff *et al*., 2004; Urbat *et al*., 2004; Lehndorff *et al*., 2006; Lim *et al*., 2006; Lehndorff and Schwark, 2008; Lehndorff et al., 2007).

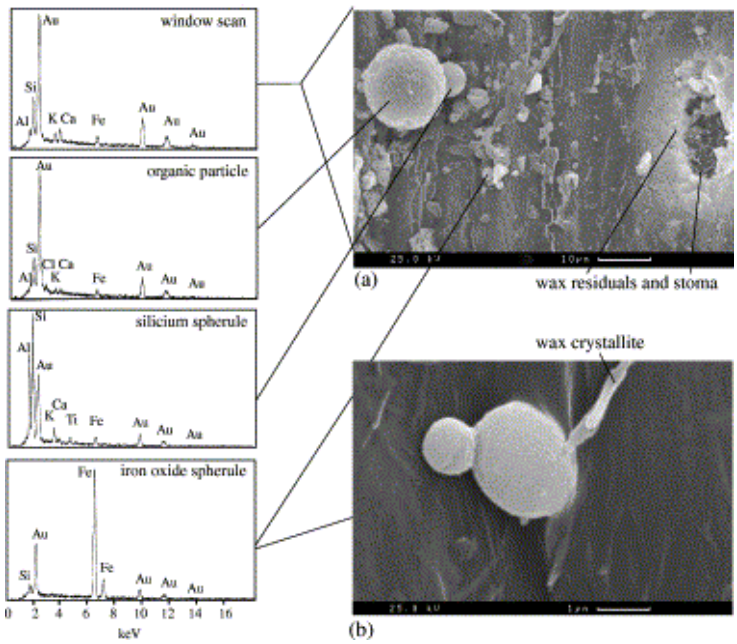


Figura 1. Micrográficas por MEB de diferentes partículas trasportadas por el aire y acumuladas en la superficie de las hojas de las pinos. (Lehndorff and Schwark, 2004).

Las plantas pueden acumular metales pesados tanto en sus raíces como en sus hojas (Oliva and Rautio, 2005). Para el análisis de concentraciones de partículas suspendidas totales en el aire depositadas en la superficie del follaje se realiza de la

siguiente manera: las muestras de follaje son divididas en dos submuestras, una para ser lavada con agua destilada y la otra sin lavar, la primera presenta la concentración interna de metales pesados y la segunda presenta la concentración total, las unidades usadas para medir la concentración son (peso del polvo/peso del follaje seco) mg/kg (Aksoy and Öztürk, 1997; Dalmasso, Candia et al., 1997; Çelik, Kartal et al., 2005; Oliva and Rautio, 2005; Al-Khlaifat and Al-Khashman, 2007).

En *Pinus sylvestris* se estudió la concentración total contra la interna de azufre y metales contaminantes como el Cu, Fe, Mg, Ni, Pb y Zn para determinar concentración interna. se realizó el análisis en las hojas de pino previamente lavadas y para obtener la concentración total fue en hojas sin lavar (Rautio et al., 2002).

En las plantas sin raíz, como líquenes y musgos sus nutrientes son tomados de las partículas suspendidas en el aire (Ötvös *et al.*, 2003). En las plantas con raíz los nutrientes que necesitan pueden ser tomados del suelo y del aire (Carreras *et al*., 2007).

Para monitorear contaminación atmosférica con vegetación sin raíz, los metales contenidos en la planta se sabe que son provenientes del aire, esto tiene la ventaja de que no hay necesidad de hacer una separación para distinguir cuales fueron tomados por la raíz y cuales fueron tomados del aire a través del follaje (Steinnes, 1995).

1.1.7. Índice de Calidad del Aire

El disponer de un índice de calidad del aire es muy útil para las autoridades y la población para entender fácilmente la información de los niveles de contaminación del aire y estar en posibilidad de tomar medidas de protección para la salud humana (Kyrkilis *et al*., 2007). Los índices de la contaminación del aire son comúnmente usados para indicar el nivel de gravedad de la contaminación de la atmósfera para el público. El Índice Estándar de Contaminación del Aire (PSI, por sus siglas en ingles) fue

establecido inicialmente en respuesta a un drástico incremento en el número de gente sufriendo irritaciones respiratorias debido al deterioro de la calidad del aire. El PSI fue posteriormente revisado e implementado por USEPA en 1999, y llegó a ser conocido como el Índice de Calidad del Aire (AQI, por sus siglas en ingles) que incluye la relación de partículas en suspensión (PM_{10}), ozono (O_3), dióxido de sulfuro (SO_2), Monóxido de carbón (CO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) (Cheng *et al*.,2007).

El AQI tiene una escala de valores que van de 0 a 500 y se divide en rangos distinguiéndose cada uno de ellos por colores: verde de 0 a 50, que indica una calidad buena; amarillo de 51 a 100, calidad moderada; naranja de 101 a 150, no saludable; rojo de 151 a 200, calidad mala; morado de 201 a 300, calidad muy mala y marrón de 301 a 500, peligroso (EPA, 1999).

IMECA

El Índice Metropolitano de la Calidad del Aire, mejor conocido como IMECA, sirve para informar a la población cada hora sobre el grado de contaminación en que se encuentra el aire en la Ciudad de México y su Zona Metropolitana, es decir, si su calidad es buena o representa un riesgo a la salud humana.

El IMECA indica los niveles de los contaminantes como: ozono (O_3), partículas menores a diez micrómetros (PM_{10}), dióxido de azufre (SO_2), dióxido de nitrógeno (NO_2) y monóxido de carbono (CO).

El IMECA tiene una escala de valores que van de 0 a 500 y se dividen en rangos distinguiéndose cada uno de ellos por colores: verde de 0 a 50 buena calidad, amarillo de 51 a 100 calidad regular, naranja de 101 a 150 calidad mala, rojo de 151 a 200 calidad muy mala, morado mayor de 200 peligroso.

En el mundo hay varios índices de calidad del aire pero todos basados en el índice de calidad del aire de Estados Unidos (AQI). En cada región se presentan

diferentes condiciones de clima, topografía, actividades y densidades de población, por lo que el índice de calidad del aire se debe adecuar a cada país o región.

Gurjar *et al*. (2008) mencionan en su investigación de evaluación de emisiones y calidad del aire en megaciudades los diferentes índices usados, para el caso de New Delhi en la India la adaptación del Índice de Calidad del Aire (AQI, por sus siglas en ingles) de USEPA 1999 (Tabla 1) con la variante de incluir PM_{100} . Como ya se mencionó anteriormente las PST son aquellas partículas de tamaño igual o menor a 100 µm.

Tabla 1. Índice de Calidad del Aire (AQI) para una estación de monitoreo en New Delhi, India.

Valor Índice	Descripción	PM_{100} [a] (µg.m-^{3})	PM_{10} (µg.m-^{3})	SO_2 (µg.m-^{3})	NO_2 (µg.m-^{3})
0-50	Bueno	0 - 50	0 - 37.5	0 -15	0 – 15
51-100	Marginal (moderado)	51 - 100	38.5 - 75	16 -30	16 – 30
101-200	No saludable (pobre)	101 - 200	76 – 150	31 – 60	31 – 60
201-300	Altamente no saludable (muy pobre)	201 - 400	151 – 300	61 – 120	61 – 120
301 +	Critico	401 +	301 +	121 +	121 +

[a] Partículas de tamaño en un rango de 0.1 – 100 µm de diámetro.

La utilización de las hojas de pino pueden ser beneficiosas para las dependencias gubernamentales dedicadas al cuidado del medio ambiente ya que presenta ventajas como bajo costo, manejo más simple y puede aplicarse en poblaciones y sitios remotos donde no exista suministro de energía eléctrica. Por otro lado, los centros de investigación pueden incorporar esta nueva metodología a estudios

de impacto ambiental.

1.2. Hipótesis

Sí existe correlación entre los niveles de contaminación atmosférica por partículas detectadas por monitoreo pasivo y activo, lo que permite que se pueda desarrollar un modelo matemático que estime la calidad del aire empleando sólo mediciones pasivas.

1.3. Objetivos Principales

- Estudiar la relación entre las concentraciones de partículas suspendidas totales (PST) en la atmósfera captadas por filtros de fibra de vidrio y el material particulado retenido (MPR) en hojas de pino Alepo.
- Generar un índice indirecto de calidad del aire utilizando follaje de pino.

1.3.1. Objetivos particulares

- Obtener la concentración de PST y MPR.
- Determinar el grado de relación entre las concentraciones de MPR y PST.
- Obtener las concentraciones de metales pesados en MPR y PST.
- Determinar el grado de relación entre las concentraciones de metales pesados en MPR y PST.

II.- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio

La investigación se realizó en la ciudad de Chihuahua, ubicada en el norte de México; sus coordenadas geográficas son 28° 28.07’ N, 106° 05’ 20’’ O, y se encuentra a una altitud sobre el nivel del mar de 1,440 m. Tiene una población de 758,791 habitantes (INEGI, 2005). Con una temperatura media anual de 18.2 ^{o}C. Precipitación media anual de 409 mm y 49% de humedad relativa (DDUMC, 2007).

2.1.1. *Sitios de muestreo*

Se seleccionaron cuatro sitios para monitoreo (Figura 2). Los sitios representan diferentes niveles de concentración de contaminación del aire porque poseen diferentes fuentes de contaminación (Campos *et al*., 2006).

1. El sitio CIMAV se localiza en un parque industrial. En esta zona se encuentran maquiladoras, vialidad de alto tráfico vehicular pesado y ligero.

2. El sitio ITESM se localiza en la zona industrial “Nombre de Dios”; las principales actividades industriales localizadas en esta área son: fabricación de cemento, fabricación de rines de aluminio, elaboración de harina de maíz, panificadoras industriales, elaboración de concreto asfáltico y premezclados de concreto hidráulico, y explotación de bancos de material pétreo. Así mismo, la zona está comunicada por una vialidad de intenso tráfico, tanto de vehículos pesados, como ligeros.

3. El sitio SAN FELIPE se localiza en una zona residencial, el cual está bordeado por tres corredores comerciales con alto tráfico de vehículos ligeros.

4. El sitio FRACCIONAMIENTO UNIVERSITARIO se localiza en una zona suburbana con baja densidad de viviendas; la mayoría de las calles son de terracería con recubrimiento de caliche, y el 15 % están pavimentadas con concreto asfáltico.

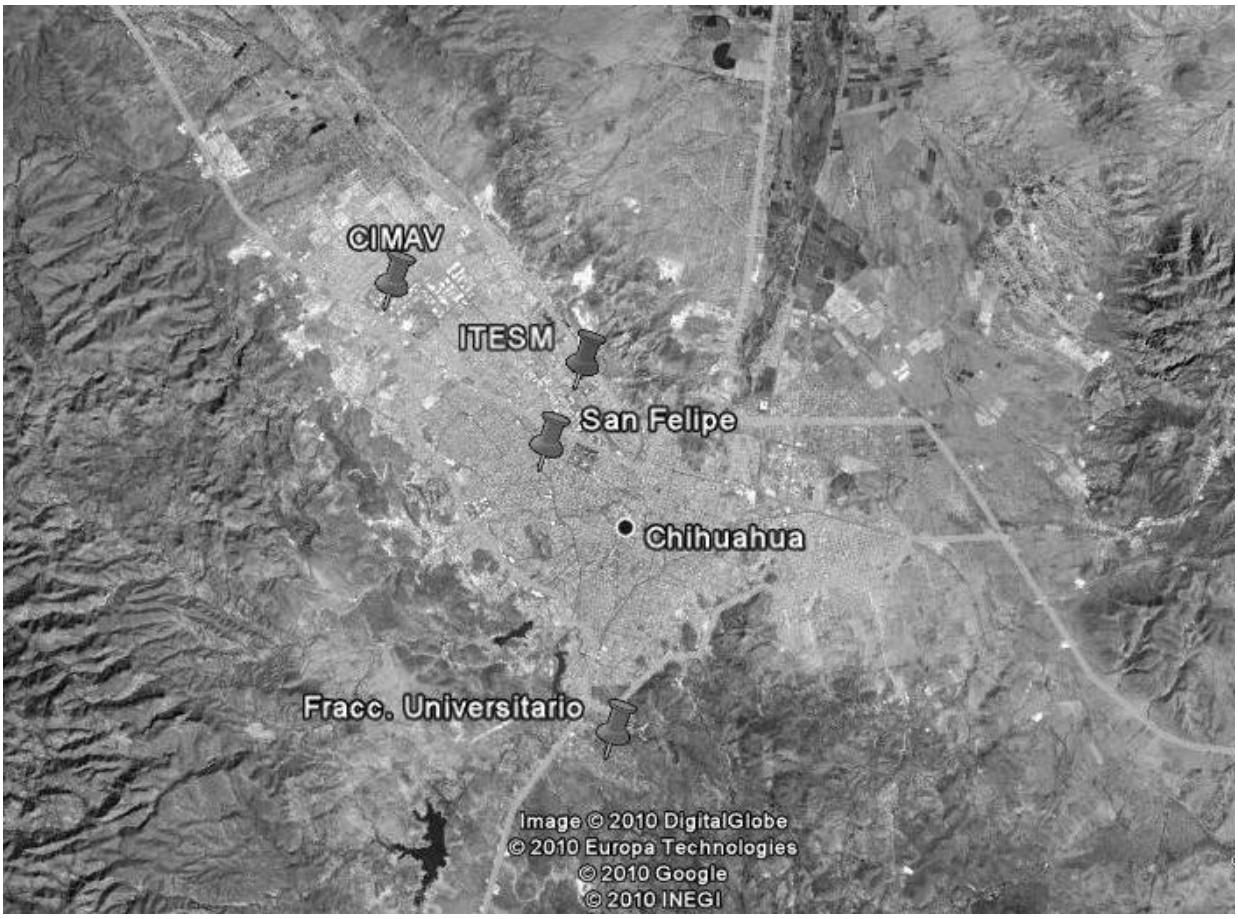


Figura 2. Área de estudio y localización de sitios de muestreo (Google Earth).

2.1.2. Monitoreo pasivo

Para el monitoreo pasivo de MPR se seleccionaron tres individuos de la especie *Pinus halepensis* por cada sitio. La selección de esta especie arbórea para hacer el estudio es debido a que su presencia en la ciudad de Chihuahua es abundante. Una ventaja de las

coníferas como especie perennifolia, es que a diferencia de las especies de hoja ancha, pueden acumular contaminantes atmosféricos por varios años (Di Guardo *et al.,* 2003). Se colectaron hojas de manera mensual de noviembre del 2007 a abril del 2008, a una altura de 2 m y alrededor del árbol. La cantidad colectada fue de aproximadamente 150 g de hojas en cada individuo. Las muestras fueron colocadas y transportadas en bolsas de papel, secadas al aire ambiente bajo techo para eliminar la humedad y evitar la generación de hongos.

2.1.3. Monitoreo activo

La recolección de las muestras para la determinación de PST, se realizó mediante un muestreador HV marca Graseby Andersen, con un flujo de operación entre 1.1 y 1.7 $m^3 \cdot h^{-1}$. La calibración del equipo se realizó en campo con un calibrador de platos de orificios marca Andersen y un manómetro digital. Para el pesaje de los filtros se utilizó una balanza analítica con precisión de 0.01 mg. Como medio de captura se utilizaron filtros de 8 X 11 pulgadas de fibra de vidrio (Whatman G653). El procedimiento general seguido para el muestreo y determinación gravimétrica de las concentraciones de partículas fue el método EPA IO-2.1 (EPA,1999). Este método proporciona una medida de la concentración de la masa de las partículas suspendidas en el aire ambiente. El equipo se instaló en cada sitio y se realizaron muestreos de 24 h cada 6 días. El período de muestreo comprendió de noviembre del 2007 a abril del 2008. Los filtros fueron puestos en un desecador por 24 h; luego otras 24 h en una cámara de acondicionado con una humedad relativa de 45± 5% y una temperatura de 24± 2 ^{o}C.

2.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Las partículas atmosférica captadas con hojas de pino y con filtros de vidrio, fueron examinadas por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM-5800LV acoplado con un sistema de energía dispersiva EDAX modelo DX PRIME, aplicando un voltaje de 10kv. Las superficies motivos de estudio fueron recubiertas

con una fina película de oro por espacio de 10-15 segundos, a fin de evitar el efecto de carga producido por la incidencia del haz de electrones.

Se usó el software Image J para medir el diámetro de las partículas.

2.1.5. Determinación de gravimetría

Las muestras fueron lavadas con agua destilada para remover las partículas atrapadas sobre la superficie de las hojas. Esto se hizo en un vaso de precipitado de 2 litros de capacidad. Se agitó hasta que se desprendieron las partículas. Se determinaron sólidos suspendidos totales en el agua de lavado de acuerdo al método estándar 2540 (APHA, 1995) y a la norma mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001. Una cantidad de 100 ml de agua de lavado de cada muestra fue evaporada en una estufa a una temperatura de 105 ^{o}C en cápsulas de porcelana, puestas a peso constante en un desecador y pesadas en una balanza analítica con precisión de 0.01 mg. Para obtener el peso del follaje seco, las hojas fueron secadas en una estufa a una temperatura de 60 ^{o}C por 48 horas, y luego puestas en un desecador hasta alcanzar un peso constante. La concentración de MPR fue calculada dividiendo el peso de los sólidos totales entre el peso del follaje seco (g kg^{-1}).

Para la determinación de gravimetría de partículas captadas por el equipo HV a través de filtros de fibra de vidrio se utilizó el método de la EPA IO-3.1.

2.1.6. Determinación de Metales Pesados

2.1.6.1. Determinación de metales pesados en partículas captadas por hojas de pino

Los metales pesados contenidos en las hojas de pino se localizan en el interior y en el exterior de ellas. Para esta investigación el interés es medir la concentración de metales

pesados en la parte exterior porque ahí se encuentran las partículas captadas de la atmósfera. La parte interna de las agujas contiene elementos provenientes del suelo captadas a través de la raíz, así que a la concentración total hay que restar la concentración interna y de esta manera se obtiene la concentración de las partículas provenientes de la atmósfera (Ec. 1) (Rautio y Huttunen, 2003).

$$CMPA = CTMP - CIMP \qquad \text{(Ec. 1)}$$

Donde:

CMPA = Concentración de metales en partículas atmosféricas

CTMP = Concentración total de metales (hojas de pino sin lavar)

CIMP = Concentración interna de metales (hojas de pino lavadas)

Molido.- Se molieron las muestras hasta pulverizarlas; esto se realizó en dos fases: la primera en una licuadora y la segunda en un mortero de ágata.

Pesado.- Se utilizó una balanza que posee una precisión de 0.01 mg y de cada muestra se tomaron alrededor de 0.1 gramos.

Digestión .- La digestión se realizó en un digestor de microondas de la marca Anton Paar, modelo 3000. Este digestor está equipado con 16 viales de teflón y chaquetas de porcelana; los viales se lavaron con detergente neutro (Extran) y se dejaron sumergidos en ácido nítrico en una dilución al 11% en agua desionizada. Se vertieron 2.5 ml de acido nítrico (HNO_3) marca J.T. Baker, en cada vial. El peso de las muestras de pino fue de alrededor de 0.1 gramos, atendiendo las indicaciones del manual del equipo, que indica que el máximo peso debe ser 0.5 gramos para evitar potenciales explosiones. Es necesario hacer un filtrado para evitar tapar el equipo donde se vaya a leer el extracto. Esto se realizó utilizando filtros Whatman No. 42. Las muestras se aforaron en un matraz volumétrico de 50 ml con agua desionizada.

Lectura de las muestras

Se utilizó el espectrómetro de masas de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) de la marca Thermo Scientific, modelo X Serie II, para la determinación de los elementos Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Tl y Pb. El equipo se calibró con material de referencia certificado (MRC) marca High Purity, la curva de calibración comprendió concentraciones de 0.1, 0.5, 1 y 25 $\mu g.L^{-1}$ (ppb) para todos los elementos.

También se empleó el Espectrómetro de Absorción Atómica para obtener la lectura de los elementos Fe y Mn. Se utilizo MRC marca High Purity; la curva de calibración comprendió concentraciones de 0.05, 0.5 y 0.1 mg. Kg^{-1} (ppm) para el Mn y para el Fe 0.1, 0.5 y 1 mg. Kg^{-1}.

2.1.6.2. Determinación de metales pesados en partículas captadas por filtros de fibra de vidrio

Acondicionamiento de filtros

Se hizo el acondicionamiento de los filtros al inicio y final del monitoreo, para que se estabilizarán, en un cuarto hermético a una humedad de 50 ± 5 % y una temperatura de 24 ± 2 ^{o}C, durante 24 horas.

Pesado de filtros

Se empleó una balanza con precisión de 0.01 mg; se pesó al inicio y al final del monitoreo para obtener el peso neto del PST.

Monitoreo

Se recolectaron muestras de Material Particulado Suspendido (PST) en el aire ambiente durante seis meses. Se obtuvieron 124 muestras en filtros de fibras de vidrio, 14 filtros de fibra de vidrio fueron usados como blancos de campo.

Franja de filtro para ser analizada

Se utilizó un octavo del área del filtro para la digestión de acuerdo al método EPA IO-3.1.

Para obtener el peso de la tira del filtro se multiplicó el peso neto de la muestra captada con el filtro por un factor de 0.1217; este factor se obtuvo en 10 mediciones del área efectiva de filtrado, calculando el porcentaje que representaba el área de 1/8, obteniéndose un porcentaje promedio de 12.17 %.

Digestión

Se efectuó la digestión en un equipo de microondas marca Anton Paar, modelo 3000.

Usando acido nítrico HNO_3 , marca J.T. Baker, al 11% en agua desionizada (método EPA I0-3.1),

Lectura de las muestras

- Se utilizó la técnica ICP-MS para la medición de la concentración de Co, Ni, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Tl y V. El equipo se calibró con material de referencia certificado (MRC) marca High Purity; la curva de calibración comprendió concentraciones de 1, 5, 10, 25 y 50 $\mu g.L^{-1}$ (ppb) para todos los elementos.
- También se utilizó el Espectrómetro Óptico de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) de la marca Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP Duo, para la determinación de los elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Ti. El equipo se calibró con MRC marca High Purity, la curva de calibración comprendió concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 5, 10 y 20 mg. L^{-1} (ppm).

2.1.7. Cálculo del Índice Biomonitor de Contaminación del Aire

Para medir la contaminación atmosférica en los centros de población en México se usa el IMECA (NADF-009-Aire, 2006). Esta metodología contemplada en la legislación mexicana permite el uso del equipo alto volumen, para medir las PST. Debido al costo que representa, sólo en las ciudades más grandes del país se cuenta con este servicio. Con la nueva metodología del Índice Biomonitor de Calidad del Aire (IBICA) basado en el uso de hojas de pino Alepo, se podrán abatir los costos y se tendrá la posibilidad de cubrir más centros de población. La obtención de la aprobación de una ley que norme

el monitoreo de la calidad del aire usando hojas de pino es difícil, una alternativa es obtener un método que permita hacer inferencia al IMECA. A continuación se describe cómo se obtuvo el IBICA, que servirá como un biomonitor indirecto de calidad del aire:

Para obtener el IBICA es necesario hacer uso de la norma NOM-025-SSAI-1993, que establece el máximo nivel permisible de PST en 210 $\mu g.m^{-3}$. Para obtener el IMECA para PST se divide la concentración de PST entre el nivel máximo permisible (Ec. 6).

IMECA para PST = (Concentración de PST / 210) * 100 (Ec. 6)

2.2. Análisis estadístico

El análisis estadístico se hizo con el software Minitab versión 15 para determinar gráfica de caja, series de tiempo, análisis de regresión y correlación.

2.3. Esquema general de la metodología

El esquema de la metodología seguida en la investigación se muestra en la Figura 3.

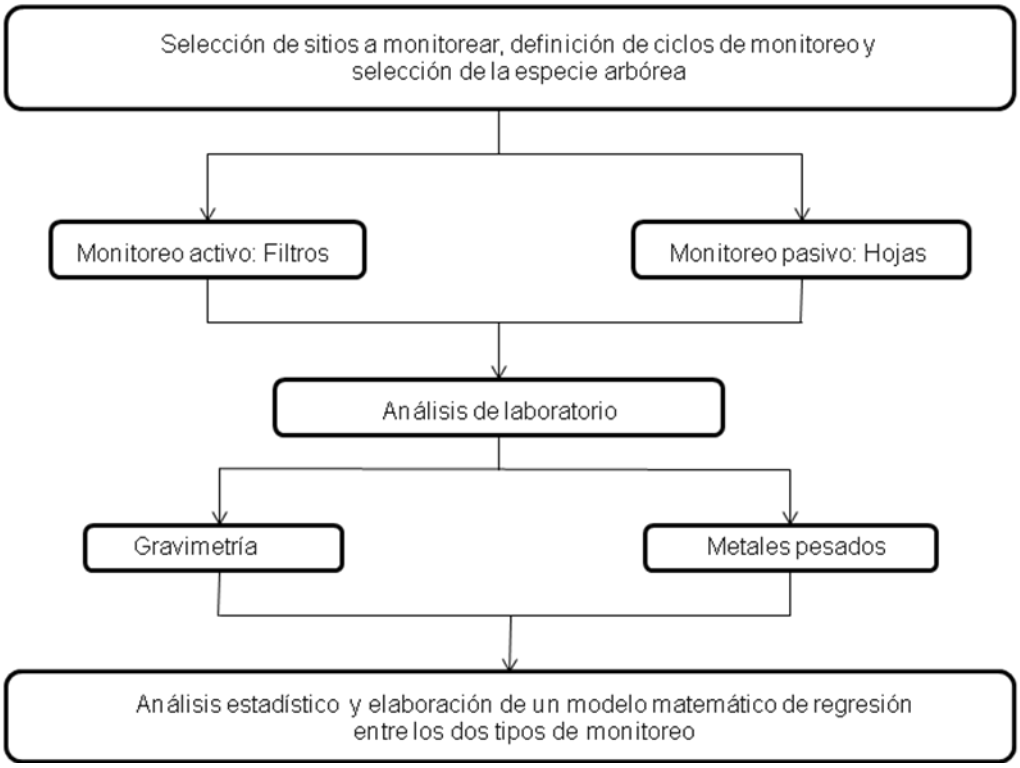


Figura 3. Esquema de la investigación.

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopia Electrónica de Barrido

En el análisis realizado a las muestras, en filtros de fibra de vidrio, en el microscopio se encontró que el porcentaje de tamaños menores a 10 micrómetros fue 95.66%, mientras que las partículas mayores a 10 micrómetros y con un tamaño máximo de 49 micrómetros fue 4.34%, los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de partículas captadas con filtros de fibra de vidrio.

	PARTÍCULAS MENORES A PM_{10}				PARTÍCULAS MAYORES A PM_{10}				
MES/SITIO	**CIMAV**	**ITESM**	**S. FELIPE**	**F. UNIV.**	**CIMAV**	**ITESM**	**S. FELIPE**	**F. UNIV.**	**Total**
Noviembre	407	257	214	250	2	2	10	4	1146
Diciembre	233	237	308	248	14	19	8	3	1070
Enero	192	176	281	153	13	17	8	8	848
Febrero	170	153	115	131	17	20	23	12	641
Marzo	345	247	226	192	6	22	4	18	1060
Abril	236	186	271	254	1	4	2	12	966
Total	1583	1256	1415	1228	53	84	55	57	5731
Porcentaje	**27.62**	**21.92**	**24.69**	**21.43**	**0.92**	**1.47**	**0.96**	**0.99**	**100%**

En el análisis que se hizo a las muestras, en hojas de pino, en el microscopio se encontró que el porcentaje de tamaños menores a 10 micrómetros fue 97.95% , mientras que las partículas mayores a 10 micrómetros y con un tamaño máximo de 49 micrómetros fue 2.05%, los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Tamaño de partículas captadas con hojas de pino.

MES/SITIO	PARTÍCULAS MENORES A PM_{10}				PARTÍCULAS MAYORES A PM_{10}				
	CIMAV	ITESM	S. FELIPE	F. UNIV.	CIMAV	ITESM	S. FELIPE	F. UNIV.	Total
Noviembre	361	231	168	27	0	0	2	0	789
Diciembre	170	56	183	39	0	1	0	2	451
Enero	117	68	10	202	2	5	0	1	405
Febrero	212	38	15	100	0	9	1	3	378
Marzo	252	93	85	31	3	0	17	0	481
Abril	215	162	76	99	7	1	2	7	569
Total	1327	648	537	498	12	16	22	13	3073
Porcentaje %	**43.18**	**21.09**	**17.47**	**16.21**	**0.39**	**0.52**	**0.72**	**0.42**	**100%**

Los porcentajes de los tamaños de partículas captadas por hojas de pino y con filtros de fibra de vidrio son muy similares. Lo que refleja que los monitores de ambos tipos tienen una buena correlación en cuanto a la determinación de tamaños de partículas, tal como se observa en las Tablas 2 y 3.

3.2. Gravimería

El promedio de concentración de MPR en el follaje de *Pinus halepensis* en el total del tiempo del monitoreo fue de 13.38 $g.kg^{-1}$ (Tabla 4), el cual es aproximado a lo reportado, previamente para la zona industrial, en Chihuahua por Alcalá *et al*. (2008), quienes obtuvieron un promedio de 10.46 $g.kg^{-1}$ utilizando al ciprés (*Cupressus arizonica* Greene.*)*; y lo reportado por Dalmasso *et al*. (1997) en una zona industrial cementera en Córdoba, Argentina, con algarrobo negro (*Prosopis nigra* Griseb.): 13.42 $g.\ kg^{-1}$ y Tala (*Celtis tala* Gill ex Planch.): 8.81 $g.\ kg^{-1}$.

Las concentraciones de MPR en hojas de pino se obtuvieron de tres árboles por sitio y para poder hacer la comparación con las PST obtenidas con HV se determinaron promedios mensuales (Tabla 4).

Tabla 4. Promedio de concentraciones de MPR mensual, de 1, 2, 3, y 6 meses.

SITIO	FECHA	PROMEDIOS DE CONCENTRACIONES DE MPR (g . Kg^{-1})			
		Mensual	Bimensual	Trimestral	Semestral
CIMAV	Nov-07	12.08	14.12	19.39	21.01
CIMAV	Dic-07	16.16			
CIMAV	Ene-08	29.92	26.24		
CIMAV	Feb-08	22.55		22.63	
CIMAV	Mar-08	8.86	22.67		
CIMAV	Abr-08	36.47			
ITESM	Nov-07	46.23	26.86	22.50	16.64
ITESM	Dic-07	7.48			
ITESM	Ene-08	13.78	10.27		
ITESM	Feb-08	6.76		10.78	
ITESM	Mar-08	15.76	12.80		
ITESM	Abr-08	9.83			
S. FELIPE	Nov-07	6.11	13.51	13.25	10.69
S. FELIPE	Dic-07	20.91			
S. FELIPE	Ene-08	12.72	9.11		
S. FELIPE	Feb-08	5.5		8.13	
S. FELIPE	Mar-08	7.77	9.45		
S. FELIPE	Abr-08	11.12			
F. UNIV	Nov-07	1.16	5.83	5.19	5.20
F. UNIV	Dic-07	10.5			
F. UNIV	Ene-08	3.91	4.06		
F. UNIV	Feb-08	4.2		5.20	
F. UNIV	Mar-08	5.17	5.71		
F. UNIV	Abr-08	6.24			

Las concentraciones de PST captadas con filtros de fibra de vidrio se obtuvieron uno cada seis días por sitio, y para poder hacer la comparación con las MPR obtenidas con hojas de pino se determinaron promedios mensuales (Tabla 5).

Tabla 5. Promedio de concentraciones de PST cada mes, dos meses, tres meses y seis meses.

SITIO	FECHA	PROMEDIOS DE CONCENTRACIONES DE PST (µg .m^{-3})			
		Mensual	Bimensual	Trimestral	Semestral
CIMAV	Nov-07	116.74	120.53	107.14	98.70
CIMAV	Dic-07	124.31			
CIMAV	Ene-08	80.36	91.57		
CIMAV	Feb-08	102.77		90.26	
CIMAV	Mar-08	88.51	84.00		
CIMAV	Abr-08	79.50			
ITESM	Nov-07	137.06	116.49	110.79	101.09
ITESM	Dic-07	95.92			
ITESM	Ene-08	99.40	85.37		
ITESM	Feb-08	71.34		91.38	
ITESM	Mar-08	114.49	101.40		
ITESM	Abr-08	88.31			
S. FELIPE	Nov-07	85.03	71.14	66.84	68.08
S. FELIPE	Dic-07	57.26			
S. FELIPE	Ene-08	58.22	64.28		
S. FELIPE	Feb-08	70.34		69.33	
S. FELIPE	Mar-08	87.08	68.83		
S. FELIPE	Abr-08	50.58			
F. UNIV	Nov-07	62.10	49.42	47.48	53.80
F. UNIV	Dic-07	36.75			
F. UNIV	Ene-08	43.60	48.22		
F. UNIV	Feb-08	52.83		60.12	
F. UNIV	Mar-08	49.28	63.76		
F. UNIV	Abr-08	78.24			

La Figura 4 muestra la tendencia de los promedios mensuales de las concentraciones de MPR ordenados de menor a mayor. A las concentraciones de MPR y PST se les ajustó un modelo de regresión lineal, obteniéndose un coeficiente de determinacion R^2 de 23.5% y la correlación de Pearson R igual a 0.484 con P-valor de 0.016 (Figura 5).

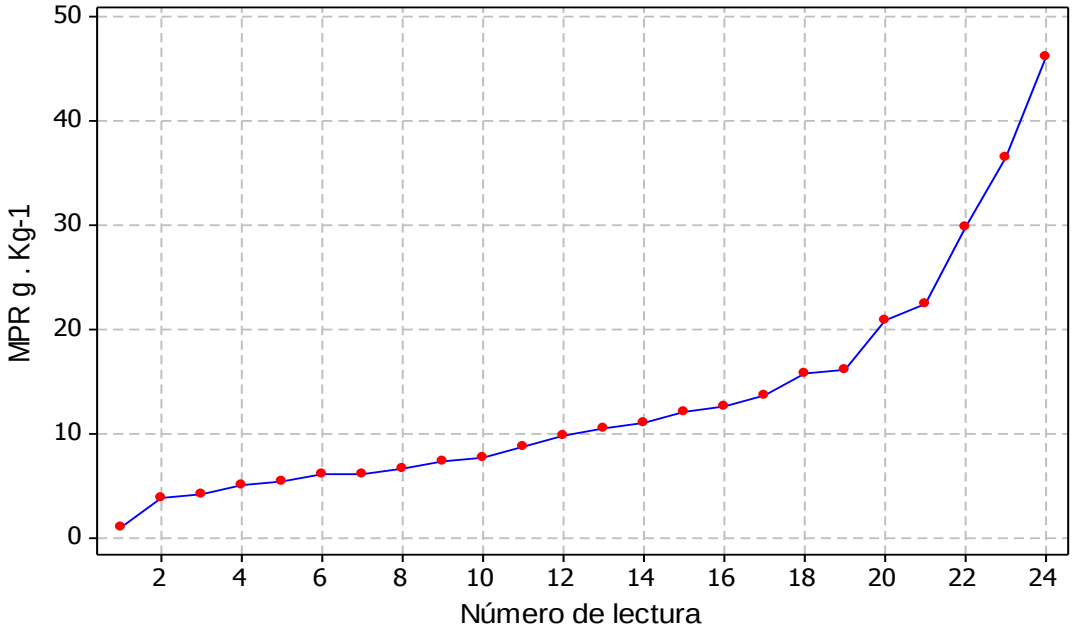


Figura 4. Concentraciones mensuales de MPR ordenadas de menor a mayor de los cuatro sitios.

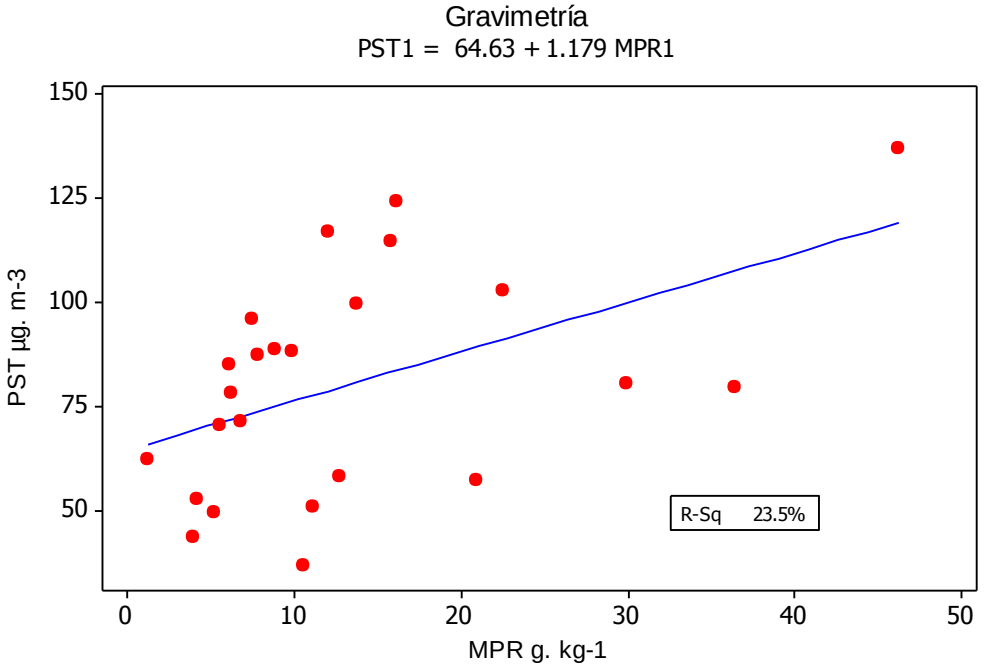


Figura 5. Correlación de gravimetría entre PST y MPR considerando concentraciones mensuales.

A estos datos de MPR se les hizo una representación con tres rectas para obtener una mejor interpretación del modelo matemático. A estas tres secciones del modelo se les denominó: grupo A, B y C. La frontera entre cada grupo se localizó mediante un sistema de ecuaciones simultáneas encontrando las coordenadas donde se cruzan las rectas que son llamadas puntos de inflexión (Figura 6).

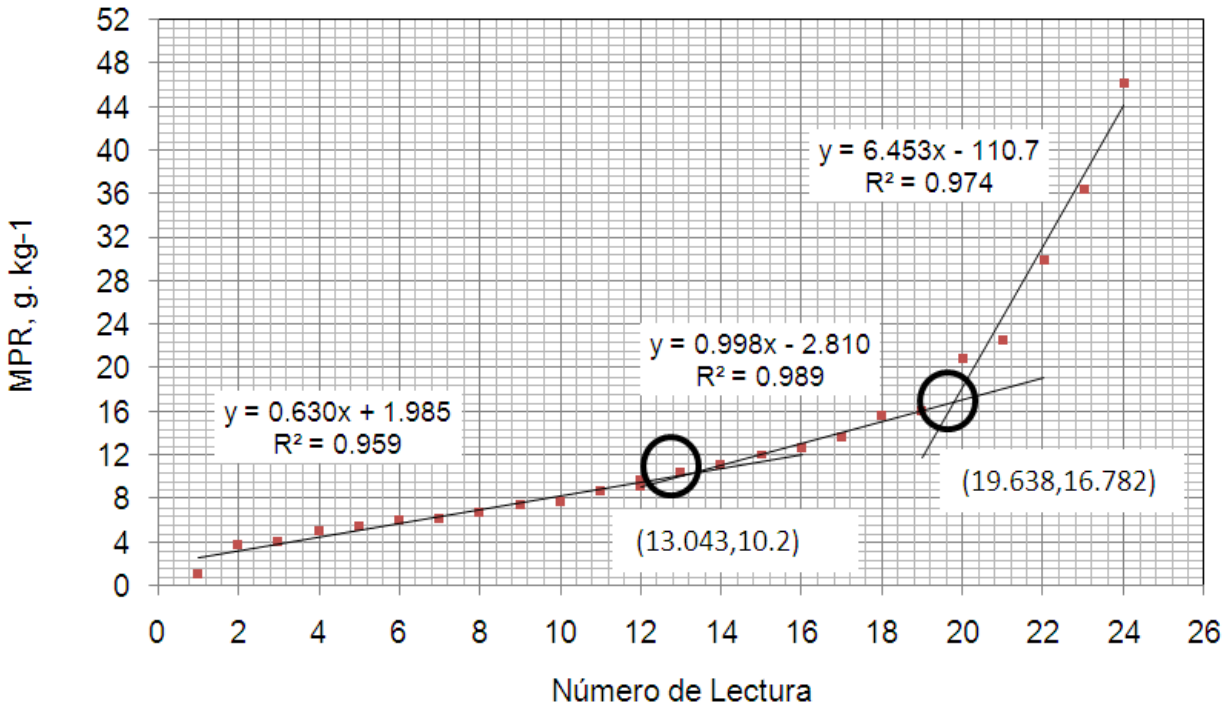


Figura 6. Puntos de inflexión de las tendencias de concentraciones de MPR.

La Tabla 6 y las Figuras 7, 8 y 9 presentan las correlaciones de gravimetría entre PST y MPR, con la consideración de agruparlos en tres rangos y hacer el análisis para cada uno de ellos, obteniéndose coeficientes de correlación más altos que cuando se hizo el análisis sin esta división.

Tabla 6. Correlaciones de PST y MPR de los grupos A,B y C, tomando como referencia para esta clasificación las concentraciones de MPR.

Grupo	Concentraciones de MPR, $g.kg^{-1}$	Coeficiente de determinación R^2	Correlación de Pearson R	P-Valor
A	De 0 a 10.2	55.5%	0.745	0.005
B	De 10.21 a 16.782	63.8%	0.799	0.031
C	16.783 ó mayor	49.9%	0.707	0.182

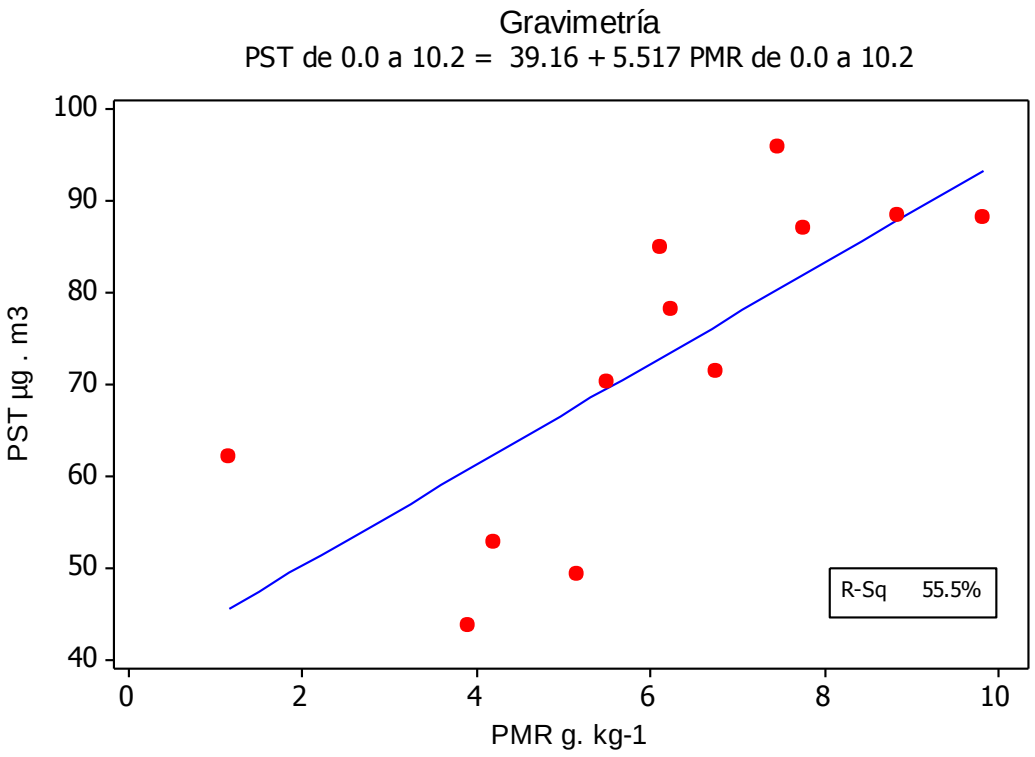


Figura 7. Correlación de concentraciones de gravimetría entre PST y MPR con el grupo A correspondiente al rango de concentraciones de MPR de 0.00 a 10.2 g. kg^{-1}

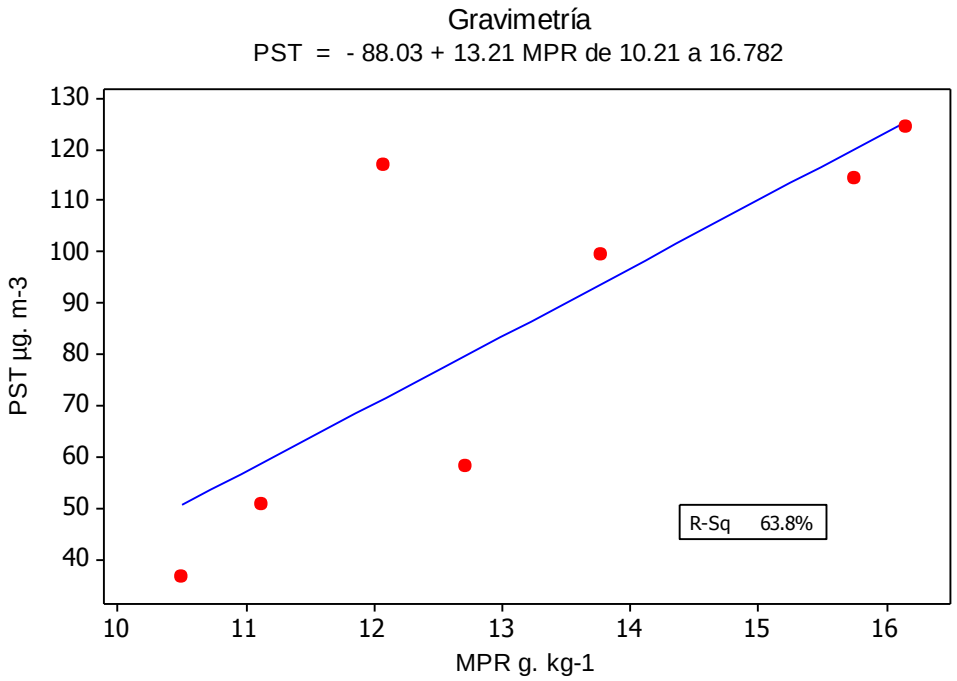


Figura 8. Correlación de concentraciones de gravimetría entre PST y MPR con el grupo C correspondiente al rango de concentraciones de MPR de 10.21 a 16.782 g. kg^{-1}

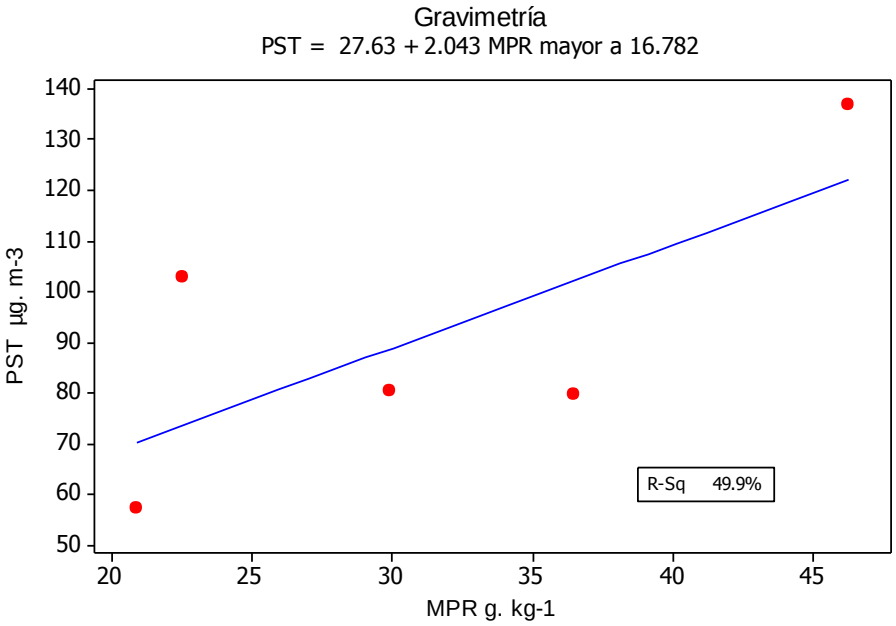


Figura 9. Correlación de concentraciones de gravimetría entre PST y MPR en el grupo C correspondiente al rango de concentraciones de MPR mayor a 16.782 g. kg^{-1}

Muxworthy *et al*. (2001) asumen que los efectos climáticos pueden sesgar la composición de las partículas en los filtros colectados semanalmente. Urbat *et al*. (2004) proponen que la carga de contaminantes atmosféricos en una región especifica promediada en periodos de 1 a 3 años es más relevante para riesgos a la salud humana y los efectos climáticos de corto plazo son promediados por la carga de partículas acumulada en las hojas de pino.

En el presente estudio se utilizaron datos de 6 meses de monitoreo; sin embargo, de acuerdo a los resultados y a otros autores, el biomonitoreo con hojas de pino es más adecuado para monitoreos de calidad del aire de largo plazo, ya que el lavado por lluvia y abrasión por viento no es significativo en la alteración del estado de acumulación (Urbat *et al*., 2004), y por lo tanto puede integrar los contaminantes por meses o años y proveer información promediada acerca de los niveles de contaminación (Klánová *et al*., 2009).

La Tabla 7 y las Figuras 10, 11, 12 y 13 muestran la regresión de las concentraciones de MPR y PST con concentraciones de promedios de uno, dos, tres y seis meses respectivamente, donde se puede observar que el coeficiente de determinación R^2 va mejorando a medida que los periodos promediados son mayores; esto comprueba lo dicho por varios autores que a mediano y largo plazo el monitoreo es mejor.

Tabla 7. Correlaciones de PST y MPR, en promedios de concentraciones de uno, dos, tres y seis meses.

Promedio de concentraciones	**Coeficiente de determinación R^2**	**Correlación de Pearson R**	**P - valor**
Cada mes	23.5%	0.484	0.016
Cada dos meses	48.6%	0.697	0.012
Cada tres meses	72.7%	0.852	0.007
Cada seis meses	90.4%	0.951	0.049

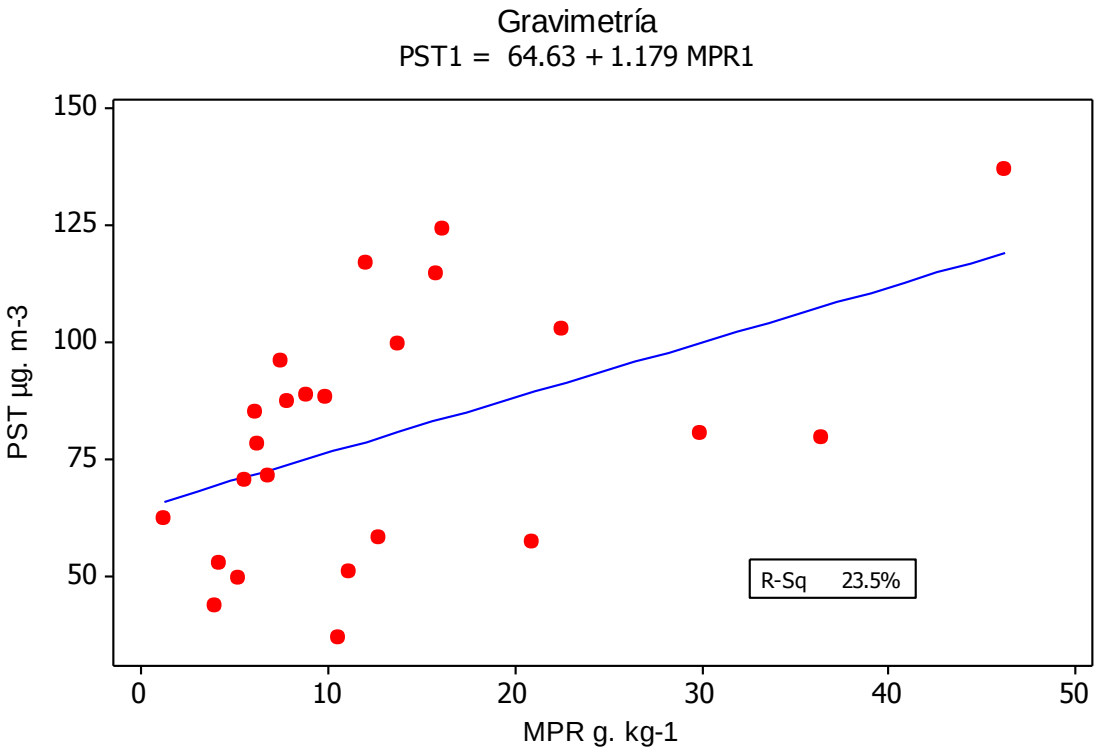


Figura 10. Correlación de gravimetría entre PST y MPR considerando concentraciones cada mes.

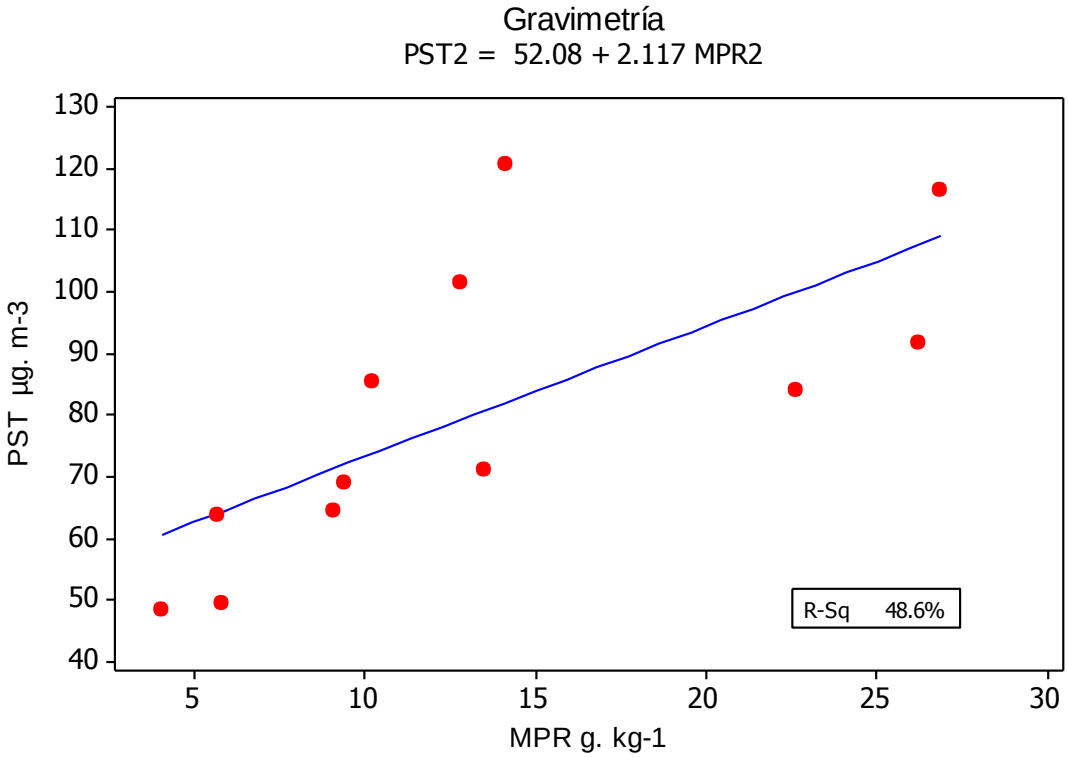


Figura 11. Correlación de gravimetría de PST y MPR considerando concentraciones de promedios de dos meses.

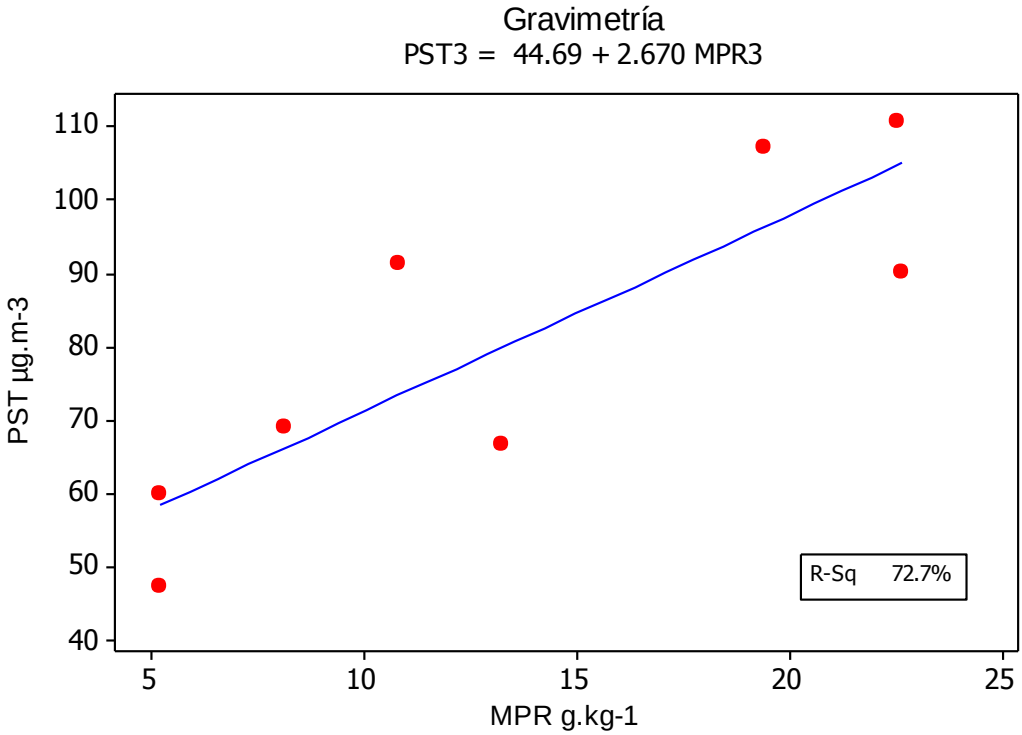


Figura 12. Correlación de gravimetría de PST y MPR considerando concentraciones de promedios de tres meses.

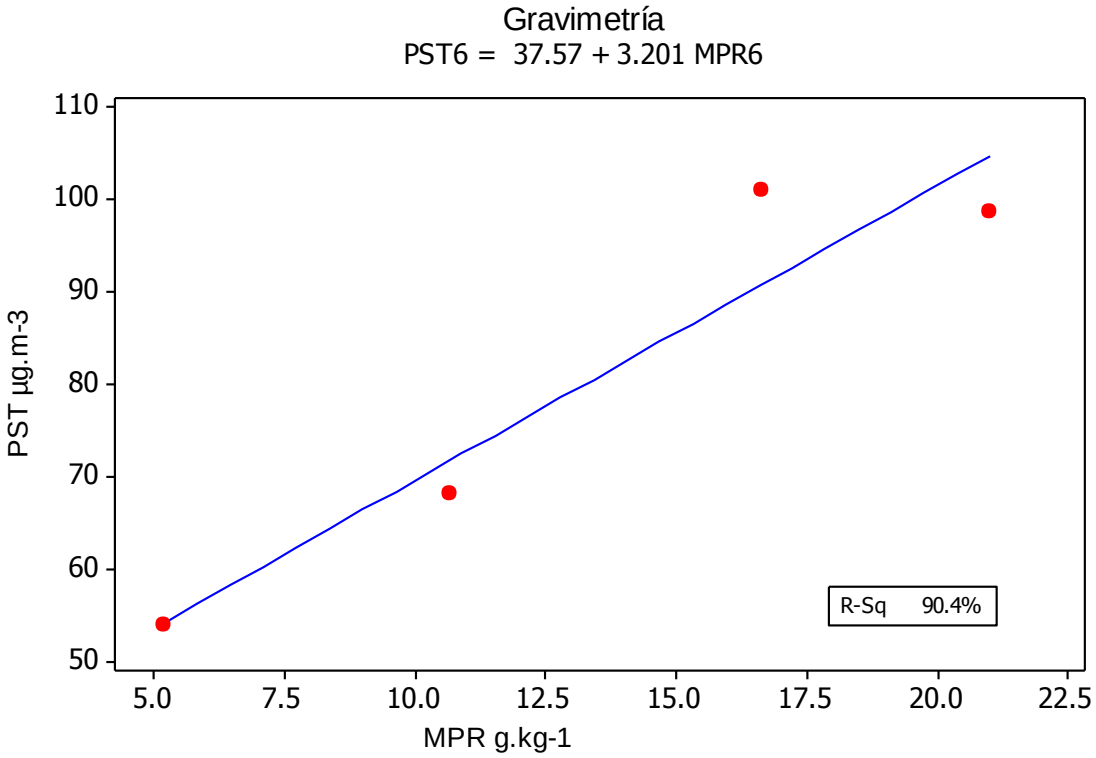


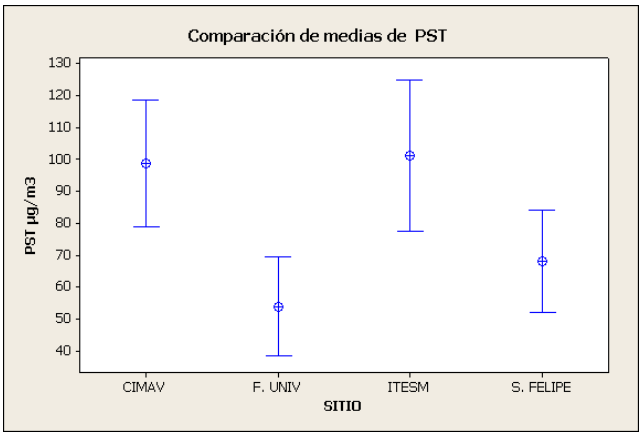
Figura 13. Correlación de gravimetría de PST y MPR considerando concentraciones de promedios de seis meses.

Teniendo en consideración la limitante de los periodos de monitoreo, esta metodología puede ofrecer una alternativa al monitoreo convencional usando hojas de pino Alepo, ya que es práctico, de bajo costo y tiene alta resolución espacial, dada la amplia distribución geográfica de esta especie (Lehndorff y Schwark, 2004). También puede aplicarse en zonas rurales o minero industriales, donde no existen estaciones de monitoreo permanentes y se desconocen los niveles de fondo y el grado de contaminación por partículas y polvo sedimentable.

3.3. Metales Pesados

Los investigadores que han trabajado con hojas de árboles para medir la contaminación atmosférica por metales pesados, han hecho comparaciones entre los sitios en estudio, entre concentraciones de metales en hojas lavadas y en hojas sin lavar. Sus comparaciones las basan en el promedio de sus datos, como se muestran en la Figura 14, y reportan que las hojas son buenos biomonitores de metales pesados. Para nuestro proyecto lo que hicimos fue comparación de monitoreo pasivo contra monitoreo activo, y los resultados se presentan en la Tabla 8.

a)



b)

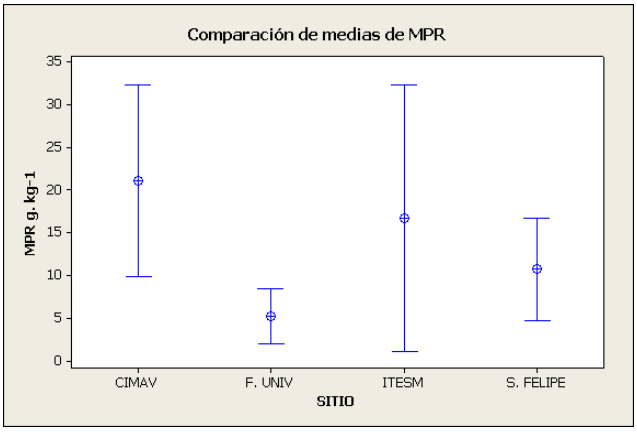


Figura 14.- Correlación de concentraciones de metales pesados de PST captados con filtros y MPR captados con hojas de pino.

Las concentraciones de metales pesados se obtuvieron del análisis químico de las muestras de partículas captadas con hojas de pino y con filtros de fibra de vidrio. Estos valores fueron en unidades de mg. Kg^{-1} y posteriormente se convirtieron en las unidades de gravimetría para cada tipo de monitores. Se determinó la concentración de metales pesados para las hojas sin lavar (PSL) y para las hojas lavadas (PL); siguiendo la metodología, se restó a la concentración de PSL la concentración de PL para obtener las concentraciones de metales pesados provenientes de partículas de la atmósfera.

La Tabla 8 y Figuras 15, 16, 17, 18 , 19, 20, 21 y 22 muestran las correlaciones de metales pesados entre las muestras obtenidas de MPR y PST. Las correlaciones son más altas en el rango de concentraciones mayores a 16.782, esto significa que en sitios de concentraciones altas de metales pesados las hojas de pino y el aparato alto volumen pueden correlacionar mejor.

Tabla 8. Correlación de concentraciones de metales pesados de MPR captados con hojas de pino y PST captados con filtros.

Concentración de MPR	0 a 10.2 g. kg^{-1}			10.21 a 16.782 g. kg^{-1}			mayores de 16.782 g. kg^{-1}		
Elemento	R^2	R	P-valor	R^2	R	P-valor	R^2	R	P-valor
Co	1.30%	-0.113	0.726	8.00%	0.282	0.54	58.30%	0.764	0.236
Cr	25.80%	0.508	0.092	2.60%	0.162	0.728	78.40%	0.886	0.114
Cu	33.40%	0.578	0.049	0.00%	-0.013	0.99	3.70%	0.194	0.806
Fe	27.10%	0.521	0.082	10.90%	0.33	0.469	87.70%	0.937	0.063
Mo	14.30%	0.378	0.226	41.70%	0.646	0.117	91.90%	0.959	0.041
Ni	52.50%	0.724	0.008	2.70%	-0.165	0.723	84.60%	0.92	0.08
Ti	0.20%	-0.046	0.886	22.00%	0.469	0.288	55.60%	0.746	0.254
Tl	1.30%	-0.113	0.727	57.30%	0.757	0.049	56.60%	0.752	0.248
V	3.40%	-0.184	0.567	2.20%	-0.148	0.751	98.60%	0.993	0.007

Para metales pesados no se puede hacer un índice de calidad del aire porque no existe normatividad que determine el nivel máximo permisible en la atmósfera, excepto en el caso del plomo, pero en esta investigación los resultados del análisis de Pb estuvieron por debajo del limite de detección en casi todos los meses.

Al-Alawi y Mandiwana (2007) encontraron que las hojas de pino Alepo son buenos biomonitores para Pb, Cd, Zn y Cu en la contaminación atmosférica de la ciudad de Amman, Jordania. Concluyeron que la industria y tráfico vehicular son las principales fuentes de contaminación por metales pesados. En el análisis con hojas lavadas encontraron que las concentraciones de Pb, Zn, Cu y Cd se reducían significativamente, lo que confirma la deposicion aérea de estos metales. En nuestro estudio las concentraciones de metales son más bajos en hojas lavadas.

No se puede hacer una comparación de otros resultados de investigaciones porque no se encontraron estudios que comparen mediciones de metales pesados con hojas de árboles y aparato alto volumen. Pero se puede observar en los resultados que se obtuvieron en esta investigación que sí existe correlación entre ambos tipos de monitor.

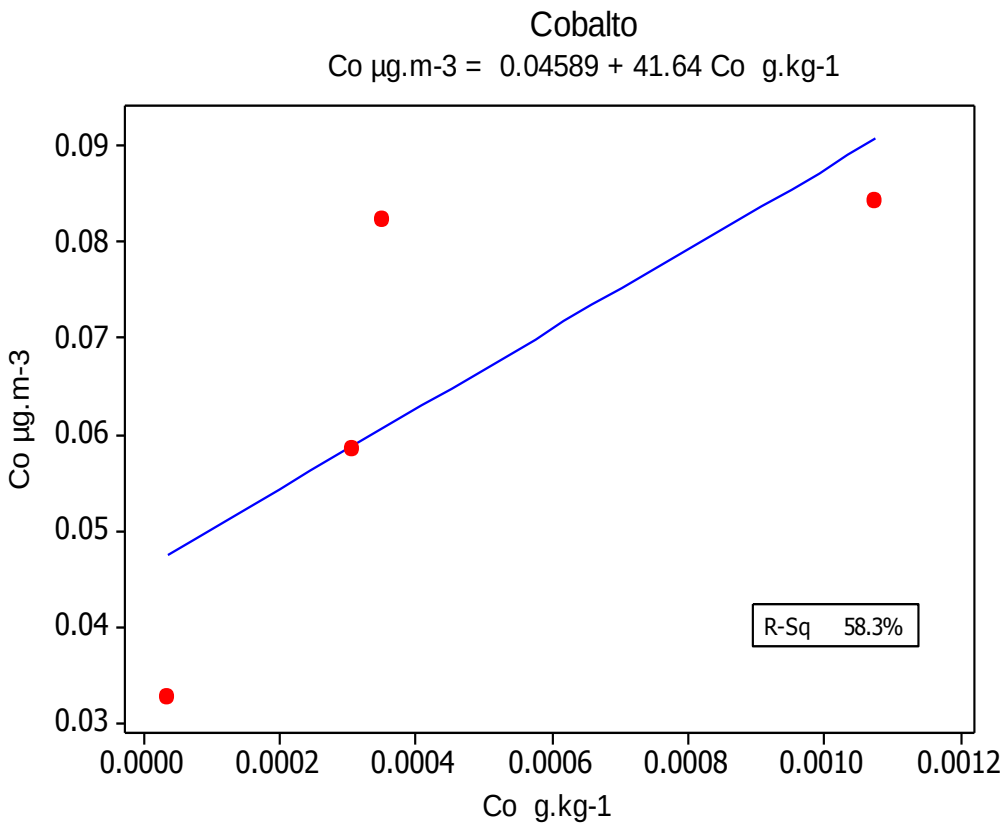


Figura 15. Correlación del Cobalto captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

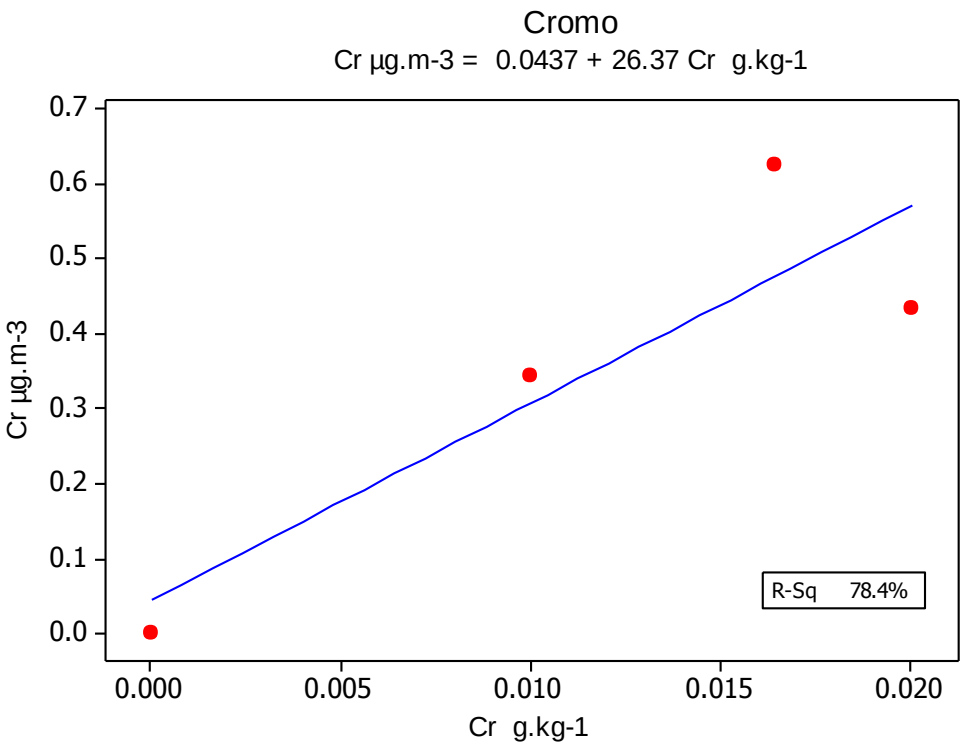


Figura 16. Correlación del Cromo captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

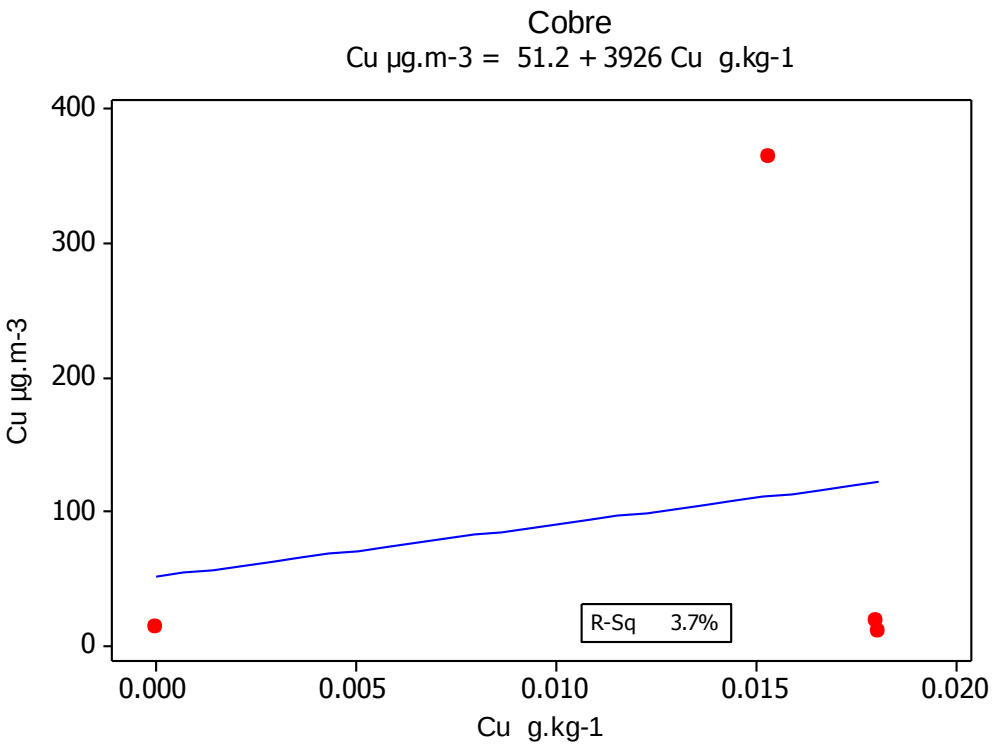


Figura 17. Correlación del Cobre captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

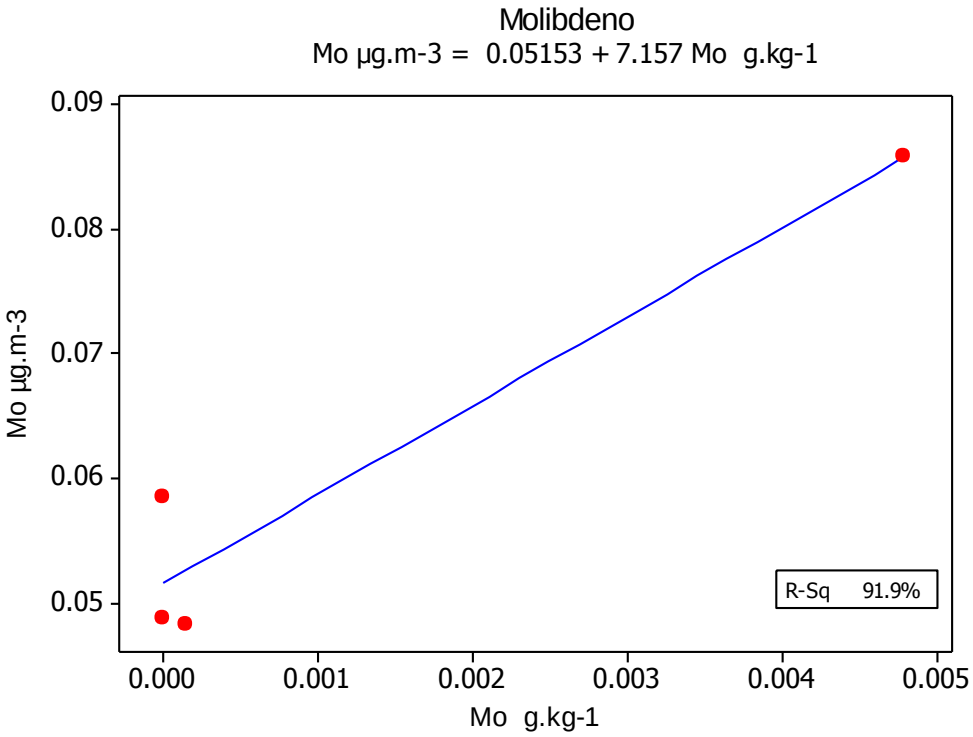


Figura 18. Correlación del Molibdeno captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

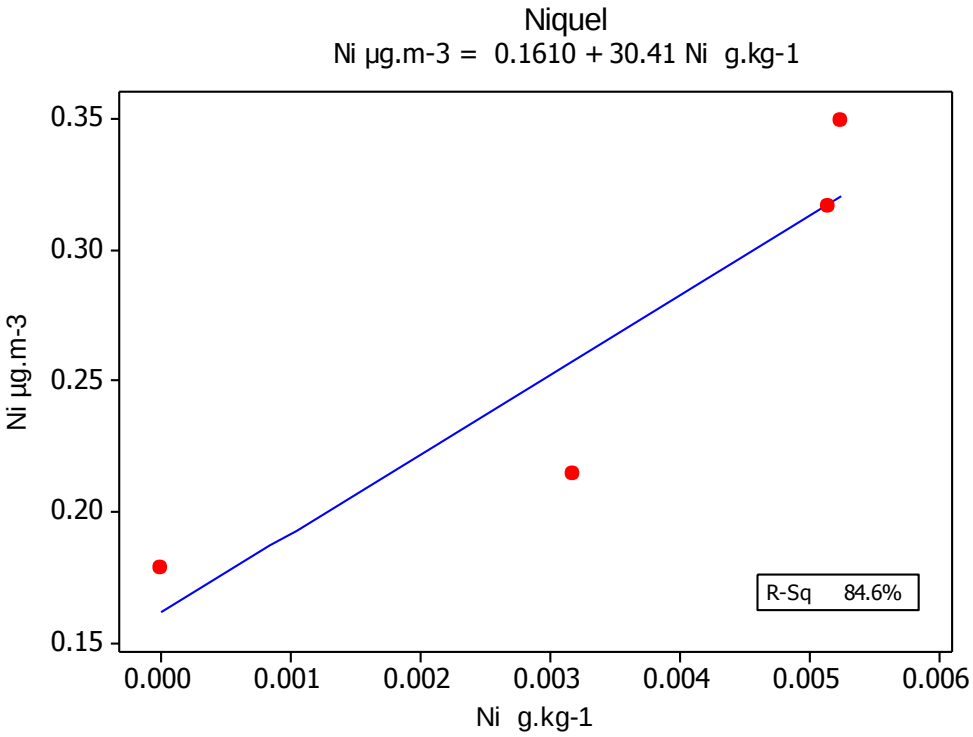


Figura 19. Correlación del Níquel captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

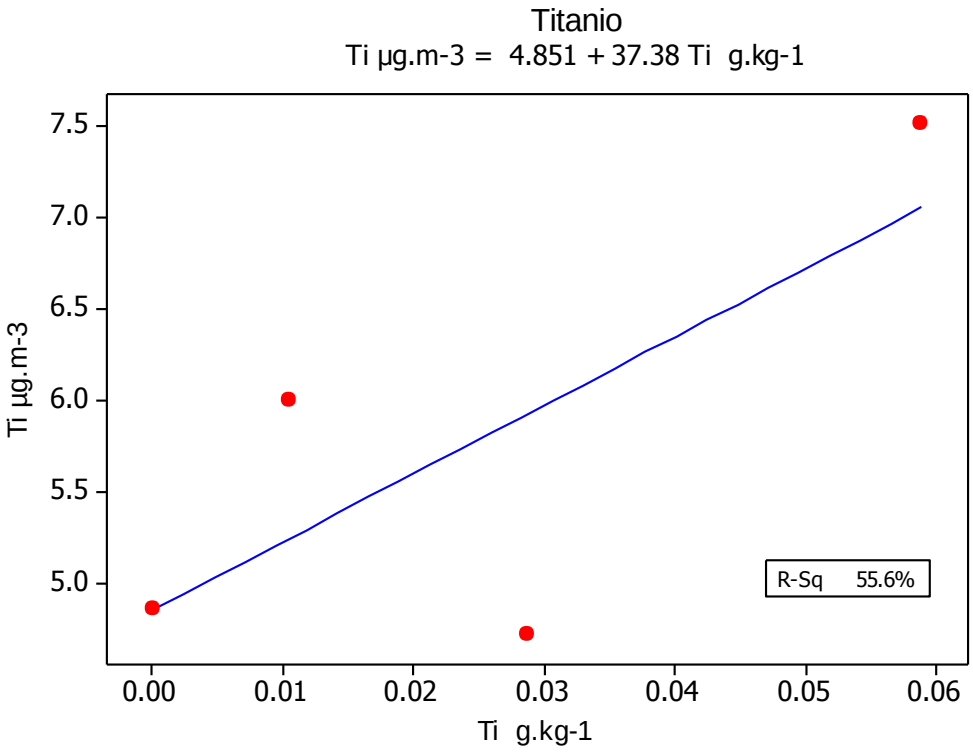


Figura 20. Correlación del Titanio captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

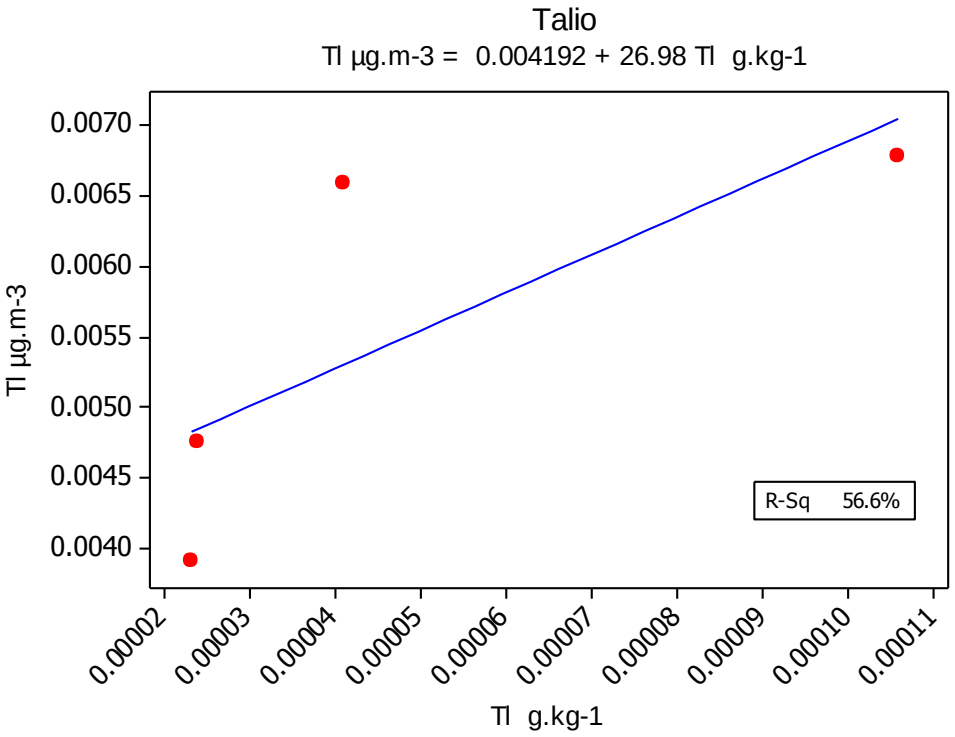


Figura 21. Correlación del Talio captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

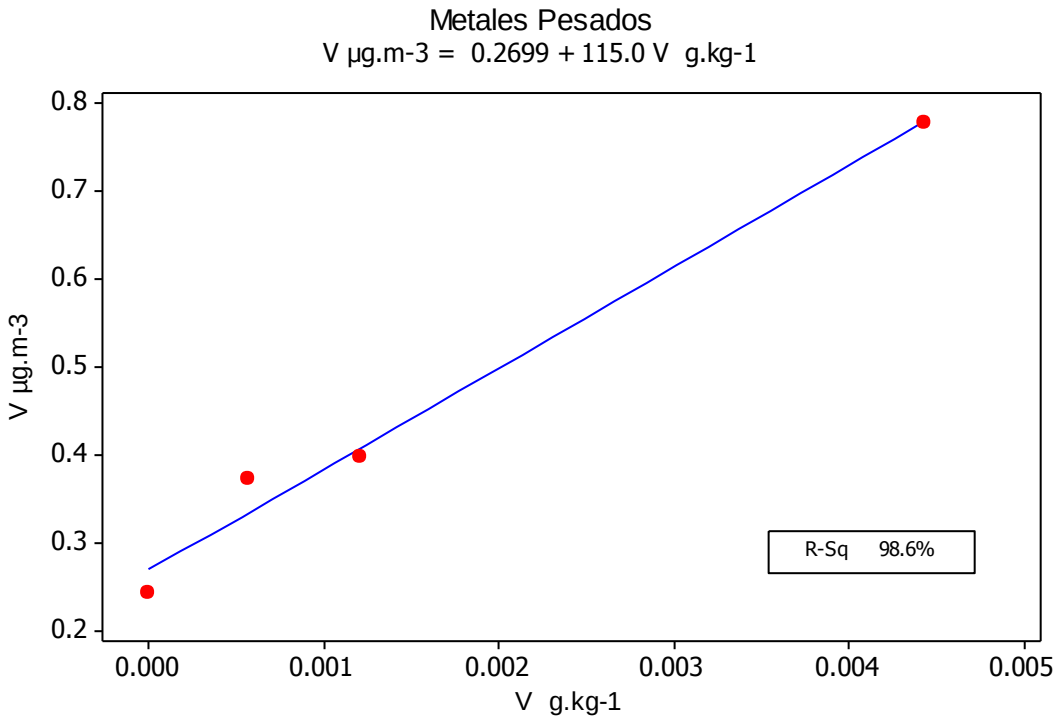


Figura 22. Correlación Vanadio captado con hojas de pino y con filtro de fibra de vidrio.

3.4. Índice Biomonitor de Calidad del Aire (IBICA).

Para medir la contaminación atmosférica en los centros de población en México se usa el IMECA (NADF-009-Aire, 2006). Esta metodología contemplada en la legislación mexicana permite el uso del equipo alto volumen, para medir las PST. Debido al costo que representa, sólo en las ciudades más grandes del país se cuenta con este servicio. Con la nueva metodología del Índice Biomonitor de Calidad del Aire (IBICA), basado en el uso de hojas de pino Alepo, se podrá abatir los costos y se tendrá la posibilidad de cubrir más centros de población. La obtención de la aprobación de una ley que norme el monitoreo de la calidad del aire usando hojas de pino es difícil, una alternativa es obtener un método que permita hacer inferencia al IMECA. A continuación se describe cómo se obtuvo el IBICA que servirá como un biomonitor indirecto de calidad del aire:

Para obtener IBICA es necesario hacer uso de la norma NOM-025-SSAI-1993 que establece el máximo nivel permisible de PST en 210 $\mu g.m^{-3}$. Para obtener el IMECA para PST se divide la concentración de PST entre el nivel máximo permisible (Ec. 6).

IMECA para PST = (Concentración de PST / 210) * 100 (Ec. 6)

Una vez que se monitorea el sitio con hojas de pino y al mismo tiempo se monitorea con el aparato HV, de las concentraciones obtenidas se hace un listado de las mismas poniéndolas en correspondencia una a una por fecha entre ambos tipos de monitores. De ese listado se elige el renglón donde coincidan los valores máximos para ambos tipos de monitoreos (Tabla 9). El valor de PST se convierte en IMECAPST basándose en la (Ec. 6):

IMECA para PST = (137.06/210) * 100 = 65.26 (Ec. 7)

Tabla 9. Índices IMECA e IBICA para PST.

SITIO	FECHA	MPR ($g.kg^{-1}$)	PST ($\mu g.m^{3}$)	IMECA PST	IBICA
CIMAV	Nov-07	12.08	116.74	55.59	40.27
CIMAV	Dic-07	16.16	124.31	59.20	5.35
CIMAV	Ene-08	29.92	80.36	38.27	42.14
CIMAV	Feb-08	22.55	102.77	48.94	31.76
CIMAV	Mar-08	8.86	88.51	42.15	49.22
CIMAV	Abr-08	36.47	79.50	37.86	51.37
ITESM	Nov-07	46.23	137.06	65.26	65.11
ITESM	Dic-07	7.48	95.92	45.68	41.56
ITESM	Ene-08	13.78	99.40	47.33	45.93
ITESM	Feb-08	6.76	71.34	33.97	37.56
ITESM	Mar-08	15.76	114.49	54.52	52.53
ITESM	Abr-08	9.83	88.31	42.05	54.61
S. FELIPE	Nov-07	6.11	85.03	40.49	33.94
S. FELIPE	Dic-07	20.91	57.26	27.27	29.45
S. FELIPE	Ene-08	12.72	58.22	27.72	41.03
S. FELIPE	Feb-08	5.5	70.34	33.49	30.56
S. FELIPE	Mar-08	7.77	87.08	41.46	43.17
S. FELIPE	Abr-08	11.12	50.58	24.09	37.07
F. UNIV	Nov-07	1.16	62.10	29.57	6.44
F. UNIV	Dic-07	10.5	36.75	17.50	35.00
F. UNIV	Ene-08	3.91	43.60	20.76	21.72
F. UNIV	Feb-08	4.2	52.83	25.16	23.33
F. UNIV	Mar-08	5.17	49.28	23.46	28.72
F. UNIV	Abr-08	6.24	78.24	37.26	34.67

Al valor obtenido de IMECA para PST, se le busca el equivalente al correspondiente valor de concentración de MPR mediante interpolación lineal (factor de conversión) (Figura 6) basándose en el uso de los cinco valores estadísticos dados por la Grafica de Caja (Figura 5): valor máximo, cuartil tres (Q 3), cuartil dos (Q 2 = mediana), cuartil uno (Q 1) y valor mínimo.

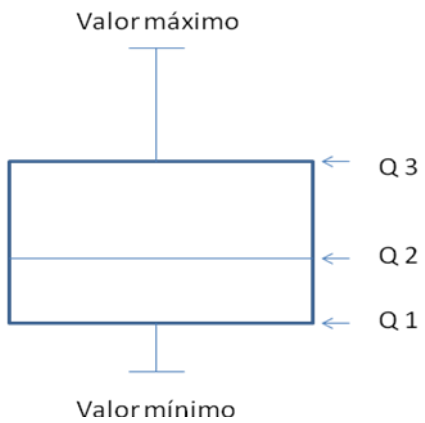


Figura 23. Grafica de Caja para representar concentraciones de MPR con hojas de pino.

Todas las concentraciones de gravimetría de MPR se dividen con el factor de conversión, pero como el modelo tiene varias rectas, se usa un factor para cada una de ellas, en la figura 6 se dan los datos usados para estos cálculos

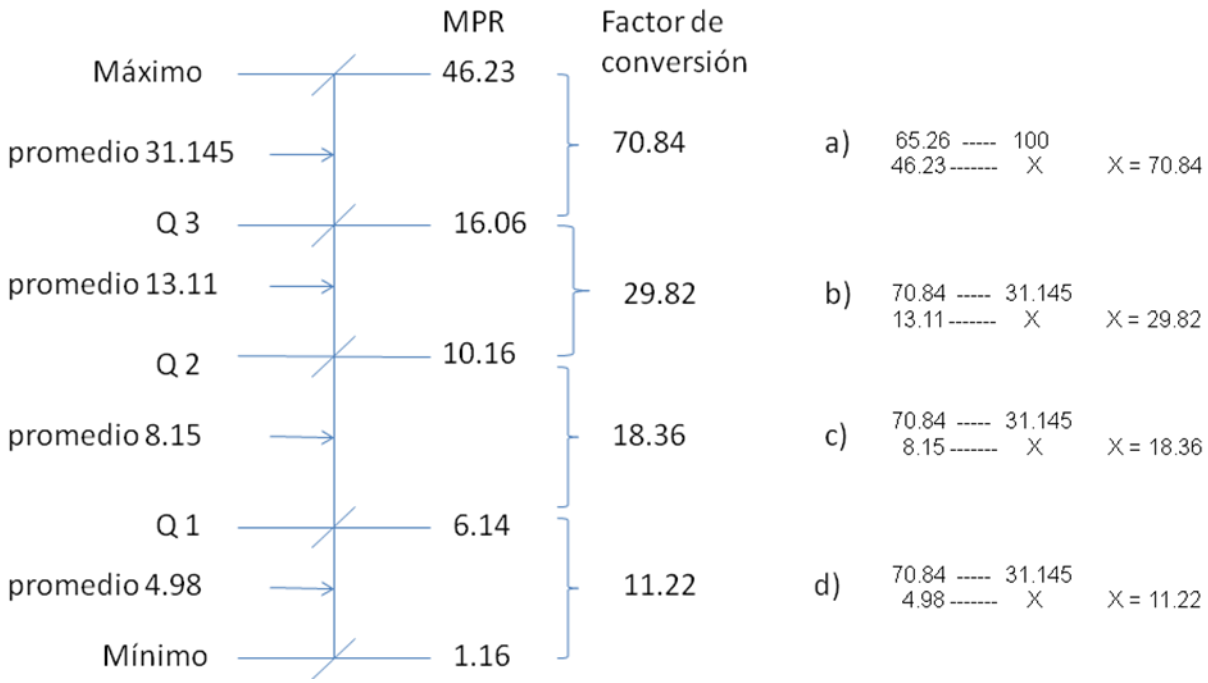


Figura 24. Factores de conversión de MPR a IBICA.

De manera similar a como se hizo en gravimetría, también con los índices IMECA e IBICA, se determinaron promedios de concentraciones de uno, dos, tres y seis meses, que se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Índices IMECAPST e IBICA con promedios de concentraciones mensual, bimensual, trimensual y semestral.

SITIO	FECHA	MPR1	PST1	IMECA PST1	IBICA 1	IMECA PST2	IBICA 2	IMECA PST3	IBICA 3	IMECA PST6	IBICA 6
Cimav	Nov-07	12.08	116.74	55.59	40.27	57.39	47.07	51.02	45.42	47.00	44.77
Cimav	Dic-07	16.16	124.31	59.20	53.87						
Cimav	Ene-08	29.92	80.36	38.27	42.14	43.60	36.95				
Cimav	Feb-08	22.55	102.77	48.94	31.76			42.98	44.12		
Cimav	Mar-08	8.86	88.51	42.15	49.22	40.00	50.29				
Cimav	Abr-08	36.47	79.50	37.86	51.37						
ITESM	Nov-07	46.23	137.06	65.26	65.11	55.47	53.33	52.76	50.87	48.14	49.55
ITESM	Dic-07	7.48	95.92	45.68	41.56						
ITESM	Ene-08	13.78	99.40	47.33	45.93	40.65	41.74				
ITESM	Feb-08	6.76	71.34	33.97	37.56			43.51	48.23		
ITESM	Mar-08	15.76	114.49	54.52	52.53	48.29	53.57				
ITESM	Abr-08	9.83	88.31	42.05	54.61						
S. Felipe	Nov-07	6.11	85.03	40.49	33.94	33.88	31.70	31.83	35.27	32.42	36.10
S. Felipe	Dic-07	20.91	57.26	27.27	29.45						
S. Felipe	Ene-08	12.72	58.22	27.72	42.40	30.61	36.48				
S. Felipe	Feb-08	5.5	70.34	33.49	30.56			33.01	36.93		
S. Felipe	Mar-08	7.77	87.08	41.46	43.17	32.78	40.12				
S. Felipe	Abr-08	11.12	50.58	24.09	37.07						
F. Univ	Nov-07	1.16	62.10	29.57	6.44	23.53	20.72	22.61	21.06	25.62	24.98
F. Univ	Dic-07	10.5	36.75	17.50	35.00						
F. Univ	Ene-08	3.91	43.60	20.76	21.72	22.96	22.53				
F. Univ	Feb-08	4.2	52.83	25.16	23.33			28.63	28.91		
F. Univ	Mar-08	5.17	49.28	23.46	28.72	30.36	31.69				
F. Univ	Abr-08	6.24	78.24	37.26	34.67						

Las correlaciones de los índices IMECA e IBICA para PST se presentan en la Tabla 11 y en las Figuras 25, 26, 27 y 28. Los resultados obtenidos son satisfactorios tomando en cuenta que correlaciones a partir de 50% son consideradas aceptables debido al complejo proceso de la fisiología vegetal que dificulta conocer el total de concentraciones de contaminantes del aire (Hellstrom *et al*., 2004). Las correlaciones mejoran cuando los datos son promediados entre un mayor número de meses, lo cual

concuerda por lo recomendado por varios autores, de hacer monitoreos a mediano y largo plazo.

Tabla 11. Correlación de los índices IMECA para PST e IBICA.

Promedio de concentraciones de Índices IMECAPST e IBICA	**Coeficiente de determinación R^2**	**Correlación de Pearson R**	**P-Valor**
Cada mes	47.10%	0.686	0.000
Cada dos meses	73.80%	0.859	0.000
Cada tres meses	89.70%	0.947	0.000
Cada seis meses	94.70%	0.973	0.027

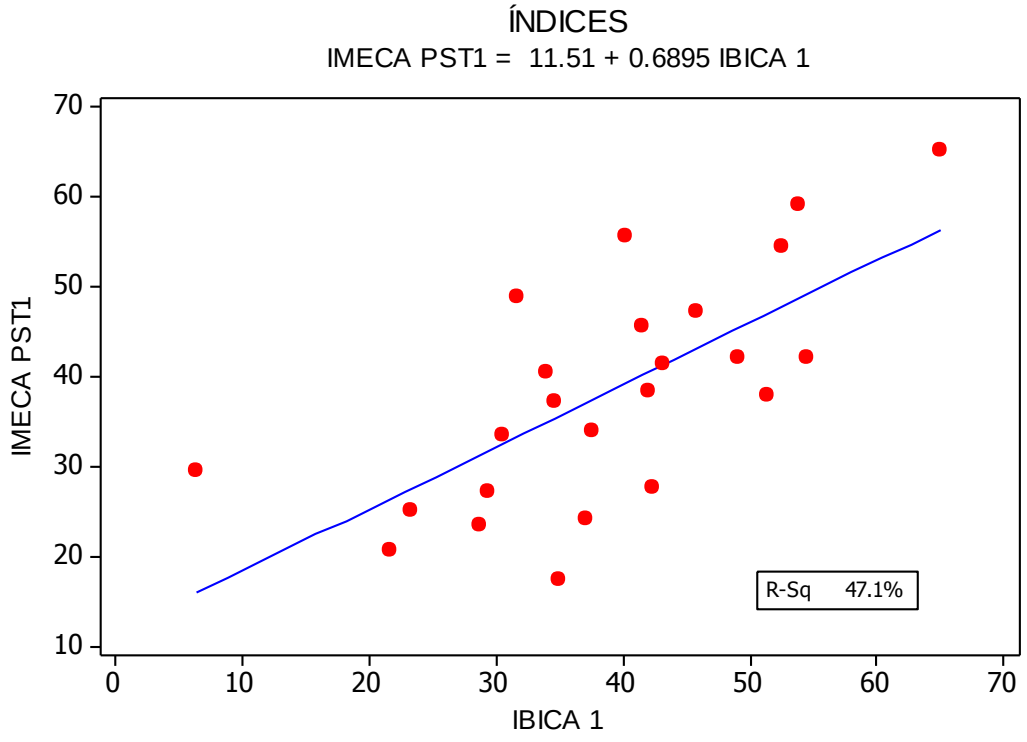


Figura 25. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada mes.

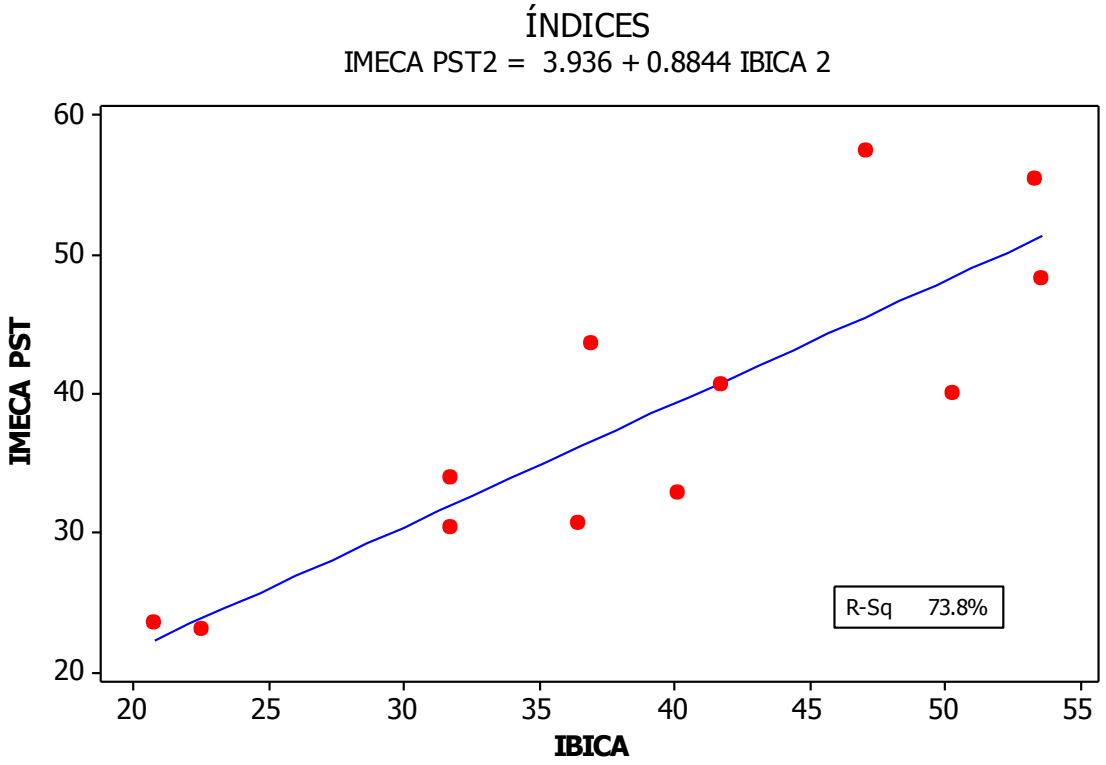


Figura 26. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada dos meses.

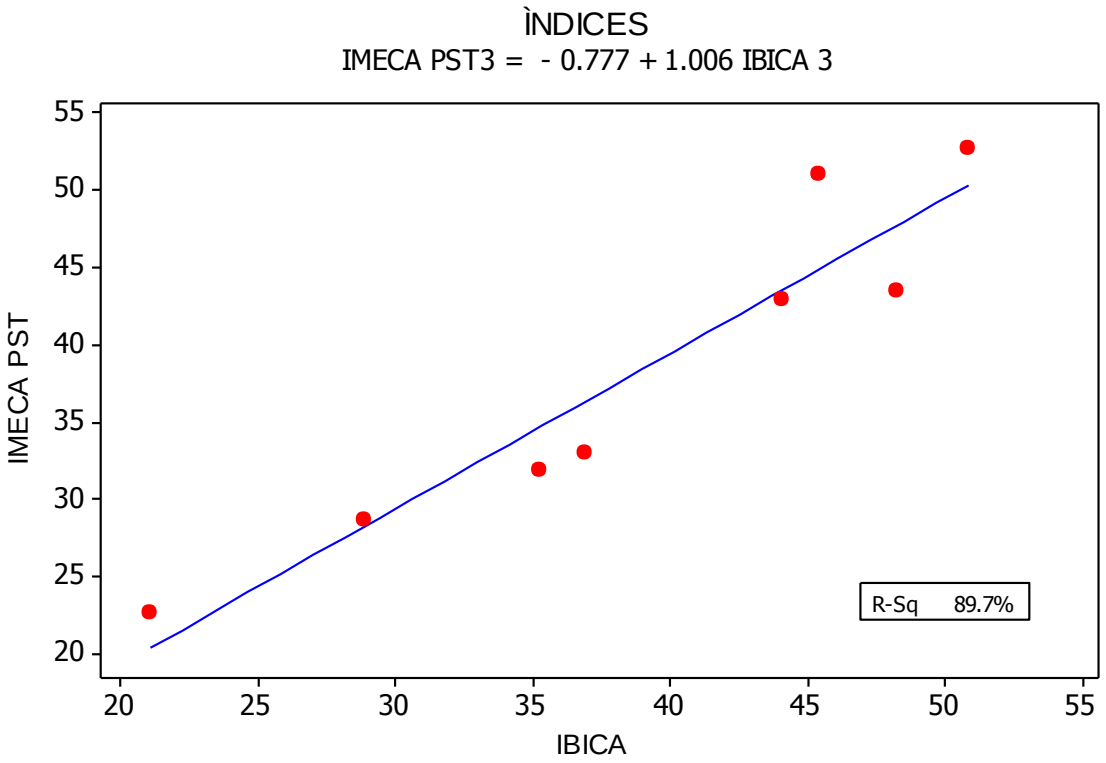


Figura 27. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada tres meses.

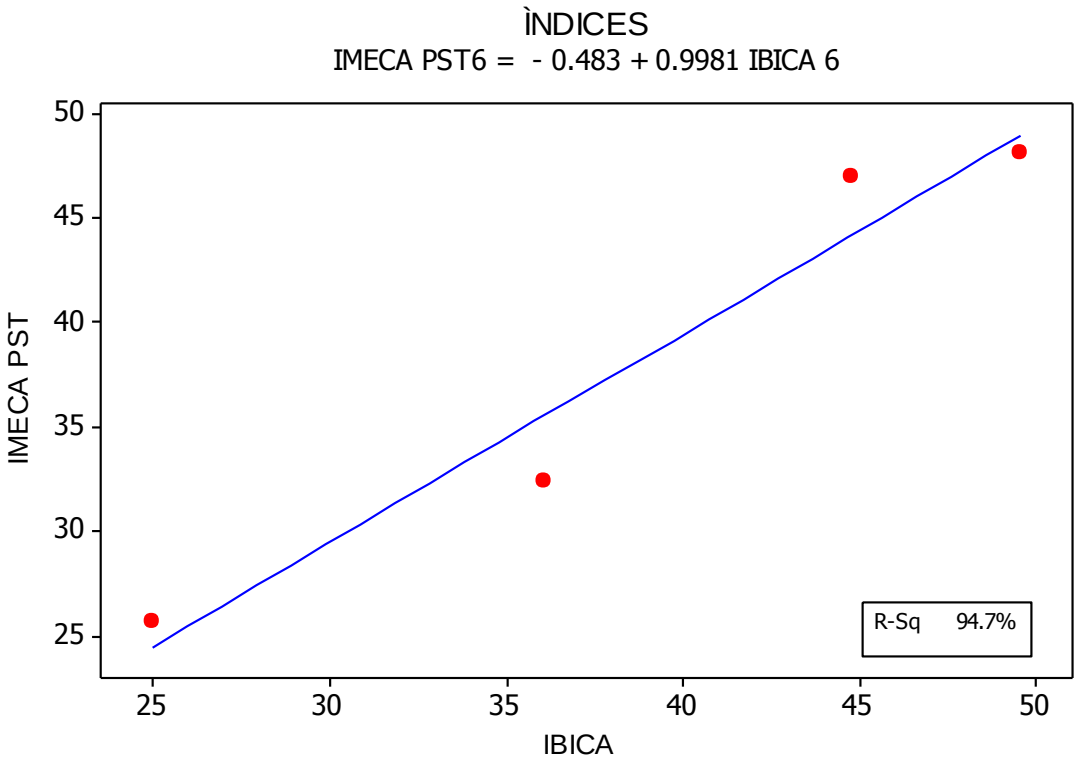


Figura 28. Correlación de índices IMECAPST e IBICA, para concentraciones cada seis meses.

En la Figura 28 se puede observar que existe una correlación satisfactoria entre los índices IBICA e IMECA, por lo tanto es recomendable el uso de IBICA para predecir el IMECA

Muchos de los contaminantes del aire tienen efectos sinérgicos (esto significa que la combinación de ellos produce efectos más grandes que la suma de efectos por separado) (Canter, 1998; Buschini *et al*., 2001; Cupr *et al*., 2006). Es por esto que la mayoría de los índices de la calidad del aire dan valores en una escala de 0 a 500 para dar a conocer el efecto de los contaminantes cuando actúan juntos. Para el caso de evaluar un sólo contaminante se tiene que comparar con la norma del lugar, para esta investigación la norma que rige las PST en México es la NOM-025-SSAI-1993, que tiene como nivel máximo permisible 210 $\mu g.m^{-3}$

El índice IBICA debe tabularse con rangos desde bueno hasta el valor critico, de manera similar al índice usado por la ciudad de Delhi, India, y presentado en la Tabla 8. Para generar una escala de este tipo se deben tener valores en el aire ambiente de PST de 0 hasta 500 $\mu g.m^{-3}$ para poder hacer la inferencia con MPR de las hojas y cubrir todos los rangos, ya que sólo disponemos con un máximo de valor promedio de 137 $\mu g.m^{-3}$. Por lo anterior se recomienda hacer un monitoreo en un sitio donde exista una fuente de partículas que alcancen concentraciones de 500 $\mu g.m^{-3}$ ó más.

IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La utilización de hojas de *Pinus halepensis* como biomonitor pasivo de contaminación atmosférica por partículas, es una alternativa viable a las metodologías de muestreo activo que utilizan equipos de alto volumen, especialmente en estudios de mediano y largo plazo.

- Se obtuvo un índice biomonitor indirecto de la calidad del aire (IBICA) usando hojas de pino Alepo, lo que podría abatir los costos de monitoreo. Esta metodología resulta más práctica, y puede aplicarse incluso en pequeñas poblaciones y sitios remotos donde no exista suministro de energía eléctrica. Por otro lado, los costos de operación son inferiores a los costos del uso del equipo alto volumen, lo cual resulta particularmente pertinente de cara a los presupuestos oficiales cada vez más reducidos.

- Como biomonitor de metales pesados atmosféricos, las hojas de pino tienen limitaciones debido a que la correlación entre concentraciones obtenidas con HV y hojas de pino es muy débil, sin embargo, para altas concentraciones de partículas si se encontró satisfactoria correlación.

- Se recomienda hacer monitoreos de más largo plazo para tener resultados más precisos.

- Se recomienda hacer un monitoreo en un sitio donde exista una fuente de partículas que alcancen concentraciones de PST de 500 $\mu g.m^{-3}$ ó más, para poder cubrir todos los rangos desde bueno hasta un valor critico, del Índice Biomonitor de Calidad del Aire.

REFERENCIAS

Aboal, J. R., J. A. Fernández y A. Carballeira. 2001. Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak. Environmental Pollution 115(2): 313-316.

Aboal, J. R., C. Real, J. A. Fernández y A. Carballeira. 2006. Mapping the results of extensive surveys: The case of atmospheric biomonitoring and terrestrial mosses. Science of The Total Environment 356(1-3): 256-274.

Aksoy, A. y M. A. Öztürk. 1997. Nerium oleander L. as a biomonitor of lead and other heavy metal pollution in Mediterranean environments. Science of The Total Environment 205(2-3): 145-150.

Al-Alawi, M. t. M. y K. L. Mandiwana. 2007. The use of Aleppo pine needles as a bio-monitor of heavy metals in the atmosphere. Journal of Hazardous Materials 148(1-2): 43-46.

Alfani, A., G. Maisto, M. Vittoria Prati y D. Baldantoni. 2001. Leaves of Quercus ilex L. as biomonitors of PAHs in the air of Naples (Italy). Atmospheric Environment 35(21): 3553-3559.

Al-Khlaifat, A. L. y O. A. Al-Khashman. 2007. Atmospheric heavy metal pollution in Aqaba city, Jordan, using Phoenix dactylifera L. leaves. Atmospheric Environment 41(39): 8891-8897.

Alcala J., M. Sosa C., M. Moreno L., C. Quintana, A. Campos y C. Holguín. 2008. Retención de polvo atmosférico en especies arbóreas indicadoras de la planeación urbana sustentable: ciudad de Chihuahua, México. Multequina 17: 17-28.

Alfani, A., G. Maisto, M. Vittoria Prati y D. Baldantoni. 2001. Leaves of Quercus ilex L. as biomonitors of PAHs in the air of Naples (Italy) Atmospheric Environment 35(21): 3553-3559.

American Public Health Association (APHA).1995. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20005: pp. 53 - 58.

Berrow, M. L. (1984). Biological monitoring of heavy metal pollution, land and air: by M.H. Martin and P.J. Coughtrey, Applied Science Publishers, 1982, £39.00 (xi + 475 pages) ISBN 0 85334 136 2. TrAC Trends in Analytical Chemistry 3(5): XII-XII.

Bignal, K. L., M. R. Ashmore, A. D. Headley, K. Stewart y K. Weigert. 2007. Ecological impacts of air pollution from road transport on local vegetation. Applied Geochemistry 22(6): 1265-1271.

Botkin B.D., E. A. Keller. 2009. Environmental Science Earth as a Living Planet. Wiley Editorial. Seventh edition.

Buschini, A., F. Cassoni, E. Anceschi, L. Pasini, P. Poli and C. Rossi. 2001. "Urban airborne particulate: genotoxicity evaluation of different size fractions by mutagenesis tests on microorganisms and comet assay." Chemosphere 44(8): 1723-1736.

Campos, T. 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. Tesis Doctoral. Facultad de Zootecnia y Ecología. Universidad Autónoma de Chihuahua.

Canter, L. W. 1998. "Manual de evaluación de impacto ambiental." Editorial McGraw-Hill

Carballeira, C. B., J. R. Aboal, J. A. Fernández y A. Carballeira. 2008. Comparison of the accumulation of elements in two terrestrial moss species. Atmospheric Environment 42(20): 4904-4917.

Cupr, P., J. Klánová, T. Bartos, Z. Flegrová, J. Kohoutek and I. Holoubek. 2006. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 2. Air genotoxic potency screening assessment. Environmental Pollution 144(2): 406-413.

Chen, T.-y. y C.-s. Li. 2003. Estimating the benefits of pollution reduction on agricultural yields: Taiwan's air pollution emission fees program. Journal of Environmental Management 68(3): 287-296.

Cheng, W.-L., Y.-S. Chen, J. Zhang, T. J. Lyons, J.-L. Pai y S.-H. Chang. 2007. "Comparison of the Revised Air Quality Index with the PSI and AQI indices." Science of The Total Environment 382(2-3): 191-198.

Dirección de Desarrollo Urbano del Municipio de Chihuahua (DDUMC). 2007. Plan de desarrollo Urbano del municipio de Chihuahua. p 23

Dalmasso, A., R. Candia y J. Llera. 1997. La vegetación como indicadora de la contaminación por polvo atmosférico. Multiquina 6: 85-91.

De Vives, A. E. S., S. Moreira, S. M. B. Brienza, J. G. S. Medeiros, M. T. Filho, O. L. A. D. Zucchi, V. F. do Nascimento Filho y R. C. Barroso. 2007. Species arboreal as a bioindicator of the environmental pollution: Analysis by SR-TXRF. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 579(1): 494-498.

Di Guardo, A., S. Zaccara, B. Cerabolini, M. Acciarri, G. Terzaghi y D. Calamari. 2003. Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. Chemosphere 52(5): 789-797.

Environmental Protection Agency (EPA).1999. Compendium method IO-2.1 Smpling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using High Volume sampler. Center Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnat, OH 45268

Fernández, J. A., A. Ederra, E. Núñez, J. Martínez-Abaigar, M. Infante, P. Heras, M. J. Elías, V. Mazimpaka y A. Carballeira. 2002. Biomonitoring of metal deposition in northern Spain by moss analysis. The Science of The Total Environment 300(1-3): 115-127.

Fuga, A., M. Saiki, M. P. Marcelli y P. H. N. Saldiva. 2008. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. Environmental Pollution 151(2): 334-340.

Gombert, S., J. Asta y M. R. D. Seaward. 2006. Lichens and tobacco plants as complementary biomonitors of air pollution in the Grenoble area (Isère, southeast France). Ecological Indicators 6(2): 429-443.

Grantz, D. A., J. H. B. Garner and D. W. Johnson. 2003. Ecological effects of particulate matter. Environment International 29(2-3): 213-239.

Gurjar, B. R., T. M. Butler, M. G. Lawrence y J. Lelieveld (2008). "Evaluation of emissions and air quality in megacities." Atmospheric Environment 42(7): 1593-1606.

Hellström, A., H. Kylin, W. M. J. Strachan and S. Jensen. 2004. Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe. Environmental Pollution 128, 29-48.

Holoubek, I., P. Korínek, Z. Seda, E. Schneiderová, I. Holoubková, A. Pacl, J. Tríska, P. Cudlín y J. Cáslavský. 2000. The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. Environmental Pollution 109, 283-292.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2005. Estadística para el estado de Chihuahua, Instituto Nacional de Estadística y Geografía en México.

Jim, C. Y. y W. Y. Chen. 2008. Assessing the ecosystem service of air pollutant removal by urban trees in Guangzhou (China). Journal of Environmental Management 88, 665-676.

Klánová, J., P. Cupr, D. Baráková, Z. Seda, P. Andel y I. Holoubek. 2009. Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites? Environmental Pollution 157(12): 3248-3254.

Kyrkilis, G., A. Chaloulakou y P. A. Kassomenos. 2007. "Development of an aggregate Air Quality Index for an urban Mediterranean agglomeration: Relation to potential health effects." Environment International 33(5): 670-676.

Larsen, R. S., J. N. B. Bell, P. W. James, P. J. Chimonides, F. J. Rumsey, A. Tremper y O. W. Purvis. 2007. Lichen and bryophyte distribution on oak in London in relation to air pollution and bark acidity. Environmental Pollution 146(2): 332-340.

Lau, O. W. y S. F. Luk. 2001. Leaves of Bauhinia blakeana as indicators of atmospheric pollution in Hong Kong. Atmospheric Environment 35(18): 3113-3120.

Lehndorff, E. y L. Schwark. 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler--Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Atmospheric Environment 38(23): 3793-3808.

Lehndorff, E. y L. Schwark. 2007. Accumulation histories of major and trace elements on pine needles in the Cologne Conurbation as function of air quality. Atmospheric Environment.

Lehndorff, E. y L. Schwark. 2008. Accumulation histories of major and trace elements on pine needles in the Cologne Conurbation as function of air quality. Atmospheric Environment 42(5): 833-845.

Lorenzini, G., C. Grassi, C. Nali, A. Petiti, S. Loppi and L. Tognotti. 2006. Leaves of Pittosporum tobira as indicators of airborne trace element and PM10 distribution in central Italy. Atmospheric Environment 40(22): 4025-4036.

Markert, B. 2007. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 21(Supplement 1): 77-82.

Migaszewski, Z. M., A. Galuszka y P. Paslawski. 2002. Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. Environment International 28(4): 303-313.

Morris, W. A., J. K. Versteeg, D. W. Bryant, A. E. Legzdins, B. E. McCarry and C. H. Marvin. 1995. Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate. Atmospheric Environment 29(23): 3441-3450.

Muxworthy, A. R., J. Matzka y N. Petersen. 2001. Comparision of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data. Atmospheric Environment 35: 4379-4386.

NADF-009-AIRE-2006 Norma Ambiental para el Distrito Federal, que establece los requisitos para elaborar el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA). Gaceta Oficial del Distrito Federal.

Nowak, D. J., D. E. Crane y J. C. Stevens. 2006. Air pollution removal by urban trees and shrubs in the United States. Urban Forestry & Urban Greening 4(3-4): 115-123.

Oliva, S. R. y P. Rautio. 2005. Spatiotemporal patterns in foliar element concentrations in Ficus microcarpa L. f. growing in an urban area: implications for biomonitoring studies. Ecological Indicators 5(2): 97-107.

Onder, S. y S. Dursun. 2006. Air borne heavy metal pollution of Cedrus libani (A. Rich.) in the city centre of Konya (Turkey). Atmospheric Environment 40(6): 1122-1133.

Piccardo, M. T., M. Pala, B. Bonaccurso, A. Stella, A. Redaelli, G. Paola and F. Valerio. 2005. Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Pollution 133(2): 293-301.

Pope III, C. A. y D. W. Dockery. 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. Air & Waste Management Association 56: 709-742.

Rautio, P. y S. Huttunen (2003). Total vs. internal element concentrations in Scots pine needles along a sulphur and metal pollution gradient. Environmental Pollution 122(2): 273-289.

Real, C., J. R. Aboal, J. A. Fernández y A. Carballeira. 2003. The use of native mosses to monitor fluorine levels--and associated temporal variations--in the vicinity of an aluminium smelter. Atmospheric Environment 37(22): 3091-3102.

Rizzio, E., G. Giaveri, D. Arginelli, L. Gini, A. Profumo y M. Gallorini. 1999. Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis. The Science of the Total Environment. 226, 47-56.

Seinfeld, J. y S. Pandis. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics. Editorial Wiley-Interscience. Edition first. Pp 429-439.

Szczepaniak, K. y M. Biziuk. 2003. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. Environmental Research 93(3): 221-230.

Tong, D., R. Mathur, K. Schere, D. Kang y S. Yu. 2007. The use of air quality forecasts to assess impacts of air pollution on crops: Methodology and case study. Atmospheric Environment 41(38): 8772-8784.

Tretiach, M., P. Adamo, R. Bargagli, L. Baruffo, L. Carletti, P. Crisafulli, S. Giordano, P. Modenesi, S. Orlando y E. Pittao. 2007. Lichen and moss bags as monitoring

devices in urban areas. Part I: Influence of exposure on sample vitality. Environmental Pollution 146(2): 380-391.

Urbat, M., E. Lehndorff y L. Schwark. 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler--Part I: magnetic properties. Atmospheric Environment 38(23): 3781-3792.

Valix, M. y L. O. Loon. 2003. Adaptive tolerance behaviour of fungi in heavy metals. Minerals Engineering 16(3): 193-198.

Vollenweider, P. y M. S. Günthardt-Goerg. 2005. Diagnosis of abiotic and biotic stress factors using the visible symptoms in foliage. Environmental Pollution 137(3): 455-46

Wolterbeek, B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. Environmental Pollution 120(1): 11-21.

Yang, J., Q. Yu y P. Gong. 2008. Quantifying air pollution removal by green roofs in Chicago. Atmospheric Environment 42(31): 7266-7273.

Yao, Q., S. Q. Li, H. W. Xu, J. K. Zhuo y Q. Song. 2009. Studies on formation and control of combustion particulate matter in China: A review. Energy 34(9): 1296-1309.