



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIONES Y
ESTUDIOS SOBRE MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO
(CIEMAD)**

***Evaluación de metales y no metales en la
fracción fina de partículas atmosféricas de la
Zona Metropolitana del Valle de Toluca.***

Tesis que presenta:

QA Ana Larissa Barbosa Sánchez

Para obtener el grado de

***Maestra en Ciencias en Estudios Ambientales y de la
Sustentabilidad***

Directores de tesis:

**DRA. MARÍA EUGENIA GUTIÉRREZ CASTILLO
DR. RAÚL VENANCIO DÍAZ GODOY**



México, D. F.

Enero 2015

ÍNDICE

	Paginas
CREDITOS	
AGRADECIMIENTOS	1
ACRONIMOS Y ABREVIATURAS.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS.....	9
RESUMEN Y ABSTRACT.....	10
1.-INTRODUCCIÓN.....	12
HIPOTESIS.....	15
OBJETIVOS GENERAL Y PARTICULARES.....	15
2.-ANTECEDENTES.....	16
2.1 CARACTERÍSTICAS, COMPONENTES, FUENTES E IMPLICACIONES A LA SALUD.....	16
2.2 ESTUDIOS RELEVANTES EN LA EVALUACIÓN DE METALES Y NO METALES DE LAS PM _{2.5}	25
2.3 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN Y COMPOSICIÓN QUÍMICA EN MUESTRAS PM _{2.5}	29
3.-MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
3.1 AREA DE ESTUDIO.....	33
3.2 DISEÑO DE ESTUDIO.....	37
3.3 MUESTREO DE PARTÍCULAS Y ANALISIS QUÍMICO DE ESPECIES METALICAS Y NO METALICAS.....	40
3.4 ANALISIS ESTADISTICO.....	43
4.-RESULTADOS.....	44
4.1 COMPORTAMIENTO DE LAS CONCENTRACIONES DE PM _{2.5} DE GASES CRITERIO Y PARAMETROS METEOROLOGICOC EN EL AREA DE ESTUDIO.....	44
4.2 METALES CON POTENCIAL TOXICO PARA LA SALUD HUMANA	66
4.3 CORRELACIÓN ESTADISTICA ENTRE PARAMETROS EVALUADOS	68
5.- DISCUSIÓN.....	77
6.-CONCLUSIONES Y PERPECTIVAS FUTURAS.....	82
7.- BIBLIOGRAFIA.....	84
ANEXO A: PRODUCTO DE INVESTIGACIÓN DERIVADO DEL TRABAJO.....	94
ANEXO B: TABLAS.....	96



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 9 del mes de enero del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIEMAD para examinar la tesis titulada:
"Evaluación de metales y no metales en la fracción fina de partículas atmosféricas de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca"

Presentada por la alumna:

BARBOSA
Apellido paterno

SÁNCHEZ
Apellido materno

ANA LARISSA
Nombre(s)

Con registro:

B	1	2	0	3	3	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DRA. MARÍA EUGENIA GUTIÉRREZ CASTILLO

DR. RAÚL VENANCIO DÍAZ GODOY

DRA. LAURA ARREDOLA MENDOZA

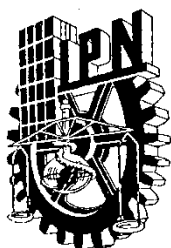
DR. LUIS RAÚL TOVAR GÁLVEZ

DR. CIRÓ ELISEO MÁRQUEZ HERRERA



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DRA. ROSA LAURA MERAZ CABRERA
DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 7 del mes de Enero del año 2015, la que suscribe Ana Larissa Barbosa Sánchez alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad, con número de registro B120330, adscrita al CIEMAD-IPN, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. María Eugenia Gutiérrez Castillo y del Dr. Raúl Venancio Díaz Godoy y cede los derechos del trabajo titulado Evaluación de metales y no metales en la fracción fina de las partículas atmosféricas de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones lbarbosa@insp.mx, aineguen9@gmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ana Larissa Barbosa Sánchez
Nombre y firma del alumno(a)

Créditos

El trabajo de investigación que sustenta esta tesis de Maestría fue realizado en las instalaciones del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo del IPN, bajo la dirección de la Doctora María Eugenia Gutiérrez Castillo y del Doctor Raúl Venancio Díaz Godoy, con el apoyo financiero de los proyectos de investigación CIIEMAD-IPN proyecto SIP número 20121307, 20130109, 20140502 y de las becas: CONACYT Enero 2013 a Julio 2014. Y la Institucional de formación de investigadores periodo Agosto 2013 a julio 2014.

El trabajo de campo de esta tesis fue realizado en cuatro estaciones automáticas de monitoreo de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (RAMAT), además de contar con el apoyo técnico y logístico de su personal responsable de las estaciones, cabe señalar que la RAMAT, proporcione datos meteorológicos y de contaminantes criterio evaluados en esta cuatro estaciones durante el periodo de muestreo que comprende del noviembre del 2013- mayo del 2014.

Agradecimientos

La autora de este trabajo agradece:

Al CIEMAD por la oportunidad de realizar una maestría en sus instalaciones.

A Instituto Nacional de Salud Pública (INSP), mediante el Director del Centro de Investigaciones de Salud Poblacional (CISP) el Dr. Eduardo Lazcano P., por apoyarme y brindarme la oportunidad de mejorar mi estatus académico mediante la realización de la maestría.

Al Dr. Ciro Márquez, por ser mi maestro, mi asesor, por ser un gran ser humano en las buenas y en las malas y sobre todo por ser pieza fundamental en el desarrollo de esta tesis.

A la Mtra. Consuelo Escamilla, por todo el apoyo, la comprensión y tu inigualable paciencia en el área estadística.

A la Dra. Leticia Cadena, por los consejos y brindarme la oportunidad de formar parte del área ambiental.

A Salomón Pineda, Alejandro Palacios, Susana por compañerismos, ayuda y apoyo en el análisis de muestras.

Al Ing. Miguel Sánchez, Fis. Fernando y todos los que colaboran en el Laboratorio del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México, por compartir sus conocimientos, apoyo y paciencia

A los Dr. Luis Raúl Tovar Gálvez, Dra. Laura Arreola, por sus observaciones, sugerencias y comentarios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, edificio "E", laboratorio de análisis de vía húmeda.

Agradezco a todos los profesores del CIEMAD su ayuda durante mi estancia en la maestría.

A mis compañeros y amigos de la maestría por su amistad y solidaridad.

A mi compañero de vida Enrique Toscano Mejía.

Por tu ayuda y apoyo incondicional en este camino.

A mis hijos Miguel y Emiliano.

Porque son lo más grande que la vida me brinda.

A mis padres.

Sr. Jorge Barbosa Rebollo y Sra. Gloria Sánchez Garduño.

Con agradecimiento por todo su apoyo

A mis hermanos por su ayuda y paciencia Jorge y Fernando.

..... A Lupita, por mantenerme con los pies en la tierra

ACRONIMOS Y ABREVIATURAS

Acrónimo	Término
μg	Microgramos
μm	Micrómetros
AAS	espectrofotometría de absorción atómica
CE	Carbón elemental
CO	Monóxido de carbono
CONAPO	Consejo Nacional de Población
Da	Dalton
DV	Dirección del Viento
EDXRF	energía dispersiva Fluorescencia de rayos X
FRM	Federal Equivalent Method (Métodos Equivalentes Federales)
HR	Humedad Relativa
IARC	International Agency for Research on Cancer (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer)
IBA	Ion Beam Análisis (Análisis de haz de ión)
ICP	Plasma acoplado inductivamente
In	Pulgadas
INAA	análisis de activación de neutrones instrumentales
INE	Instituto Nacional de Ecología
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
IRIS	Integrated Risk Information System (Sistema de Información Integral de Riesgos)
m^3	Metros cúbicos
MeV	Mega electrón voltio
Mm	Milímetros
MS	Espectrómetro de masas
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards (Estándares Nacionales de Calidad del Aire)
NO_2	Bióxido de nitrógeno
NP	Nano partículas
O_3	Ozono
OES	espectrómetro de emisión óptica
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (Administración de seguridad y Salud Ocupacional)
PA	Presión Atmosférica
PESA	protones dispersión elástica
PIXE	inducida por los rayos X de protones emisión la
PIXIE	Particle induced X-ray emission (Técnica analítica basada en la emisión de rayos X)
PM	Partículas atmosféricas
PM_{10}	Partículas gruesas con un diámetro equivalente aerodinámico entre 2.5 y $10\mu\text{m}$
$\text{PM}_{2.5}$	Partículas finas con un diámetro equivalente aerodinámico menor a $2.5\mu\text{m}$
PTFE	Politetrafluoroetileno
PTS	Particle Total Suspended (Partículas Suspendidas Totales)
RAMAT	Red Automática de Monitoreo Atmosférico de Toluca
RS	Radiación Solar
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
SO_2	Bióxido de azufre
T	Temperatura
TRXRF	Reflexión total de fluorescencia de rayos X
TSP	Total Suspended Particles (Partículas Totales Suspendidas)

U.S EPA	Environmental Protection Ambient(Agencia de Protección Ambiental de Los Estados Unidos)
UFP	Partículas ultrafinas
UP	Ultra partícula
VV	Velocidad del Viento
WHO	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)
XRF S	Sincrotrón Inducida Fluorescencia de rayos X(
ZMVC-T	Zona Metropolitana del Valle de Cuautitlán Texcoco
ZMVM	Zona Metropolitana del valle de México
ZMVT	Zona Metropolitana del Valle de Toluca

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Distribución idealizada de partículas atmosféricas entre partículas finas y gruesas.	18
Figura 2	Diagrama esquemático de muestreador de partículas atmosféricas $PM_{2.5}$ de alto volumen	30
Figura 3	Diagrama esquemático de la porción recolectada de muestras en el muestreador FRM $PM_{2.5}$	31
Figura 4	Ubicación del Estado de México delimitando a la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT)	33
Figura 5	Esquema del diseño experimental de trabajo.	37
Figura 6	Vista satelital de localización de las estaciones de muestreo correspondiente a Oxtotitlan (OX), San Cristóbal Huichotitlan (SC), Aeropuerto (AP), San Mateo Atenco (SM) las cuales se distinguen por una estrella de color rojo	38
Figura 7	Concentración diaria promedio de $PM_{2.5}$ en las cuatro estaciones de muestreo de la ZMVT, durante el periodo de estudio.	45
Figura 8	Modelo Continuo de Elevaciones Mexicano para la zona de estudio	53
Figura 9	Rosas de viento indicando la dirección de viento de los meses de inicio y final de la campaña de muestreo de la ZMVT.	55
Figura 10	Concentración promedio de elementos en las $PM_{2.5}$ de la ZMVT, durante la campaña de muestreo. Especies con concentraciones A) $> 15 \mu g/m^3$; B) $5-15 \mu g/m^3$; C) $1-5 \mu g/m^3$; D) $< 1 \mu g/m^3$.	57
Figura 11	Concentración promedio de todo el periodo de estudio para elementos asociados a las $PM_{2.5}$ con valores $> 17 \mu g/m^3$ expresadas por estación de monitoreo de la ZMVT.	58
Figura 12	Concentración promedio de todo el periodo de estudio para elementos asociados a las $PM_{2.5}$ con valores entre $1 - 17 \mu g/m^3$ expresadas por estación de monitoreo de la ZMVT.	59
Figura 13	Concentración promedio de todo el periodo de estudio para elementos asociados a las $PM_{2.5}$ con valores $< 1 \mu g/m^3$ expresadas por estación de monitoreo de la ZMVT.	60
Figura 14	Concentración promedio por temporada seca-fría y seca caliente para elementos mayoritarios asociados a las $PM_{2.5}$.	61
Figura 15	Concentración promedio diaria para elementos asociados a las $PM_{2.5}$ a niveles $> 100 \mu g/m^3$ durante las dos temporadas de muestreo por estación de monitoreo de la ZMVT.	63
Figura 16	Concentración promedio diaria para elementos asociados a las $PM_{2.5}$ a niveles $> 10 \mu g/m^3$ durante las dos temporadas de muestreo por estación de monitoreo de la ZMVT.	64
Figura 17	Concentración promedio diaria para elementos asociados a las $PM_{2.5}$ a niveles $< 10 \mu g/m^3$ durante las dos temporadas de muestreo por estación de monitoreo de la ZMVT.	65
Figura 18	Grafica de caja de metales, durante la campaña de muestreo, en las cuatro estaciones de monitoreo y en las temporadas seca-fría, seca-caliente.	67
Figura 19	Correlación $PM_{2.5}$ -local <i>versus</i> $PM_{2.5}$ -RAMAT en la campaña de muestreo y la correlación de las cuatro estaciones de monitoreo de la ZMVT.	69
Figura 20	Correlación $PM_{2.5}$ -local <i>versus</i> PM_{10} -RAMAT y la correlación de las cuatro estaciones de monitoreo de la ZMVT.	70
Figura 21	Correlación $PM_{2.5}$ -local <i>versus</i> SO_2 -RAMAT y la correlación de las cuatro estaciones de monitoreo de la ZMVT.	71
Figura 22	Grafica en dos dimensiones de las cargas que cada variable tiene en los dos componentes principales calculados por el método del componente principal.	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Componentes y/o Parámetros de las partículas atmosféricas, para estudios en la validación de la calidad del aire.	19
Tabla 2	Fuentes de contaminación atmosférica y sus posibles metales en PM _{2.5} .	21
Tabla 3	Estándares de calidad de aire para PM _{2.5} en diferentes regiones del mundo.	24
Tabla 4	Concentración de metales en partículas atmosféricas PM _{2.5} analizadas por ICP-MS en diferentes países.	27
Tabla 5	Concentración de metales en partículas atmosféricas en México.	28
Tabla 6	Principales métodos de referencia para muestreo de PM _{2.5} .	32
Tabla 7	Algunos datos geográficos de la ZMVT.	34
Tabla 8	Población total y tasa de crecimiento media anual por zona metropolitana.	35
Tabla 9	Características de localidades de ZMVT en donde se colocaron los muestreadores de partículas.	36
Tabla 10	Comparación de los 2 municipios de la ZMVT donde se muestreo	36
Tabla 11	Características de las estaciones de monitoreo de la ZMVT	39
Tabla 12	Límites de detección y cuantificación en dos diferentes filtros.	42
Tabla 13	Porcentaje de recuperación de acuerdo a estándar de material de referencia.	42
Tabla 14	Porcentaje de recuperación de acuerdo a estándar polvo urbano.	43
Tabla 15	Contaminantes criterio y partículas atmosféricas, de la ZMVT durante la campaña de muestreo de Noviembre 2013- Mayo 2014.	46
Tabla 16	Contaminantes y partículas atmosféricas, de la ZMVT durante la campaña de muestreo por lugar de muestreo.	47
Tabla 17	Contaminantes criterio y partículas atmosféricas, de la ZMVT durante la campaña de muestreo de las temporadas seca-fría y seca-caliente.	48
Tabla 18	Concentración diaria promedio de contaminantes criterio y de las PM _{2.5} muestreadas en la ZMVT, parámetros estadísticos de la temporada seca-fría y por lugar de muestreo.	49
Tabla 19	Concentración diaria promedio de contaminantes criterio y de las PM _{2.5} muestreadas en la ZMVT, parámetros estadísticos de la temporada seca-caliente y por lugar de muestreo.	50
Tabla 20	Parámetros meteorológicos de la ZMVT durante la campaña de muestreo de Noviembre 2013- Mayo 2014.	51
Tabla 21	Parámetros meteorológicos de la ZMVT durante la campaña de muestreo de los lugares de muestreo.	52
Tabla 22	Características del viento en estaciones meteorológicas cercanas a los puntos de muestreo.	54
Tabla 23	Matriz de correlación entre la concentración de elementos. Evaluados en las PM _{2.5} de la ZMVT.	73
Tabla 24	Matriz de coeficientes de correlación de los compontes	76
Tabla 25	Concentraciones promedio de metales durante la campaña de muestreo.	96
Tabla 26	Concentraciones de metales por estación de muestreo.	97
Tabla 27	Concentraciones promedio de metales en dos temporadas.	98

RESUMEN

La Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT) registra altos niveles de partículas finas atmosféricas ($PM_{2.5}$) que impactan procesos atmosféricos e inducen efectos adversos en la salud de la población, no obstante este contaminante ha sido insuficientemente estimado. El objetivo del trabajo fue determinar niveles de $PM_{2.5}$ e identificar los elementos más frecuentes asociadas a las partículas, en cuatro localidades de la ZMVT, durante dos estaciones del año seca- fría y seca-caliente para analizar probables fuentes emisoras.

Se colectaron 100 muestras de $PM_{2.5}$ de Noviembre 2013 a Mayo del 2014, en filtros de teflón y fibra de vidrio con equipos muestreadores de volumen medio y alto respectivamente, después de 24h de muestreo se practicó análisis gravimétrico. El estudio multi-elemental (62 elementos) se efectuó empleando extracción ácida y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS modelo ELAN DRC). El muestreo simultáneo de $PM_{2.5}$ en Oxtotitlan, Aeropuerto, San Cristóbal, San Mateo reveló concentraciones más altas de partículas en regiones rural-urbano como S.C. Huachotitlan, análogamente en época seca fría; se presentan elementos como Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Si y Zn en altas concentraciones a diferencia de la época seca- caliente La aplicación de estadística multivariada en conjunto con datos meteorológicos y niveles de gases criterio permitió conocer las principales correlaciones de la composición multielemental de las $PM_{2.5}$ derivando en una primera aproximación de fuentes emisoras.

ABSTRACT

The Metropolitan Zone Toluca Valley (MZTV) recorded high levels of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) impacting atmospheric processes and induce adverse effects on the health of the population, however this pollutant has been under-estimated. The objective was to determine levels of $PM_{2.5}$ and identify the most common elements associated with particles in four stations in the MZTV for two seasons dry-cold and dry-hot year to analyze probable emission sources.

The $PM_{2.5}$ samples (100) were collected from November 2013 to May 2014 on teflon filters and fiberglass, using Hi vol and medium volume equipment respectively, the filters were weighed after 24 h. The multi-elemental study (62 elements) was performed using acid extraction and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS model ELAN DRC). The $PM_{2.5}$ samples were collected simultaneously in Oxtotitlan, Airport, San Cristobal, San Mateo revealed higher concentrations of particles in rural-urban regions as San Cristobal similarly in dry-cold season; elements such as Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Si and Zn is present in high concentrations unlike hot drying time Applying multivariate statistics in conjunction with weather data and criterion levels allowed gases know the main correlates of multielement composition of $PM_{2.5}$ resulting in a first approximation of emission sources.

1 INTRODUCCIÓN

La exposición aguda y crónica a partículas atmosféricas del tipo PM_{10} y $PM_{2.5}$ está clasificada como un factor de riesgo ambiental para la salud humana. Específicamente, la concentración cotidiana que las PM alcanzan en las regiones urbanas se ha asociado con incrementos en la morbilidad y mortalidad por afecciones cardiopulmonares y cáncer pulmonar (Pope et al., 2009; WHO, 2013). Evidencias recientes muestran que incrementos en la concentración de $PM_{2.5}$ acentúan el riesgo en el bajo peso al nacer (Pedersen et al., 2013).

En reconocimiento al riesgo que la exposición a la fracción fina de las partículas atmosféricas representa para la salud pública, distintas regiones en el mundo han introducido en su normatividad ambiental la valoración de la concentración másica de $PM_{2.5}$ como indicador de la calidad del aire (WHO, 2013). Concomitantemente, algunas agencias ambientales Norteamericanas y Europeas han monitoreado continuamente las concentraciones de $PM_{2.5}$, en numerosos sitios a través de sus jurisdicciones y durante largos periodos, pero para otras regiones del mundo (particularmente en los países en desarrollo) existe poca o nula información de los niveles de concentración alcanzados por este tipo partículas en el aire, debido principalmente a que no han establecido estándares y/o acciones comparables o bien a que no realizan una adecuada cobertura en el monitoreo de este contaminante crítico (van Donkelaar et al., 2010; WHO, 2013).

Algunas ciudades alrededor del mundo han logrado mejorar su calidad del aire al disminuir el nivel de exposición de sus poblaciones a $PM_{2.5}$, como resultado de la activa revisión y de la restricción progresiva de este estándar de calidad del aire y de la implementación de estrategias de control de fuentes emisoras. Pero muchas otras regiones urbanas aún exceden los límites máximos permisibles de $PM_{2.5}$, en consecuencia el promedio actual de exposición global aún es alto (van Donkelaar et al., 2010) esta situación refleja un inefectivo control de las fuentes emisoras y la persistencia de condiciones de riesgo por exposición a partículas.

Para lograr una apropiada reducción de los niveles atmosféricos de $PM_{2.5}$ es esencial la determinación de las fuentes generadoras y como consecuencia emisoras de este tipo de aerosoles. Pero dada la complejidad de la atmosfera, la inferencia del tipo de fuentes y la proporción de su contribución es un asunto no trivial.

Numerosos autores han demostrado que la estadística aplicada al análisis de bancos de datos sobre elementos químicos asociados a las partículas atmosféricas provee mucha información útil, se ha propuesto que la composición química de los aerosoles pueden ser empleada como huella digital de las fuentes, sobre todo considerando que la coexistencia de combinaciones de elementos químicos característicos (metálicos y no metálicos) proporciona información útil de trazadores químicos que

aplican para inferir el origen de ciertos grupos de partículas (Celo y Dabek-Zlotorzynska, 2010). Así por ejemplo, combinaciones del tipo carbón/Fe/Ba/Zn/Cu se asocian con partículas de origen vehicular; Al/Si/Ca/Fe se relaciona con PM cuyo origen es la corteza terrestre; Na/Cl/Mg es típico de aerosoles marinos; V/Ni/SO₂⁻⁴ de aerosoles derivados de emisiones industriales o de la quema de combustibles, en tanto que la combinación de SO₂⁻⁴/NO⁻³/NH⁺⁴ apunta con aerosoles de tipo secundario (Viana et al., 2008).

Por otra parte, diversos grupos de investigación han enfatizado la importancia de evaluar la presencia de elementos tóxicos en partículas atmosféricas, sobre todo en regiones con gran actividad industrial, dado que la exposición crónica a elementos como el arsénico, cadmio, cobre, plomo, níquel y zinc (aún a bajas concentraciones) pueden ser perjudicial para la salud humana (Ebisu y Bell, 2012). Aunque el propósito final de evaluar la composición química de las PM es identificar los componentes con mayor responsabilidad en los efectos adversos para orientar más acertadamente las estrategias de control de las fuentes emisoras y apoyar la reducción de los niveles de PM, la mayoría de los estudios que han examinado el contenido metálico y no metálico en muestras de PM_{2.5} colectadas en distintas regiones del mundo, se enfocan en el reconocimiento de las principales fuentes emisoras más que en la toxicidad misma.

En México, como en otros países en desarrollo, el estudio de los contaminantes atmosféricos también ha estado motivado por las consecuencias que ellos tienen en la salud de las poblaciones urbanas, aunque diversas urbes del país con altas densidades poblaciones evalúan su calidad del aire a través de redes de monitoreo (SEMARNAT, 2013), sus índices de cobertura espacio- temporal y nivel competitividad aún son bajos, como consecuencia de que en muchos de los casos las bases de información son recientes o incompletas.

Algunas ciudades mexicanas tienen mayores avances que otras, tal es el caso de la red que opera en el área metropolitana más grande del país, el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMVM) es uno de los más completos y antiguos que registra continuamente desde 1983 las concentraciones de contaminantes criterio del tipo O₃, CO, SO₂, NO₂, PM₁₀ y hasta el año 2003 proporciona información de las PM_{2.5}, el monitoreo atmosférico realizando en esta región ha permitido conocer la conformidad con los valores de los estándares de calidad del aire y los niveles de exposición de aproximadamente la quinta parte de la población nacional (SEMARNAT, 2013).

Respecto a información relacionada con la composición química de las partículas atmosféricas en ciudades mexicanas, se han reportado algunos datos del tipo y contenido metálico y no metálico en muestras de PM₁₀ y de PM_{2.5} en la ZMCM (Aldape et al., 2005; Vega et al, 2010 y 2011) y algunos otros estudios se han enfocado a valorar la composición elemental en PM_{2.5} en ciudades como Monterey

(Martínez et al., 2012) y Salamanca (Herrera et al., 2012), con la finalidad primordial de analizar las fuentes emisoras. No obstante, este tipo de información es reducida e incipiente en otras ciudades del país.

La Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT) es la quinta región metropolitana por tamaño poblacional que alberga cerca de dos millones de habitantes (INEGI, 2012), por su proximidad a la ZMVM se ha expandido rápidamente, concentrando diversos parques industriales que han impulsado la transformación de sus regiones rurales a urbanas, el modelo de desarrollo de esta región ha conducido al consecuente deterioro de su calidad del aire. El monitoreo atmosférico en la Ciudad de Toluca dio inicio en el año 1993 con la medición de concentraciones de SO₂, CO, NO₂, O₃ y PM₁₀, pero no es hasta el año 2000 que la información reportada por su red es considerada como confiable (SEMARNAT, 2013), los niveles de contaminación atmosférica reportados por los organismos gubernamentales muestran altos niveles de exposición a PM₁₀, debido a que en los últimos años los días con excedencia en las concentraciones máximas permisibles establecidas para las PM₁₀ se han incrementado (NOM-025-SSA1-1993). Por otra parte, los primeros datos relacionados con el monitoreo de PM_{2.5} se reportaron a partir del año 2005, pero a la fecha no se ha logrado una validación completa de este indicador de calidad. Algunos datos preliminares demuestran que las PM_{2.5} durante el 2011 excedieron los niveles de exposición crónica rebasando el promedio anual de 15 µg/m³. El establecimiento de estrategias que apoyen el control de las emisiones de PM_{2.5} en esta región requiere de un mayor conocimiento del comportamiento de este contaminante criterio.

En este sentido, en el presente trabajo se planteó la evaluación de algunas de las características físicas y químicas de las PM_{2.5}, para algunas regiones de la ZMVT y durante la temporada seca-fría y seca-caliente del periodo 2013-2014, incluyendo el nivel de concentración, la identificación y valoración del contenido de elementos metálicos y no metálicos, aunado al estudio de las relaciones estadísticas con gases criterio y parámetros meteorológicos, y su aplicación final en el análisis de fuentes emisoras.

HIPÓTESIS

El perfil químico de elementos metálicos y no metálicos asociados a las $PM_{2.5}$ de la ZMVT proporciona información que permite delimitar las principales fuentes emisoras de este contaminante criterio e identificar la presencia de elementos con potencial tóxico para la salud de la población de esta región.

OBJETIVO GENERAL:

Evaluar la presencia y contenido de especies metálicas y no metálicas asociadas a la fracción fina de las partículas suspendidas en el aire de la ZMVT durante el periodo noviembre 2013 a mayo 2014, integrando el análisis de correlación bivariado y multivariado de las $PM_{2.5}$ con sus componentes y con otros gases criterio y variables meteorológicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Realizar una campaña de muestreo de partículas atmosféricas en la ZMVT.
2. Evaluación de la concentración gravimétrica de $PM_{2.5}$ en cuatro regiones de la ZMVT y recopilar datos de gases criterio y variables meteorológicas evaluadas simultáneamente.
3. Determinar especies metálicas y no metálicas en extractos ácidos de las muestras de $PM_{2.5}$ por ICP-Masas.
4. Integración de base de datos de $PM_{2.5}$, componentes metálicos y no metálicos y aplicar un análisis estadístico para evaluación de perfiles de fuentes emisoras.
5. Proporcionar un perfil de distribución de especies metálicas y no metálicas tóxicas y no tóxicas para la valoración final de indicadores de fuentes emisoras.

2 ANTECEDENTES

2.1 CARACTERÍSTICAS, COMPONENTES, FUENTES E IMPLICACIONES A LA SALUD

2.1.1 Características físico-químicas y biológicas de las PM_{2.5}

Los efectos ambientales de las partículas atmosféricas dependen de su tamaño y composición química, las partículas de aerosol influyen en la transferencia de radiación solar, la interacción con la nube de aerosol, las propiedades radiactivas, el control de la óptica y eléctrica de la atmósfera, por lo tanto es de crucial importancia medir la deposición, tiempo de residencia, dispersión de las partículas, procesos de transporte por inhalación, predominantemente influenciados por el tamaño de las partículas (Smichowski et al., 2005).

Las Partículas atmosféricas (PM) es el término genérico, para una amplia clase de sustancias químicamente y físicamente diversas que existen como partículas discretas (pequeñas gotas de líquido o sólidos) con una amplia gama de tamaños. Las partículas se originan a partir de una variedad de fuentes estacionarias y móviles (EPA, 1996). Las partículas en la atmósfera varían en tamaño, composición química y propiedades ópticas. Los diámetros de las partículas transportadas por el aire son de pocos nanómetros alrededor de 100 micrómetros de diámetro aerodinámico (EPA, 1999).

Las partículas atmosféricas a menudo no son esféricas y tienen una gama de densidades. Por lo tanto, sus diámetros se describen por un diámetro equivalente que corresponde al diámetro de una esfera de densidad unitaria que tendría el mismo comportamiento físico que la partícula en cuestión (Wilson et al., 2002).

2.1.2 Distribución del tamaño de partícula

El tamaño de partícula es uno de los parámetros clave en la determinación de las fuentes de emisión, procesos atmosféricos, los mecanismos de formación, procesos de deposición / eliminación, así como las interacciones con el sistema respiratorio humano y efectos relacionados con la salud.

El número de partículas en la atmósfera a menudo puede exceder de 10^7 o 10^8 por cada centímetro cúbico de aire urbano o no urbano. Las partículas ultrafinas se observan a menudo cerca de las fuentes de emisión y poseen una vida muy corta, con una duración de menos de una hora. Las partículas ultrafinas se condensan rápidamente o coagulan con partículas más grandes que sirven como núcleos de niebla o de gotitas de nubes, formando partículas en el modo de acumulación (0,08 a ~ 2 micras) (Wilson et al., 2002).

2.1.3 Diámetro aerodinámico

El diámetro aerodinámico, es un parámetro de importancia para el transporte de partículas, remoción, recolección y deposición de las vías respiratorias, se define como el diámetro de una partícula esférica con una densidad de 1g/cm^3 pero con una velocidad de sedimentación igual a la de la partícula en cuestión. Las partículas con el mismo tamaño físico y la forma pero diferentes densidades tendrán diferentes diámetros aerodinámicos (Wilson et al., 2002).

Las partículas en el aire se producen en dos distribuciones de tamaño bimodales: (1) fino (diámetro de menos de $2,5\ \mu\text{m}$) y (2) grueso (diámetro menor de $10\ \mu\text{m}$). Las dos fracciones de tamaño tienden a tener diferentes orígenes y composición ver Figura 2 (EPA, 1996).

Los rangos de nucleación y acumulación constituyen la fracción de tamaño $\text{PM}_{2.5}$. La mayor parte del ácido sulfúrico, bisulfato de amonio, sulfato de amonio, nitrato de amonio, carbono orgánico y carbono elemental se encuentra en este rango de tamaño. Las partículas mayores que 2,5 micras son llamadas partículas "gruesas"; son el resultado de las actividades de molienda y están dominados por materiales de origen geológico. El polen y las esporas se encuentran también en el modo de grueso (PM_{10}) (EPA, 1999; Wilson et al., 2002; Bell et al., 2007).

Las partículas finas y gruesas suelen exhibir un comportamiento diferente en la atmósfera; las finas exhiben largos tiempos de vida en la atmósfera (es decir, días o semanas) a diferencia de las partículas gruesas que tienden a ser dispersos en una amplia región geográfica de manera más uniforme. La velocidad de deposición seca es relativamente baja en partículas finas lo que contribuye a su persistencia y uniformidad en toda una masa de aire. Las partículas gruesas más grandes (es decir, mayor de 10 micras) tienden a caer rápidamente en el aire y tienen una vida atmosférica del orden de minutos hasta horas, dependiendo de su tamaño y otros factores.

2.1.4 Composición química

La masa de las partículas, es una propiedad primaria medida para el cumplimiento de normatividad de partículas atmosféricas. La abundancia relativa de componentes químicos en la atmosfera reflejan estrechamente las características de fuentes de emisión, estas composiciones tienen que ser cuantificadas con el fin de establecer la causalidad entre la exposición y los efectos a la salud. Los principales componentes químicos de $\text{PM}_{2.5}$ en zonas urbanas y rurales consisten en nitratos, sulfato, amonio, carbono elemental, carbón orgánico, material geológico, cloruro de sodio, agua líquida (EPA, 1999; Bell et al., 2007) y gases reactivos adsorbidos de la superficie como ozono (O_3) con efectos sobre la salud, estos estudios han asociado varios componentes químicos de $\text{PM}_{2.5}$ con la mortalidad incluyendo hierro (Fe), níquel (Ni), cinc (Zn) (Bell et al., 2007).

Las propiedades químicas y físicas de PM varían mucho con el tiempo, la región, la meteorología, y la categoría de fuentes, las características de $PM_{2.5}$ pueden ser relevantes para toxicidad y la evaluación de los efectos sobre la salud y el bienestar (Wilson et al, 2002; Bell et al., 2007).

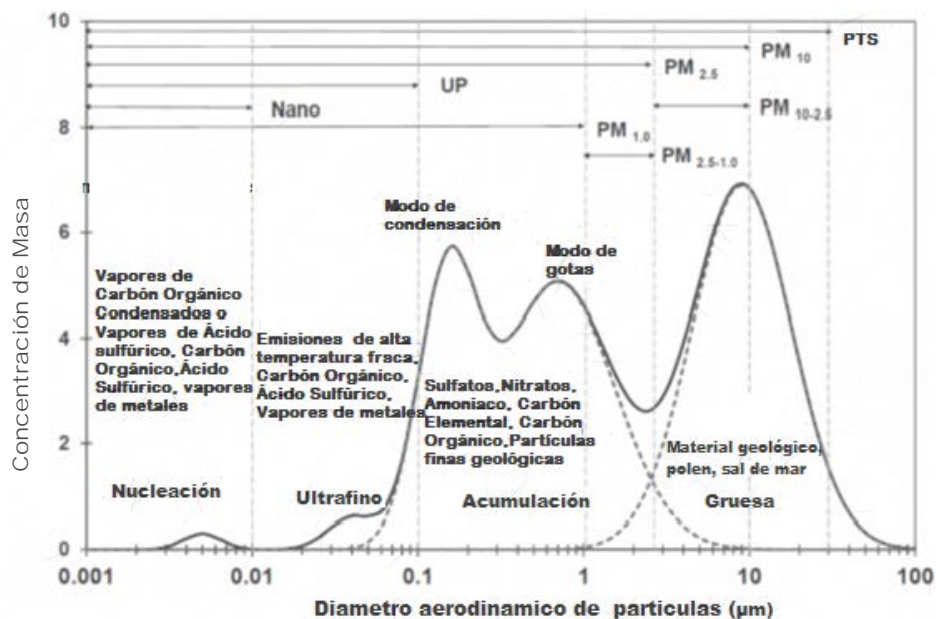


Figura 1. Distribución idealizada de partículas atmosféricas entre partículas finas y gruesas.

2.1.5 Fuentes

Las partículas atmosféricas se originan a partir de una variedad de fuentes. Ejemplos incluyen partículas de combustión como el hollín, diésel o cenizas volantes, partículas producidas fotoquímicamente como las que se encuentran en la bruma urbana, las partículas de sal formada a partir de espuma del mar y la tierra como las partículas de polvo re suspendido. Algunas partículas son líquidas, algunas sólidas, mientras que otras contienen un núcleo sólido rodeado por líquido. Las partículas atmosféricas contienen iones inorgánicos, compuestos metálicos, carbono elemental (CE), compuestos orgánicos y compuestos de la corteza. Algunas partículas atmosféricas son higroscópicas y contienen agua aglomerados en partículas. La fracción orgánica es especialmente compleja, contiene cientos de compuestos orgánicos (Wilson et al., 2002).

Los vehículos de motor, emisión de diésel, procesos de combustión (Penttinen et al., 2006) y polvos de la construcción se han identificado como los principales contribuyentes de las partículas finas, junto con la quema de biomasa, aerosol marino y la combustión de petróleo (Finlayson et al., 2000; Karanasiou et al., 2009; Nemmar et al., 2013). Es probable que los efectos en la salud difieran de su ubicación geográfica de acuerdo a la composición local de los perfiles de la contaminación (Penttinen et al., 2006). Se han utilizado datos sobre la composición elemental exterior de $PM_{2.5}$ combinado con el análisis de

factores para asignar las concentraciones de $PM_{2.5}$ medidos a las partículas de diferentes fuentes en la Tabla 1 podemos observar algunas las principales características predominantes de las PM, el uso de estas herramientas permite una aproximación de elementos indicadores de fuentes por ejemplo, Pb para el tráfico o del Si es fuente de la corteza terrestre (Janssen et al., 2005), las fuentes más comunes son las de polvo de carreteras, vehículos, quema de biomasa, aerosol marino, combustión de aceite (Karanasiou et al., 2009; Balakrishnaiah et al., 2012).

Sin embargo Feng et al., (2009) mencionan que la forma soluble en agua, es más fácilmente biodisponible, en la fracción de $PM_{2.5}$ (Heal et al., 2005; Janssen et al., 2005), enlazado con metales pesados, son ubicados en la atmósfera urbana de los países desarrollados, donde las emisiones de automóviles es una fuente importante de $PM_{2.5}$ (Lanki et al., 2006; Feng et al., 2009). En términos de componentes químicos en la fracción fina de las partículas atmosféricas, los metales proporcionan una medida indicativa de la contaminación atmosférica y sus fuentes (Kendall et al., 2011).

Tabla 1. Componentes y/o Parámetros de las partículas atmosféricas, para estudios en la validación de la calidad del aire.

Número de partículas
Área de superficie de las partículas
Distribución de tamaño de partículas
Masa de partículas atmosféricas (Moda fina [$PM_{1.0}$] y Moda gruesa [$PM_{10-1.0}$] masa así como $PM_{2.5}$ y PM_{10} ; masa no volátil, masa de Referencia Federal y la masa incluyendo compuestos semivolátiles tales como nitrato de amonio y compuestos orgánicos semivolátiles, no se incluyen partículas unidas con agua.
Iones (Sulfato, Nitrato y Amonio)
Fuerte Acidez (H^+)
Carbono Elemental (CE)
Carbono Orgánico (total, semivolátiles y no volátiles, grupos funcionales y especies individuales)
Metales de transición (solubles en agua, biodisponibles, estados de valencia)
Elementos tóxicos específicos/ Compuestos orgánicos tóxicos específicos.
Elementos corticales
Bioaerosoles
Índice de refracción de partículas (real e imaginario)
Densidad de partículas
Cambio en el tamaño de partícula con cambios en la humedad relativa.

2.1.6 Fuentes de emisión de metales

Las emisiones de metales surgen de una serie de diferentes fuentes, en general de la quema de combustible y ciertos procesos industriales que producen polvo, siendo los principales contribuyentes. Las emisiones de metales surgen de las concentraciones traza en los combustibles o en el caso de los procesos industriales, de las materias primas. En el caso de la combustión, los metales se emiten ya sea en forma de vapor o partículas o ambos. Metales volátiles tales como el mercurio y el selenio se emiten principalmente en forma de vapor. Los metales como el cadmio y el plomo se emiten una parte del vapor que se condensa en las partículas de ceniza. Otros metales como el cromo que no se vaporiza, puede ser emitido en las partículas de ceniza. Las estimaciones de emisión para fuentes de combustión, generalmente se basan en factores de emisión desarrollados a partir de datos de la composición del combustible, aplicados para alimentar las estadísticas de consumo.

En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de metales asociados a diferentes fuentes de emisión. Diversos elementos traza se co-emiten con otros contaminantes que pueden ser más o menos volátiles, en virtud de que las concentraciones elementales reportadas no pueden emplearse como trazadores regionales confiables, por su variabilidad regional y temporal, se emplean estudios de asociación con otras especies para determinar sus posibles y más probables fuentes de emisión.

Diversos estudios han inferido las fuentes probables de emisión de algunos metales, así por ejemplo al vanadio ha sido asociado con la quema de combustibles pesados, de carbón y petróleo así como con procesos industriales a altas temperaturas y de centrales eléctricas (Lingling et al., 2013).

Algunos otros metales como el Al, Co y Ni se asocian con emisiones de la quema de aceites residuales. El Fe, Mn y Cr han sido relacionados con procesos de fabricación del acero y el Fe, Mn y Zn se relacionan con los procesos de metalurgia y fundición del plomo. Por otra parte las emisiones de plomo se han venido asociando con diferentes fuentes de emisión, la incineración de residuos sólidos municipales particularmente de plásticos conteniendo óxidos de plomo, en emisiones y efluentes de producción y uso de pigmentos, en la fabricación de plásticos y en la fabricación de baterías (Heal et al., 2005; Querol et al., 2007b; Senlin et al., 2008; Feng et al., 2009).

En el contexto de la química ambiental de los metales, los químicos hablan de una especie de metal como una “forma específica de un elemento definido en cuanto a la composición isotópica, electrónica o estado de oxidación, complejo o estructura molecular” (Dore et al., 2003). La especiación determina en gran medida el comportamiento y la toxicidad en el medio ambiente, los que tienen una variedad de formas químicas.; estas pueden incluir iones metálicos libres, complejos metálicos disueltos en solución y sorbido en las superficies sólidas.

Tabla 2. Fuentes de contaminación atmosférica y sus posibles metales en PM_{2.5}.

METAL	FUENTE DE EMISIÓN	CARACTERISTICAS	REFERENCIA
Al	Corteza terrestre ^{1,10} Fuegos artificiales ⁷		Senlin et al., 2008 ¹⁰ ; Joly et al., 2010 ⁷ ; Lingling et al., 2013 ¹
As	Emisión industrial, emisiones de tráfico y combustión, esmaltes, azulejos de cerámica ⁹	Soluble en fluidos pulmonares ² Cancerígeno Gpo. Animales ⁵ (As ⁽⁺³⁾ , As ⁽⁺⁵⁾), Toxicos ⁸ , biodisponibles ⁸	Querol et al., 2007b ⁹ ;EPA, 2007 ⁵ ; Feng et al., 2009 ⁸ ;Lingling et al., 2013 ¹ ;Wiseman y Zereini,2014 ² ;
Ba	Corteza terrestre ¹⁰		Senlin et al., 2008 ¹⁰
Bi	Metalurgia de cobre ⁹		
Br	Emisiones de tráfico y combustión ¹		Lingling et al., 2013 ¹
Ca	Corteza terrestre ^{1,3,10}		Senlin et al., 2008 ¹⁰ ; Mansha et al., 2012 ³ ; Lingling et al., 2013 ¹
Cd	Incineración de residuos industria, Procesos en el acero ⁹ ,metalurgía del zinc ⁹	Probable cancerígeno ⁶ Humanos. Gpo. B1, toxicos ⁸ ,biodisponibles ⁸	Querol et al., 2007b ⁹ ; EPA, 2007 ⁵ ,Feng et al., 2009 ⁸ ; Xin et al., 2012 ⁶ ,
Cl	Emisiones de tráfico y combustión ¹		Lingling et al., 2013 ¹
Co	esmaltes, azulejos de cerámica ⁹ ,	Alta toxicidad ² , riesgo cancerígeno ⁶ ,	Xin et al., 2012 ⁶ ;Wiseman y Zereini, 2014 ²
Cr	Procesos en el acero ⁹ , procesos pirometalurgicos ¹ ,fuente industrial ²	Cancerígeno ⁶ Gpo.. Animales, Cr ³ , Cr ⁶ ,	EPA,2007 ⁵ ; Mansha et al., 2012 ³ ; Xin et al., 2012 ⁶ ; Lingling et al., 2013 ¹
Cs	esmaltes, azulejos de cerámica ⁹ ,		Querol et al., 2007b ⁹
Cu	Tráfico vehicular ¹¹ , ,metalurgia de cobre ⁹ , combustión ¹ estática e industrial y corteza terrestre	soluble en agua y fluidos pulmonares ² , abundante en PM _{2,5} ⁶	Heal et al., 2005 ¹¹ Querol et al., 2007 ⁹ ; Xin et al., 2012 ⁶ ;Lingling et al., 2013 ¹ ; Wiseman y Zereini, 2014 ² ;
Fe	Tráfico vehicular ¹¹ ,corteza terrestre ¹⁰	soluble en agua, Fe ² , Fe ³ ,	Heal et al., 2005 ¹¹ ;Senlin et al., 2008. ¹⁰
Hg	Fuentes antropogenicas ⁴ , actividades mineras ⁷	Polvos de carretera ⁴	Minjuan et al., 2012 ⁴ , Alves et al.,2011 ⁷
Ga	Metalurgia de cobre ⁹ ,		Querol et al., 2007b ⁹
K	Quema de biomasa, corteza terrestre ^{1,3,10}	soluble en agua	Senlin et al., 2008 ¹⁰ ; Mansha et al.,2012 ³ ; Lingling et al., 2013 ¹
Mg	Corteza terrestre ^{1,10}		Senlin et al.,2008 ¹⁰ ;Lingling et al., 2013 ¹
Mn	Tráfico vehicular ¹¹ , Procesos en el acero ⁹	soluble en agua, carácter neurotóxico, abundantes en PM _{2,5}	Heal et al., 2005 ¹¹ ; Querol et al., 2007b ⁹ ; Xin et al.,2012 ⁶ ,
Mo	Fuente Industrial,Procesos en el acero ⁹	Metales trazas ² ,	Querol et al., 2007b ⁹ ;Mansha et al., 2012 ³
Na	Corteza terrestre ¹⁰		Senlin et al., 2008. ¹⁰
Ni	Combustión industrial ³ , procesos pirometalurgicos ¹ , Procesos en el acero ⁹	Cancerígeno ⁶ Gpo. Animales ⁵ , alta toxicidad ²	Querol et al., 2007b ⁹ ;EPA, 2007 ⁵ , Mansha et al., 2012 ³ , Xin et al., 2012 ⁶ ;Lingling et al., 2013 ¹ ; Wiseman y Zereini, 2014 ²
P	quema de biomasa ¹		Lingling et al., 2013 ¹
Pb	Tráfico vehicular ¹¹ , combustión ¹ estática y corteza terrestre, esmaltes, azulejos de cerámica ⁹ ,	Soluble en agua y fluidos pulmonares ² , abundantes en PM _{2,5} ,Neurotóxico, toxicos ⁸ , biodisponibles ⁸ ,Probable cancerígeno Animales, Gpo B2 ^{5,6}	Heal et al., 2005 ¹¹ ; Querol et al., 2007b ⁹ EPA, 2007 ⁵ ; Feng et al., 2009 ⁸ ;Xin et al.,2012 ⁶ Lingling et al., 2013 ¹ , Wiseman y Zereini,2014. ²
Pd	Convertidores catalíticos		
Pt	Convertidores catalíticos		
Rh	Convertidores catalíticos		
S	Quema de biomasa ¹		Lingling et al., 2013 ¹
Sb		Solubilidad en fluidos pulmonares ²	Wiseman y Zereini, 2014 ²
Se	Emisiones de tráfico y combustión ¹ , Procesos en el acero ⁹ , esmaltes, azulejos de cerámica ⁹ ,		Querol et al., 2007b ⁹ ;Lingling et al., 2013 ¹
Si	Corteza terrestre ¹		Lingling et al., 2013 ¹
Sn	Procesos en el acero ⁹		Querol et al., 2007b ⁹
Sr	Corteza terrestre ¹⁰		Senlin et al., 2008 ¹⁰
Ti	Corteza terrestre ¹	Fuegos artificiales ⁷	Joly et al., 2010 ⁷ ;Lingling et al.,2013 ¹
V	Emisiones de tráfico y combustión ¹ , soluble en fluidos pulmonares		Lingling et al., 2013 ¹ ; Wiseman, y Zereini 2014 ²
Zn	Tráfico vehicular ¹¹ , combustión estática y corteza terrestre, procesos en el acero ⁸ , metalurgia del zinc, esmaltes, azulejos de cerámica ⁹ ,	soluble en agua, Abundantes en PM _{2,5} ⁶ , biodisponibles toxicos ⁸ ,biodisponibles ⁸	Heal et al., 2005 ¹¹ ; Querol et al., 2007b ⁹ ; Feng et al., 2009 ⁸ ; Xin et al.,2012 ⁶
Zr	Esmaltes, azulejos de cerámica ⁹ ,		Querol et al., 2007b ⁹

La especiación de un metal no sólo afecta a su toxicidad, sino también su volatilización, equilibrios fotólisis, sorción, deposición atmosférica, ácido / base, la polimerización, complejos, las reacciones de transferencia de electrones, de solubilidad y equilibrios precipitación, transformaciones microbianas y difusividad (EPA, 2007).

En la mayoría de los casos, los metales no son objeto de transformación, mientras que en la fase de partículas; su eliminación de la atmósfera está regulada por la velocidad a la que las propias partículas participan en procesos de deposición húmeda y seca. Por ejemplo, metales como As, Be, Cd y Pb generalmente se encuentran en forma de compuestos en el aire con un estado de oxidación predominante única As (III), Be (II), Cd (II), Pb (II). Algunos metales (por ejemplo, los metales de transición Cr, Mn y Ni) presentan la posibilidad de cambiar el estado de oxidación in situ en la partícula, aunque poco se sabe del proceso.

Para los metales que pueden cambiar estados de oxidación, gran parte de la química atmosférica se encuentra en la fase acuosa, como gotas de nubes o las películas de agua sobre las partículas. Las sales metálicas y óxidos que se disuelven en agua, pueden someterse a varias reacciones reversibles, incluyendo hidratación, hidrólisis, polimerización y la reacción con otros aniones, el equilibrio entre estos depende de las condiciones atmosféricas, el equilibrio entre las constantes de solubilidad y las concentraciones de otros productos químicos.

Las transformaciones entre estados de oxidación pueden producirse ya sea al aumentar el estado de oxidación (como oxidante de Cr (III) a Cr (VI) o para reducirla. Estas reacciones de oxidación o de reducción pueden ocurrir a través de la reacción con otras especies, tales como metales disueltos, reducción de las especies de azufre, y compuestos orgánicos

El Hg es una excepción entre los metales más frecuentes; que existe principalmente en la fase de vapor, en la mayoría de las condiciones, pero también puede ocurrir en las partículas y las fases acuosas. El comportamiento de Hg en la atmósfera depende en gran medida del estado de oxidación, en estado elemental, es capaz de ser transportado a largas distancias, incluso a nivel mundial; estado divalentes los depósitos pueden viajar dentro de unos pocos cientos de kilómetros de las fuentes.

2.1.7 Implicaciones a la salud humana

2.1.7.1 Estándares de calidad en materia de PM_{2.5}

La medición continua de partículas se ha establecido como un dispositivo de vigilancia de la contaminación del aire, las primeras mediciones se reportan en la década de 1920 mediante el oscurecimiento de filtros en Londres, a partir de esta fecha se han utilizado diferentes métodos para la medición de partículas por medio de absorción de luz, pero no se tiene en cuenta la parte de la masa del

aerosol, sin embargo en la actualidad se utilizan monitores continuos *in situ* para adquirir datos por hora como el TEOM. Desde la promulgación de los Estándares Nacionales de Calidad del Aire (por sus siglas en ingles NAAQS) a principios de la década de 1970 los monitores continuos miden SO₂, NO₂, CO, y O₃, sin embargo las partículas en suspensión han sido medidos típicamente por filtración, con pesaje en laboratorio o análisis químico. Un análisis reportado en 1979 por la Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en ingles EPA) aprobó la necesidad de medir partículas finas y gruesas con base a la disponibilidad de muestreo dicotómico con un tamaño de separación de 2.5µm; que se recomienda como punto de corte entre partículas finas y gruesas (Wilson et al., 2002) ver Figura 2.

Un número creciente de estudios han investigado los efectos en la salud de PM_{2.5}, los cuales se ha utilizado como un parámetro de control de calidad del aire en cuanto a partículas atmosféricas, incorporado en 1997 por la EPA dentro de las normas de calidad ambientales del aire en EU.

Debido al conocimiento establecido de la dosimetría de partículas dentro de las vías respiratorias y la epidemiología que indica evidencia de efectos adversos de PM_{2.5}, se han establecido valores de referencia estándar basado en la masa general para periodos de exposición ver Tabla 3, sin embargo estos no consideran la composición de las partículas. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha publicado unas guías de la calidad del aire, donde establece un valor de 25 µg/m³ como límite para la concentración promedio de 24 horas, y 10 µg/m³ como límite para la concentración promedio anual. Otros estándares como la EPA, establece para el estándar de 24 horas un valor de 35 µg/m³ y 15 µg/m³ como límite para la concentración promedio anual. Por otro lado, la Comunidad Europea (CE) también ha desarrollado su normatividad para regular la concentración de PM_{2.5} y ha establecido el valor máximo permisible de 20 µg/m³ para la concentración promedio anual. El límite para la concentración promedio de 24 horas en México es casi el doble del establecido por la EPA, ese valor aumenta, si se compara con los límites establecidos por la OMS; colocándose como los más estrictos. La OMS ha declarado “que no hay valores, todavía seguros para la contaminación por PM_{2.5}”.

Tabla 3. Estándares de calidad de aire para PM_{2.5} en diferentes regiones del mundo

Región	Año	Partículas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Condición
		PM _{2.5}		
		Promedio		
		Annual	Diario	
OMS ⁽¹⁾	2008	10	25	
	2014	10	25	Vigente
UE ⁽²⁾	2008	25	-	Vigente
	2015	20	-	
USA California ⁽³⁾	2002	12	35 ⁽⁴⁾	Vigente
US.-Federal ⁽⁴⁾	1997	15	65	
	2006	15	35	
	2012 Primario	12.0	35	Vigente
	2012 Secundario	15.0	35	
	2012 Primario y Secundario	-	35	Vigente
MOE-Japón ⁽⁵⁾	1999	15	35	
Colombia ⁽⁶⁾	2010	25	50	Vigente
EC-Canada ⁽⁷⁾	2015	10	28	Vigente
	2020	8.8	27	
México ⁽⁸⁾	2005	15	65	
	2013	12	45	19 octubre 2014
Sudafrica ⁽⁹⁾	2012	25	65	Vigente
	2016	20	40	
MoEF-India ⁽¹⁰⁾	2009	40	60	Vigente
MEP-China ⁽¹¹⁾	2012	35	75	Vigente
	2016	35	75	

WHO Europe Air Quality Guidelines for Europe ⁽¹⁾. Unión Europea National Ambient Air Quality Standards ⁽²⁾ California Environmental Protection Agency Ambient Air Quality Standards (CAAQS) ⁽³⁾ by the US Environmental Protection Agency ⁽⁴⁾. Ministry of the Environment, Air Pollution Control ⁽⁵⁾ Ministerio de ambient , Vivienda y Desarrollo Territorial ⁽⁶⁾ Environment Canada, Canadian Air Quality Standards (CAAQS)⁽⁷⁾ NOM.025-SSA1-1993 ⁽⁸⁾. Department Environmental affairs Sout Africa Air Quality Information System (SAAQIS) ⁽⁹⁾ Environmental Quality Standards. Ministry of Environment and Forest ⁽¹⁰⁾. Chinese Ministry of Environmental Protection, National Ambient Air Quality Standards⁽¹¹⁾

2.1.7.2 Daños a la salud

El sistema respiratorio constituye la entrada principal a las partículas atmosféricas al organismo, de acuerdo con su capacidad de penetración se clasifican en inhalables, torácicas y respirables. Las primeras entran sólo al tracto respiratorio superior (100-10 μ m), las segundas penetran en la región traqueobronquial (10-1 μ m), podemos destacar las de diámetro de 2.5 μ m, que pueden llegar a la zona de intercambio gaseoso alveolar, la cual no está recubierta con una capa de moco protector y aquí el tiempo de eliminación de partículas depositadas es mucho mayor que en el tracto respiratorio superior, por lo tanto, el potencial de efectos en la salud es mucho mayor (Finlayson - Pitts y Pitts 2000; Nemmar et al., 2013). Las últimas pueden alcanzar la cavidad alveolar provocando mayores afecciones (1 μ m >). Si el tamaño aerodinámico es igual o inferior a 0,1 μ m, las partículas son llamadas partículas ultrafinas (UFP), y una de las principales fuentes de este tipo de partículas primarias es el escape de diésel (DEP). Partículas que por su tamaño geométrico y con al menos una dimensión menor que 0,1 μ m, se conocen como nanopartículas (NP).

Entre los muchos componentes que están presentes en partículas atmosféricas, los componentes biológicos parecen jugar un papel central en los efectos biológicos. Cada vez hay más pruebas de que cuando las partículas atmosféricas se inhalan, el componente biológico es responsable de estimular los macrófagos alveolares y el tejido del epitelio respiratorio para liberar citoquinas proinflamatorias y quimiocinas. Los componentes biológicos también pueden tener efectos sinérgicos con otros componentes de la partículas atmosféricas, tales como las emisiones de diésel y aumentar la producción de IgE y facilitar así la sensibilización alérgica (Nemmar et al., 2013).

2.2 ESTUDIOS RELEVANTES EN LA EVALUACIÓN DE METALES Y NO METALES DE LAS PM_{2.5}

2.2.1 Estudios internacionales y nacionales

La medición continua de partículas se ha establecido como un dispositivo de vigilancia de la contaminación del aire, por lo que muchos grupos de investigadores se han dado a la tarea de evaluar los elementos metálicos de las PM_{2.5}, en la actualidad existen diferentes métodos capaces de medir la concentración total y/o específica de elementos metálicos y no metálicos en su totalidad, los distintos procedimientos difieren en los límites de detección y cuantificación, preparación de la muestra y costos de análisis. Algunos de los más empleados en la actualidad son los equipos acoplados a un espectrómetro de masas, sin embargo existen algunas otras técnicas no destructivas de relativo bajo costo; considerados para realizar análisis semicualitativos.

En la Tabla 4 se muestra un resumen de la determinación de metales en $PM_{2.5}$ realizados en diferentes países. A nivel internacional, las concentraciones, fuentes y distribución de metales en la fracción fina de las partículas ha sido estudiados en diversas regiones, concentrándose mayoritariamente en el continente Asiático (China, Corea, Japon y Taiwan), Comunidad Europea (Grecia) y América del Norte (Estados Unidos), estos dos últimos con pocos estudios; las determinaciones de la fracción metálica y nos metálica realizados por métodos de ICP-MS. Los estudios se ha centrado en los países de Asia oriental, debido a su sus elevadas concentraciones de contaminación y problemas de salud asociados, en general las partículas finas de diferentes áreas urbanas en el mundo presentan composiciones químicas similares, aunque en proporciones considerablemente diferentes

Para el caso de México (ver Tabla 5), en los últimos 17 años, los estudios de $PM_{2.5}$ y PM_{10} se centraron en la Zona metropolitana del Valle de México (ZMVM), enfocándose principalmente en determinar la concentración gravimétrica de las partículas finas y gruesas, además del el análisis elemental de un grupo muy reducido de elementos; por métodos de análisis semicuantitativos, (Chow et al., 2002; Osomio-Vargas et. al., 2003; Aldape et al., 2005; Aldape et al., 2008; Herrera et al., 2012). Con esta información tan limitada se reducen las posibilidades de generar información en las regiones evaluadas, así como las fuentes de emisión existentes.

Además de los estudio realizados en la ZMVM, existen otras regiones del país que han sido tomadas en cuenta para evaluar la calidad del aire, mediante el análisis de algunos elementos en la fracción fina tal es el caso de la zona industrial de Salamanca, Guanajuato además de Toluca en el Estado de México, sin embargo estos resultados no son lo suficientemente robustos para realizar un análisis de fuentes emisoras, debido a la limitación que presenta el método de análisis para sus elementos, además de la cantidad de muestras que se recolectan en las campañas de muestreo de estos estudios.

Tabla 4. Concentración de metales en partículas atmosféricas PM_{2.5} de diferentes países analizadas por ICP-MS

Región	Cairo ⁽¹⁾		Daejeon ⁽²⁾	Fujian ⁽³⁾	Atenas ⁽⁴⁾	Taipei ⁽⁵⁾	Karachi ⁽⁶⁾	Turquia ⁽⁷⁾	Guangzhou ⁽⁸⁾	⁽⁹⁾	Kanazawa ⁽¹⁰⁾
	Egipto Sep.-Oct 2010	Urbano	Korea. 28 Jun.-13 Oct. 2006	China Abr. 2011 primavera	Grecia Feb-Dic 2010	Taiwan May. 2011 Nov. 2011	Pakistán Ene.2006 Ene.-2008	Bursa May. 2007- Abr.2008	China 29 Oct-8 Nov 2006	EU Feb 2000 Dic. 2005	Japón May.-Jun. 2003
Zona	Industrial	Urbano		Urbana y escolar	Escolar		Urbanas residencial	Urbano			Suburbano
Metal	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³ media anual	µg/m ³
Ag							0.02			0.00506	
Al			0.15		0.290	0.1717	40.133		2.081	0.0292	
As			0.00175			0.0032	0.041	0.004	0.02428	0.0017	
Ba			0.00980			0.0051	0.348	0.020		0.0242	0.3797
Be							0.02				
Br				0.0361						0.00314	
Ca			0.203	0.5688	0.431	0.0995				0.0570	0.4282
Cd	0.00045	0.0036	0.00071			0.0004	0.012	0.0013	0.004431		0.0003
Co						0.0003			0.000942	0.00071	0.0004
Cr			0.00552	0.0207		0.0008	0.014	0.0094	0.00769	0.00203	
Cu	0.8000	0.130	0.00649		0.0072	0.0037		0.015	0.05732	0.00398	0.0113
F						0.1470					
Fe			0.189		0.212	0.1990	3.175	0.875	1.457	0.0857	0.1473
Ga						0.0002				0.00163	
K			0.182		0.168	0.1410	26.90			0.07290	
Mg			0.0418		0.084	0.0471	0.414			0.01530	0.0659
Mn			0.00344		0.0034	0.0098	0.038	0.022	0.06249	0.0030	0.0094
Mo						0.0070	412.83		0.002046	0.0031	
Na						0.2172				0.1280	
Ni	0.00900	0.041	0.00133	0.0097	0.0051	0.0051	0.011	0.0077	0.006454	0.0085	
Pb	0.01900	0.910	0.00969	0.1114	0.0055	0.0073	0.529	0.0320	0.201600	0.00489	0.0037
Rb						0.0008				0.00099	
S				3.5200	1.355						
Sb			0.00193			0.0007		0.016		0.0111	
Se			0.00041	0.0256		0.0019	0.125	0.0019		0.00162	
Si			1.285	2.5525	0.667					0.105	
Sn						0.0005				0.01018	
Sr						0.0013		0.0045		0.00149	0.0039
Ti			0.00547		0.023	0.0157				0.00533	
V			0.00036		0.0013	0.0038		0.0035		0.00564	0.0240
Zn			0.0391	0.5294	0.047	0.0143	1.117	0.215	0.5048	0.0140	0.6607
PM _{2.5}	11-71 33±18		5.4-63.3 17.9 ± 10.2	77.0	4-100 20	21.82±7.5	27.4-175.5 83.53	53	83.3 - 190.0 123.2	Anual 14.0 ± 0.22 verano 19 ± 0.34 Invierno 13.9 ± 0.27	_____

⁽¹⁾ Shaltou et al., 2014; ⁽²⁾ Jin-Hong et al., 2013; ⁽³⁾ Lingling et al., 2013; ⁽⁴⁾ Remoundaki et al., 2013; ⁽⁵⁾ Balakrishnaiah et al., 2012; ⁽⁶⁾ Mansha et al., 2012; ⁽⁷⁾ Kendall et al., 2011; ⁽⁸⁾ Feng et al., 2009; ⁽⁹⁾ Bell et al., 2007; ⁽¹⁰⁾ Xilong et al., 2006⁽¹¹⁾

Tabla 5. Concentraciones de metales en partículas atmosféricas en México

Región	Guanajuato ⁽¹⁾	Estado de México ⁽²⁾	Ciudad de México ⁽³⁾	Ciudad de México ⁽⁴⁾	Ciudad de México ⁽⁵⁾	Ciudad de México ⁽⁶⁾
	Salamanca	Toluca		Merced	Gustavo A. Madero y Iztapalapa	Tlalnepantla, Xalostoc, Netzahualcoyotl, la Merced, Pedregal de San Angel, Cerro de la Estrella
Año	Nov. 2006 Nov 2007	Mar. 2006 Abril 2007	2003	Oct. 2003 Mar. 2004 May- Sep. 2004	Mar-May. 2000	Feb.-Mar 1997
Tipo de partícula	PM _{2.5} , PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5}	PM _{2.5}	PM ₁₀ , M _{2.5}	PM ₁₀ , PM _{2.5}
Muestras	140	143				
Lugares de muestreo	1	1		1	2	6
Tipo de zona		Urbana	Urbanas			
Frecuencia de muestreo	24h	24h		24h cada 3 días	24h	24h y 6h 4 muestreos
Rango de masas PM_{2.5} µg/ m³, media	15-97 45				norte 40±4 sur 54±6	38,7
Rango de masas PM₁₀ µg/ m³, media ,desviación estándar					norte 82±9 sur 114±6.	72
Metales	carbono elemental orgánico ,minerales (Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) Cl-NO ₃ -, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr y Pb	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sn	S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, and Pb	K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Ga, Zi, Pb, Sr	Na, K, Al, Si, k, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y y Ba.
Método	XRF	PIXE	PIXE, PESA, STIM	PIXE	PIXE	XRF, Fluorescencia de rayos X, A. Atómica*

⁽¹⁾ Herrera et al., 2012; ⁽²⁾ Aldape et al., 2008 ⁽³⁾ Johnson et al., 2006; ⁽⁴⁾ Aldape et al., 2005; ⁽⁵⁾ Osomio-Vargas et. al., 2003; ⁽⁶⁾ Chow et al., 2002⁽⁷⁾

2.3 MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE NIVELES DE CONCENTRACIÓN Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PM_{2.5}

2.3.1 Metales y no metales

Además de hidrógeno, carbono, oxígeno, y nitrógeno, los siguientes 40 elementos más pesados son comúnmente encontrados en muestras de aire ambiental: sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, azufre, cloro, potasio, calcio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, arsénico, selenio, bromo, rubidio, estroncio, itrio, circonio, molibdeno, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, bario, lantano, oro, mercurio, talio, plomo y uranio. Estos a menudo indican fuentes de contaminación en el aire y varios de ellos se consideran tóxicos (metales de transición, metales solubles en agua, y metales en ciertos estados de oxidación (por ejemplo, Fe (II), Fe (III), Cr (III), Cr (VI), As (III), As (V)). Los métodos de medición para los elementos más pesados incluyen, energía dispersiva Fluorescencia de rayos X (EDXRF); sincrotrón inducida Fluorescencia de rayos X (XRF S -); inducida por los rayos X de protones emisión (PIXE); el análisis de protones dispersión elástica (PESA); la reflexión total de fluorescencia de rayos X (TRXRF); análisis de activación de neutrones instrumentales (INAA); espectrofotometría de absorción atómica (AAS); de plasma acoplado inductivamente con espectroscopía de emisión atómica (ICP- AES); y acoplada inductivamente a plasma con espectrometría de masas (ICP- MS). Estos métodos difieren con respecto a los límites de detección, preparación de la muestra, y el costo. XRF y PIXE son los métodos más comúnmente aplicados, debido que cuantifican más de 40 elementos detectables, son no destructivos y relativamente baratos. TRXRF y S - XRF son técnicas más nuevas con menores límites de detección. La Espectroscopía de Absorción Atómica (por sus siglas en inglés AAS). La Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP -AES) y Espectrometría de Masas Acoplado Inductivamente a Plasma (ICP- MS). PESA proporciona un medio para medir elementos con menor número atómico (Wilson et al., 2002).

El desarrollo y validación de métodos para evaluación de metales en partículas se encuentra en desarrollo, la EPA el 17 de diciembre del 2013 publica una lista de métodos equivalentes y referencia, particularmente designa el método de ICP-MS como un método de referencia federal para determinar plomo en TSP (EPA, 2013).

2.3.2 Equipos muestreadores para PM_{2.5}

2.3.2.1 Equipos de alto y medio volumen

Los equipos muestreadores de alto volumen han sido modificados para llevar a cabo muestreo de partículas menores a 2.5 micrómetros. Estas adaptaciones consistieron en la instalación de un cabezal que fracciona las partículas para permitir únicamente el paso de aquellas con diámetros menores. La separación se tiene que llevar a cabo a una tasa constante de flujo durante todo el muestreo, ya que las variaciones afectan su eficiencia de separación. Es por esto que también es necesario adaptarles un controlador de flujo (INE, 2008).

Las partículas PM₁₀ consisten de partículas PM_{2.5}, en la entrada y por medio de un impactador obtiene partículas PM_{2.5} con un péndulo de aceite empapado con sustrato de retención para eliminar las partículas más grandes de 2.5 μm Da, y un politetrafluoroetileno de 47-mm (PTFE) y filtro con una eficiencia de recolección de partículas mayor de 99,7% (Wilson et al., 2002).

La Figura 2. Se ilustra un equipo Hi Vol de tamaño completo, en el que observamos la entrada de muestras PM₁₀, esta entrada está diseñado para extraer de forma representativa aerosoles ambientales de la corriente de aire, eliminando las partículas con diámetros aerodinámicos mayor que 2.5 μm y enviar las partículas más pequeñas al filtro colector.

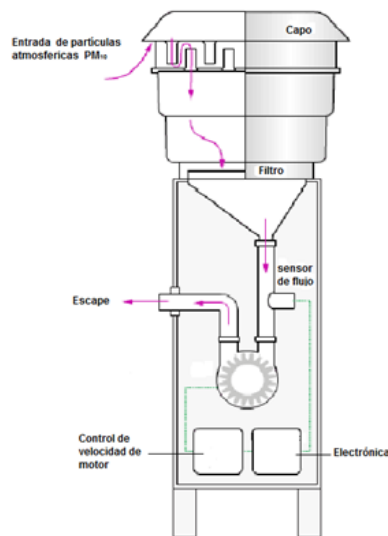


Figura 2. Diagrama esquemático de muestreador de partículas atmosféricas PM_{2.5} de alto volumen

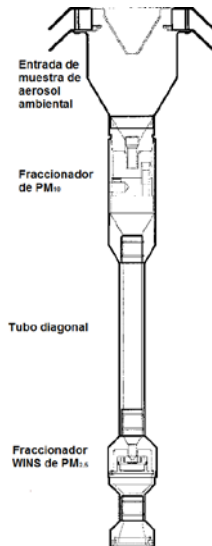


Figura 3. Diagrama esquemático de la porción recolectada de muestras en el muestreador FRM PM_{2.5} (Chow et al., 2002).

En la Figura 4 se observa el diagrama esquemático de un muestreador tipo FRM para PM_{2.5} los cuales están validados por la EPA para la recolección de partículas con diámetros menores a 2.5µm, tomando en consideración esta información en el presente estudio se emplearon ambos métodos para la colección de partículas.

En la Tabla 6 se presentan algunos de los principales métodos de referencia para muestreo de PM_{2.5}, tanto para alto volumen como medio volumen, también se muestran equipos manuales y automatizados, esta lista fue publicada por la EPA en el 2013.

Tabla 6. Principales métodos de referencia para muestreo de PM_{2.5}.

Equipos automáticos volumen medio (16.6 L/min)	Equipos manuales volumen medio(16.6 L/min)	Equipos automáticos alto volumen (1.2 L/min)
<p>Environnement S.A. Model MP101M PM2.5 Monitor Automated Equivalent Method:EQPM-1013-211 “Environnement S.A. Model MP101M PM2.5 Beta Attenuation Monitor, average measurements of PM2.5, configured with the standard EPA PM10 inlet</p>	<p>Andersen Model RAAS2.5-200 PM2.5 Ambient Audit Air Sampler Manual Reference Method: RFPS-0299-128</p>	<p>Grimm Model EDM 180 PM2.5 Monitor Automated Equivalent Method: EQPM-0311-195 “Grimm Technologies, Inc. Model EDM 180 PM2.5 or Tisch Environmental TE-EDM 180 PM2.5 Monitor,”</p>
<p>Met One BAM-1020 Monitor – PM2.5 FEM ConFiguRation, Horiba APDA-371– PM2.5 ConFiguRation, or Ecotech Spirant BAM1100 Automated Equivalent Method: EQPM-0308-170 “Met One Instruments, Inc. BAM-1020 Beta Attenuation Mass Monitor – PM2.5 FEM</p>	<p>BGI Inc. Models PQ200 or PQ200A PM2.5 Ambient Fine Particle Sampler Manual Reference Method: RFPS-0498-116</p>	
<p>Met One BAM-1022 Real Time Beta Attenuation Mass Monitor-Outdoor PM2.5 FEM ConFiguRation Automated Equivalent Method: EQPM-1013-209 “Met One Instruments, Inc. BAM-1022 Beta Attenuation Mass Monitor – Outdoor PM2.5 FEM ConFiguRation,”</p>	<p>BGI Inc. Models PQ200-VSCC™ or PQ200A-VSCC™ PM2.5 Sampler Manual Reference Method: RFPS-0498-116 or Manual Equivalent Method: EQPM-0202-142</p>	
<p>Thermo Scientific TEOM® 1400a Ambient Particulate Monitor with Series 8500C FDMS®; Thermo Scientific TEOM® 1405-F Ambient Particulate Monitor with FDMS® Automated Equivalent Method: EQPM-0609-181 “Thermo Scientific TEOM® 1400a Ambient Particulate Monitor with Series 8500C FDMS® (Filter Dynamics Measurement System) or Thermo Scientific TEOM® 1405-F Ambient Particulate Monitor with FDMS®,”</p>	<p>Graseby Andersen Model RAAS2.5-100 PM2.5 Ambient Air Sampler Manual Reference Method: RFPS-0598-119 operation, for 24-hour continuous sample periods at a flow rate of 16.67 liters/minute</p>	
<p>Thermo Scientific TEOM® 1405-DF Dichotomous Ambient Particulate Monitor with FDMS® Automated Equivalent Method: EQPM-0609-182 “Thermo Scientific TEOM® 1405-DF Dichotomous Ambient Particulate Monitor with FDMS®,” configured for dual filter sampling of fine (PM2.5) and coarse particles using the US EPA PM10 inlet</p>	<p>URG-MASS100 Single PM2.5 FRM Sampler Manual Reference Method: RFPS-0400-135 “URG-MASS100 Single PM2.5 FRM Sampler,” operated with software (firmware) version 4B or 5.0.1, configured for “Single 2.5”</p>	
	<p>Thermo Scientific Partisol® 2000-FRM PM2.5 Air Sampler or Thermo Fisher Scientific Partisol® 2000i PM 2.5 Air Sampler or Rupprecht & Patashnick Partisol®-FRM 2000 PM2.5 Air Sampler Manual Reference Method: RFPS-0498-117 or Manual Equivalent Method: EQPM-0202-143</p>	

US-EPA, 2013

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. AREA DE ESTUDIO

La Gaceta del Gobierno No. 99 del 19 de noviembre de 2009, decreto 13, por el que la H. Legislatura del Estado de México aprobó la declaratoria de Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT). Ubicada en la región centro del país, es parte de la megalópolis que se forma alrededor de la Zona Metropolitana del Valle de México (Ver Figura 4), entre los paralelos 18°59'07'' y 19°34'47'' de latitud norte, la ZMVT se encuentra delimitada por 15 municipios: Almoloya de Juárez, Calimaya, Chapultepec, Lerma, Metepec, Mexicaltzingo, Ocoyoacac, Otzolotepec, San Antonio La Isla, San Mateo Atento, Rayón, Temoaya, Toluca, Xonacatlán y Zinacantepec (INEGI, 2010). Comprenden una superficie de 2,669.6 km², que corresponde al 11.9% del territorio estatal ver Tabla 7.

La altitud promedio de las cabeceras municipales es de 2,610 metros sobre el nivel del mar con un rango que va de 2,560 a 2,740 metros sobre el nivel del mar, consideradas primordiales y determinantes en las modificaciones que sufre la dinámica de los vientos que predominan, está rodeada por grandes sierras y aparatos volcánicos individuales, entre ellos se encuentra: al suroeste, la Sierra Nevado de Toluca; al este, la Sierra de las Cruces y Sierra de Ocoyotepec; al noreste, la Sierra de Monte Alto y al sur, la Sierra Matlazinca, una de las colindancias más próximas al oriente es con la Zona Metropolitana del valle de México. En cuanto al clima están presentes tres tipos de clima: templado húmedo, semifrío subhúmedo y frío (Programa para la mejora de la calidad del aire valle de Toluca 2012-2017).



Figura 4. Ubicación del Estado de México delimitando a la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT)

Tabla 7. Algunos datos geográficos de la ZMVT

Característica	Descripción
Superficie ⁽¹⁾	2669 Km ²
Altitud ⁽²⁾	2660 msnm
Población en 2010 ⁽¹⁾	1.85 millones de habitantes
Flota vehicular en 2009 ⁽²⁾	430 mil vehículos
Índice de motorización ⁽²⁾	233 vehículos por cada mil habitantes
Actividad económica ⁽²⁾	La ZMVT ha presentado una transformación en sus actividades económicas: pasó de ser una economía rural a una industrial y de servicios, y cuenta con importantes parques industriales

INEGI, 2010 ⁽¹⁾ Gobierno del Estado de México ⁽²⁾

Por lo que se refiere a la ZMVT, en el último censo de población 2010, ha alcanzado una tasas anual de crecimiento del 2.2%, se estima que en el año 2020 la población será de 2, 296,877 habitantes, constituye la segunda mayor concentración poblacional de la entidad y a nivel nacional, después de la Zona Metropolitana del Puebla-Tlaxcala ver Tabla 8.

La ZMVT cuenta con un inventario de emisiones que se actualiza periódicamente. En el más reciente, resalta que los vehículos automotores aportan un gran porcentaje de las emisiones de COV, NOx y CO, y que contribuyen significativamente a las emisiones de SO₂ y PM_{2.5}, de manera similar a otras grandes zonas metropolitanas.

En los años ochenta, la ZMVT encabezada por el corredor Toluca-Lerma, inició su consolidación como metrópoli económicamente semidiversificada, desarrollando un amplio sector secundario; para la siguiente década pasó a una segunda etapa, consolidando su sector terciario y alcanzando tasas de crecimiento semejantes en los dos sectores, distinguiéndose de las otras regiones del valle y del país donde no existió ese balance. Este efecto se extendió a los municipios de la periferia aumentando la influencia de la ZMVT (ZMVT, 2012).

Tabla 8 Población total y tasa de crecimiento media anual por zona metropolitanas

Zona metropolitana	Entidad(es) federativa(s)	Año		Periodo	Año	
		2000	2010	2000-2010	2010	2010
		Población		Tasa de Crecimiento media anual (%)	Superficie (Km ²)	DMU* (hab/ha)
ZM del Valle de México	Distrito Federal-Hidalgo-México	18 396 677	20 116 842	0.9	7 866.1	160.1
ZM de Guadalajara	Jalisco	3 699 136	4 434 878	1.8	2 727.5	124.4
ZM de Monterrey	Nuevo León	3 381 005	4 106 054	1.9	6 794.0	109.1
ZM de Puebla-Tlaxcala	Puebla-Tlaxcala	2 269 995	2 728 790	1.8	2 392.4	76.6
ZM de Toluca	México	1 540 452	1 936 126	2.2	2 203.2	64.8
ZM de Tijuana	Baja California	1 352 035	1 751 430	2.5	4 422.7	85
ZM León	Guanajuato	1 269 179	1 609 504	2.3	1,760.10	125.9
ZM de Juárez	Chihuahua	1 218 817	1 332 131	0.9	3 547.5	67.9
ZM de la Laguna	Coahuila de Zaragoza-Durango	1 007 291	1 215 817	1.8	5 078.9	77.1
ZM de Querétaro	Querétaro	816 481	1 097 025	2.9	2 053.4	98.1
ZM de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez	San Luis Potosí	850 828	1 040 443	2.0	1 787.7	105.9

* DMU Densidad Media Urbana.

3.1.1. Características de las localidades de ubicación de las estaciones de monitoreo

Algunas de las características de las localidades en donde se encuentran ubicadas las estaciones de monitoreo se describen en la Tabla 8, tres de estas pertenecen al municipio de Toluca, cabe señalar que el gobierno municipal de Toluca ha solicitado al INEGI una nueva división territorial con base en el artículo 15 del Bando Municipal de Toluca 2014, considerado la conformación de 21 Delegaciones urbanas dentro de las que se encuentra Nueva Oxtotitlan lugar en donde se localizó uno de los equipos. Además considera que se registren como localidades independientes, separadas de la cabecera de Municipal de Toluca a 10 localidades, en las que se encuentra San Cristóbal Huachotitlan, por lo que con esta nueva petición de distribución geográfica el INEGI no cuenta con suficientes datos desagregados de la población para estas delegaciones.

La información más actualizada con la que se cuenta es de los municipios de Toluca y San Mateo Atenco ver Tabla 9, con los que podemos tener una referencia acerca de las actividades que se desarrollan.

Tabla 9. Características de localidades de ZMVT en donde se colocaron los muestreadores de partículas.

Localidades	Municipio	Población	Mujeres	Hombre	Ámbito	Grado de marginación	Actividades
Delegación (28) San Cristóbal Huichotitlan	Toluca	34,580			Urbana		Agricultura, actividad artesanal, talleres textiles, comerciantes de tortillas hechas a mano, vendedores ambulantes.
Delagación (37) San Pedro Totoltepec	Toluca	21,076	10,821	10,255	Urbano	Bajo	Dentro de esta localidad se encuentran ubicados algunos corredores industriales además del aeropuerto internacional de Toluca.
Delegación (19) Nueva Oxtotitlan	Toluca	9,471					
San Mateo Atenco	San Mateo Atenco	67,890	33280	34610		Muy bajo	Actividades secundarias, trabajan corredor industrial Lerma-toluca

INEGI 2010

Tabla 10. Comparación de 2 municipios de la ZMVT donde se muestreo.

	Municipios	
	Toluca	San Mateo Atenco
Actividades primarias		
Superficie sembrada total (Hectáreas), 2010	24,752	445
Actividades secundarias		
Unidades económicas. Manufactura, 2008	3,083	1715
Actividades terciarias		
Automóviles registrados en circulación (Automóviles), 2012	249,744	12,974
Vehículos de motor registrados en circulación (excluye motocicletas), 2012	305,166	16,276
Camiones de pasajeros registrados en circulación, 2012	690	3
Longitud de la red carretera (kilómetros), 2010	255	30
Medio Ambiente		
Superficie de agricultura (Kilómetros cuadrados), 2005	271.4	14.44
Superficie de áreas sin vegetación (Kilómetros cuadrados), 2005	4.97	0
Superficie de áreas urbanas (Kilómetros cuadrados), 2005	63.12	12.03
Mortalidad		
Defunciones generales, 2011	3,592	291
Salud		
Unidades médicas, 2010	101	7

INEGI 2010

3.2. DISEÑO DEL ESTUDIO

Para evaluar el comportamiento de los metales en las partículas finas se ha diseñado un procedimiento que permitirá cumplir con los objetivos propuestos y probar la hipótesis establecida, para ello se llevará a cabo en varias fases. Inicia con una visita a la zona y se eligen los sitios de acuerdo a los objetivos planteados, para este caso la campaña de muestreo se hizo en 4 localidades donde se encuentran ubicadas las estaciones de monitoreo atmosférico de la ZMVT, manejadas por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Valle de Toluca (RAMA-ZMVT), continuando con evaluación de la concentración de partículas $PM_{2.5}$ y recopilación de parámetros meteorológicos además de gases criterio que se miden en cada estación, así como con la determinación de metales ácido solubles de estas partículas, aplicando los métodos de la EPA IO- 3.1 (US-EPA, 1998). En la Figura 5 se describe el diseño de experimentos para este estudio.

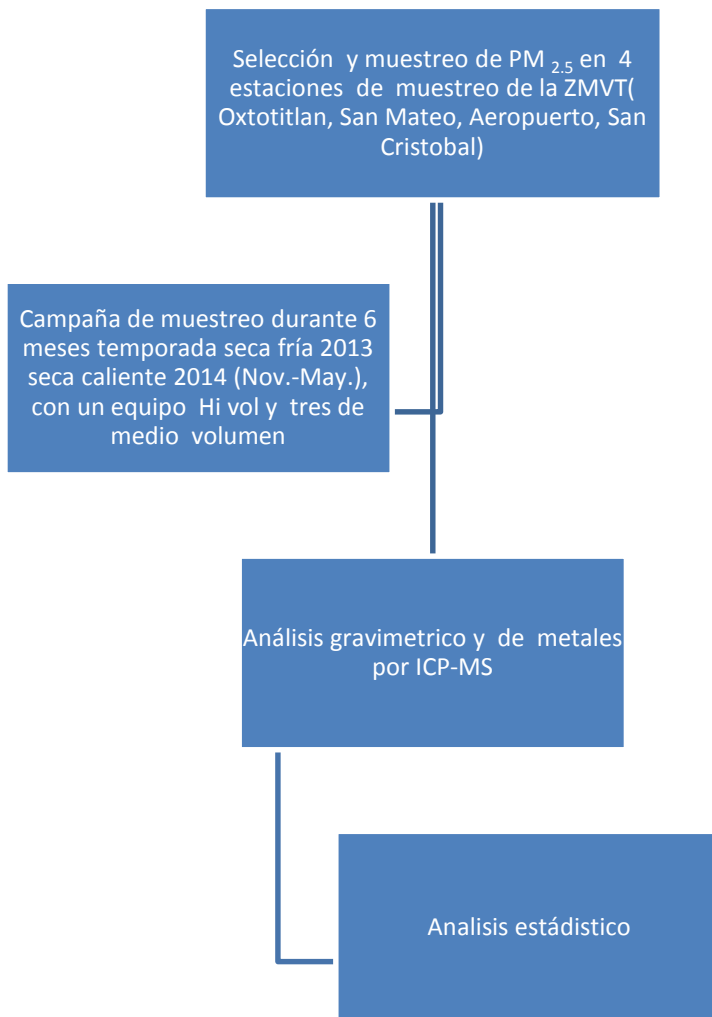


Figura 5 Esquema del diseño experimental de trabajo.

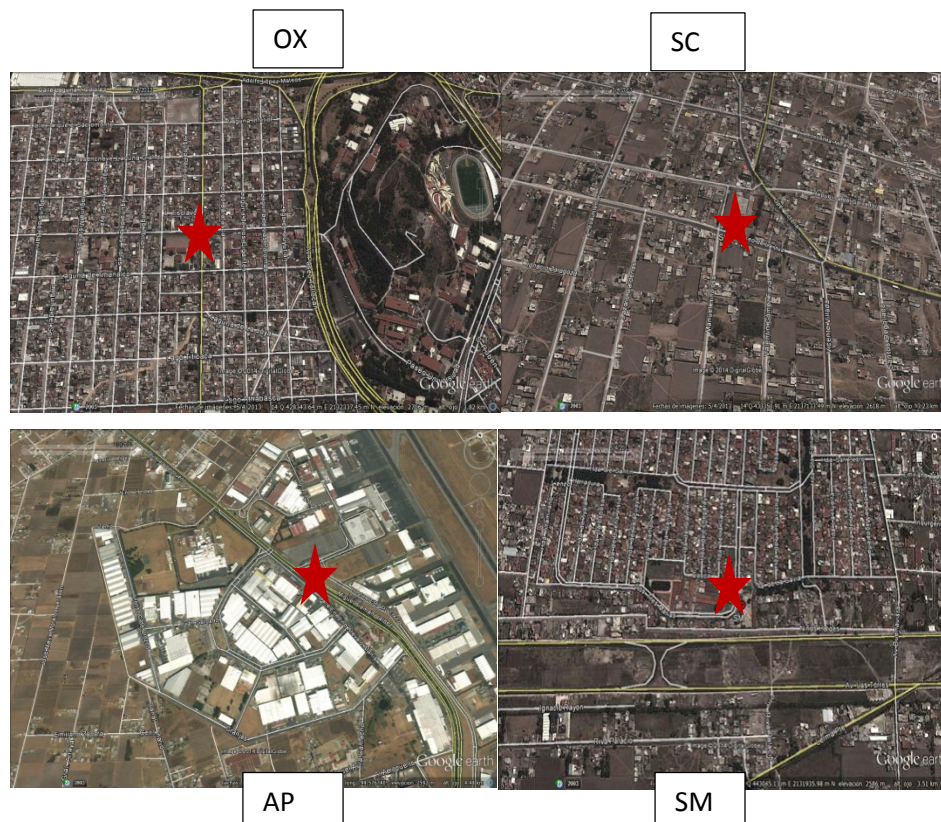


Figura 6. Vista satelital de localización de la estaciones de muestreo correspondiente a Oxtotitlan (OX), San C San Cristóbal Huichotitlan (SC), Aeropuerto (AP), San Mateo Atenco (SM) las cuales se distinguen por una estrella de color rojo

3.2.1. Selección de sitios de monitoreo e Identificación de fuentes de PM_{2.5} y programa de muestreo.

Existen diferentes metodologías de selección de los sitios en donde se deben de instalar las estaciones de medición. El procedimiento que se utilizó para este caso, es el uso de la red manual de monitoreo atmosférico que se encuentran distribuidas en tres zonas de la ZMVT; centro sur y norte. En la Figura 6 se observan las cuatro fotografías de las zonas de muestreo y en la Tabla 11 se presenta un resumen de las características de las estaciones de monitoreo en las que se realizó el muestreo.

3.2.2. Muestreo

Se colectaron un total de 100 muestras de filtros de PM_{2.5} en el periodo de Noviembre 2013 a Mayo del 2014 en cuatro sitios de muestreo de la ZMVT, en filtros de teflón (2µm PTFE 46.2 mm, PP ring supported para 2.5µm, con numeración de P4036351-P4036400. No. Cat. 7592-104 y No. Cat.7593-

204 S/N) y de fibra vidrio (Whatman, Grado G 653 de 8X10 in), empleando 3 equipos muestreadores de medio volumen marca TCR-TECORA, modelo ECHO PM, No. serie E 327010; modelo ECHO PM, No. serie E327011; modelo ECHO PM, No. Serie 327012 y uno equipo muestreador de volumen alto marca ENVIRONMENTAL TISCH, modelo TE-2.5I, No. lote 4668401.

Tabla 11. Características de las estaciones de monitoreo de la ZMVT

Nombre de estaciones	Identificación	Zona de ubicación	Localidad	Coordenadas geográficas		
				Latitud Norte	Latitud Oeste	Altura msnm
Oxtotitlan	OX	Centro	Oxtotitlan	19° 17' 0.40''	99° 41' 0.56''	
San Mateo Atenco	SM	Sur	San Mateo Atenco	19° 16' 49.5''	99° 32' 30.0''	
Aeropuerto	AP	Norte	San Pedro Totoltepec	19° 20' 4.41''	99° 34' 26.3''	2585
San Cristobal Huachotitlan	SC	Norte	San Cristobal Huachotitlan	19° 19' 38.0''	99° 38' 3.44''	2680

La operación de los equipos se realizó en estricto apego a las condiciones de calibración requeridas en la norma, para ello se empleó el Kit de calibración marca ENVIRONMENTAL TISCH, y el calibrador de presión Handheld Digital manometer. Los flujos de operación fueron 16.7 L/min y 1.3 L/min. El volumen de muestreo fue de 23.98 m³ y 1627.20 m³ respectivamente para medio volumen y alto volumen, los muestreos se realizaron simultáneamente, posterior a esto se recolectaban los filtros en cada estación y se realizaron los análisis gravimétrico por el personal de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del Distrito Federal de acuerdo al procedimiento descrito en la norma.

Para la realización del programa de muestreo se tomó en cuenta lo que establece la NOM-035-SEMARNAT-1993, que corresponde a muestreos de 24 ± 1h cada 6 días. Este estudio se llevó a cabo durante 6 meses en el periodo comprendido del 30 de noviembre del 2013 al 17 de mayo del 2014 abarcando parte de la temporada seca-fría y parte de la seca caliente. Simultáneamente, se recopilaron los datos crudos de las condiciones meteorológicas (DV, VV, HR, PA, RS, T) gases criterio (O₃, NO₂, SO₂) y partículas atmosféricas (PM_{2.5}, PM₁₀ método del TEOM) evaluados por la RAMAT, que fueron validados posteriormente, con un mínimo de 70% de los datos por día.

3.3. ANÁLISIS QUÍMICO DE ESPECIES METÁLICAS Y NO METÁLICAS

3.3.1. Preparación de extracto ácido evaluación por ICP-MS

Los filtros de 46.2 mm fueron divididos en 2 secciones (extremando condiciones de limpieza y utilizando tijeras con terminado de teflón marca KINESIO), 3/4 partes del filtro se emplearon para el análisis de ICP/MS, para el caso de los filtros de 8X10in se cortó 1 tiras de 3X10 in, se empleó en la extracción acida. Para contar con información precisa del tamaño de los cortes se realizó un control de pesado con una Balanza RADWAG modelo XA 60/220/ d=0.01/0.1mg, la extracción se realizó de acuerdo al método IO-3.1 en placa caliente (EPA, 1999), utilizando una mezcla de ácidos suprapuros marca Ultrapuric (5.55% HNO₃/ 16.75 % HCl).

El estudio multi-elemental de 62 elementos se efectuó empleando extracción ácida y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS modelo ELAN DRC). La técnica de ICP-MS se prefiere sobre otras tecnicas de análisis debido a su sensibilidad para medir trazas elementales y su capacidad para identificar isótopos; Sin embargo, la calibración requiere típicamente patrones de la matriz de concordancia, que pueden ser difíciles de obtener o fabricar (Márquez, 2013). El método de ICP se ha aplicado al analisis de muestras de filtros ambientales en la determinación de metales en diferentes fracciones (TPS, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, etc.) (Graney et al., 2004; Heal et al., 2005; Lough et al., 2005; Perrone et al., 2005; Xilong et al., 2006; Querol et al., 2007a; Rasmussen, 2007; Wojas y Almquist, 2007; Pérez et al., 2008; Feng et al., 2009; Morishita et al., 2009; Kendall et al., 2011; Morishita et al., 2011; Liacos et al., 2012; Mansha et al., 2012; Huang et al., 2013).

El análisis del contenido de metales y no metales por ICP-MS se realizó en un equipo de marca Perkin Elmer Sciex, Elan DRC-e Axial field technology utilizando las siguientes condiciones: presión de gas argón 60psi, flujo del gas de nebulizador 0.74, calibración de los elementos Mg, In, Ca, CeO, U

Tomando en cuenta que se presentan interferencias poliatómicas para varios elementos en partículas arsénico, plomo y selenio, se emplea la tecnología de celda de colisión y cinética de discriminación de energía que introduce una mezcla de gases H₂/He en el haz de iones y las colisiones resultantes rompen las interacciones de las especies poliatómicas que tiene la misma masa de que un analito diana. Cualquier especie poliatómica que permanezca intacta es acelerada por la discriminación de energía cinética debido a que las moléculas más grandes no viajan tan rápido como el ion elemental a través de la pila de lentes este enfoque reduce en gran medida el impacto de las especies poliatómicas tales como ⁴⁰Ar, ³⁵Cl así como ⁷⁵As.

El procedimiento de aseguramiento de calidad: para el análisis por ICP-MS de todas las determinaciones se realizó analizando las muestras por triplicado, utilizando estándares certificados de los 62 elementos analizados (soluciones estándar de calibración multielemental NIST disueltas en HF y Ac Tartarico), realizando blancos de reactivos, blancos de filtros tanto del laboratorio como de campo, controles positivos que incluyen materiales de referencia estándares SRM 2783 de filtro de partículas de aire de zona urbana y blanco (NIST), además de polvo urbano NIST 1648. También se implementó un control de calidad en el orden de ingreso de las muestras al equipo ICP-MS; estándar Daily (Perkin Elmer NIST), 1) agua desionizada, 2) curva de calibración con 9 puntos (cuatro concentraciones bajas y cinco concentraciones altas), 5) las muestras de filtros PM_{2.5}.

La información de control de calidad del método empleado considero que la evaluación de los filtros nuevos, presentó valores traza de algunos elementos, por lo que se realizó la corrección correspondiente, restando los valores de los elementos encontrados en los filtros blancos a los valores de los filtros muestreados. En las Tablas 12 y 13 se detallan los principales parámetros del control de calidad que dan evidencia de la validación del método empleado para la evaluación de las muestras. Se determinaron límites de detección (LD) y cuantificación (LC) para dos diferentes filtros, el cálculo se hizo de la siguiente forma; la desviación estándar de las concentraciones de los filtros blancos multiplicados por tres y para obtener el LC es la desviación estándar de las concentraciones de los blancos multiplicados por 10. Observando que los límites de detección son menores en los filtros de fibra de vidrio que en los de teflón, en cuanto al porcentaje de recuperación en estos elementos es variado debido a que este método de extracción es bueno para ciertos elementos (Co, Cu, Mn, Sb, Zn) y para otros se necesita otro tipo extracción (Al, Na, K, Pb) (Smichowski et al., 2005).

En la Tabla 14 se observa el porcentaje de recuperación del estándar de polvo urbanos, a pesar de que esta muestra no es colectada mediante filtros ambientales, podemos observar el mismo comportamiento, que presentan los estándares de filtros, la extracción utilizada es buena para ciertos elementos, pero no para todos, por lo que es recomendable utilizar diferentes métodos de extracción así como diferentes reactivos que aumenten los porcentajes de recuperación de los elementos de interés (Smichowski et al., 2005).

Tabla 12. Límites de detección y cuantificación en dos diferentes filtros

Elementos	Filtros de teflón		Filtros de fibra de vidrio	
	LD (µg/filtro)	LC (µg/filtro)	LD (µg/filtro)	LC (µg/filtro)
Cd	0.016	0.055	1.2 E-5	4.1E-5
As	0.55	1.8	0.019	0.0640
Mn	0.010	0.033	0.00129	0.0043
Pb	0.006	0.019	0.00079	0.0026
Ni	0.004	0.014	0.0031	0.0103
Zn	1.2	3.9	4.1377	13.7924
Cr	0.13	0.4	0.0062	0.0208
Al	1.06	3.5	6.6938	22.3126

LD: Límite de detección, LC: Límite de cuantificación

Nota: Todo el material fue lavado con jabón extra neutro y enjuagado con abundante agua corriente. Para el análisis de metales el material de vidrio y/o plástico fue sumergido en una solución de ácido nítrico (Merck grado reactivo) al 10 %, un mínimo de 4 horas y enjuagado con agua des-ionizada.

Tabla 13. Porcentaje de recuperación de acuerdo a estándar de material de referencia

Elemento	NIST 2783 filtro de partículas de aire		
	Valor certificado (ng/ filtro)	Valor observado (ng/filtro)	Recuperación (%)
K	5280±50	3010	57
Al	23210±530	9071	39
Na	1860±100	10026	46
Co	7.7±1.2	8.5	110
Cu	404±42	413	102
Fe	26500±1600	30486	115
Mn	320±12	352	110
Sb	71.8±2.6	66.8	93
Zn	1790±130	1798	100
Pb	317±54	283	75

Tabla 14. Porcentaje de recuperación de acuerdo a estándar de polvo urbano

NIST 1648 Polvo urbano			
	Valor certificado	Valor observado	Recuperación
	[mg/Kg]	[mg/Kg]	%
As	115 ± 10	90.5	78.7
Cd	75 ± 7	53.8	71.7
Cr	403 ± 12	102	25.3
Cu	609 ± 27	663	108.9
Mn	786 ± 17	897	114.2
Ni	82 ± 3	74	90.2
Se	27 ± 1	21.7	80.2
V	127 ± 7	240	189

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El procesamiento estadístico de las observaciones inicio con una primera fase en la que se obtuvo la estadística descriptiva de todas y cada una de las variables para su organización y clasificación. La segunda fase consistió en el análisis comparativo de las variaciones espaciales y temporales de las variables y de las relaciones entre ellas por medio de la aplicación de métodos estadísticos inferenciales como la prueba de Kruskal-Wallis, en tanto que las asociaciones entre variables se evaluó por análisis bivariado calculando los coeficientes de correlación no paramétrica de Spearman y por análisis multivariado combinando por medio de la técnica del componente principal (ACP). Los análisis estadísticos se ejecutaron con los programas Open STATA 13.0 (Stata, College Station, TX) y las diferencias se consideraron significativas solo cuando $p < 0.05$.

4. RESULTADOS

4.1. COMPORTAMIENTO DE LAS CONCENTRACIONES DE $PM_{2.5}$, GASES CRITERIO Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS EN EL ÁREA DE ESTUDIO

4.1.1. Concentraciones de $PM_{2.5}$ durante la campaña de muestreo

Se evaluaron las partículas atmosféricas $PM_{2.5}$ en 3 zonas de la ZMVT en 4 localidades diferentes, que corresponden a estaciones de la red automática de monitoreo atmosférico de Toluca RAMAT.

Las muestras para su discusión se presentarán en dos grandes grupos:

- a) Temporalidad: dividido de acuerdo a las temporadas seca-fría, que abarca los meses de noviembre - febrero y seca-caliente que abarca los meses de marzo-mayo, los muestreos fueron simultáneos en un período continuo de 24 horas.
- b) Lugar de muestreo: se utilizaron cuatro estaciones de monitoreo de la RAMAT, ubicadas en San Mateo Atenco estación (SM), San Pedro Totoltepec estación (AP), San Cristóbal Huachotitlan estación (SC) y Nueva Oxtotitlan estación (OX).

La recolección de partículas se programó cada seis días como lo marca la norma, además se solicitaron a la RAMAT, los datos de gases criterio ozono (O_3), Dióxido de nitrógeno (NO_2), dióxido de azufre (SO_2), partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} , así como los datos meteorológicos de cada estación proporcionados de acuerdo a los meses en los que se llevó a cabo la campaña de muestreo. Estos datos fueron validados, este procedimiento se hizo con la ayuda del programa STATA 13, los datos debían cumplir con el 75% de datos de 24 horas (por lo menos 17 valores en 24 horas), si esta premisa no se cumplía se eliminaba el día.

En cuanto al comportamiento de $PM_{2.5}$ mediadas localmente, en la Figura 19 observamos que las mayores concentraciones de $PM_{2.5}$ se encuentran en las estaciones de San Cristóbal y Aeropuerto; siguiéndole San Mateo Atenco, finalmente las concentraciones más bajas se encuentran en la estación de Oxtotitlan, cabe señalar que las tres primeras estaciones se encuentran por arriba de los límites que marca la NOM-025-SSA1-1993, mientras que Oxtotitlan se mantiene por abajo de los límites, sin embargo, considerando la modificación que se realizó a la norma en este año, posterior al muestreo, nos percatamos que tres de las estaciones se encuentran por arriba de la norma, mientras que Oxtotitlan eleva sus concentraciones por arriba de la norma en el mes de enero, tomando en consideración estos nuevos límites de $PM_{2.5}$ la ZMVM deberán disminuir las concentraciones de sus contaminantes para los próximos años.

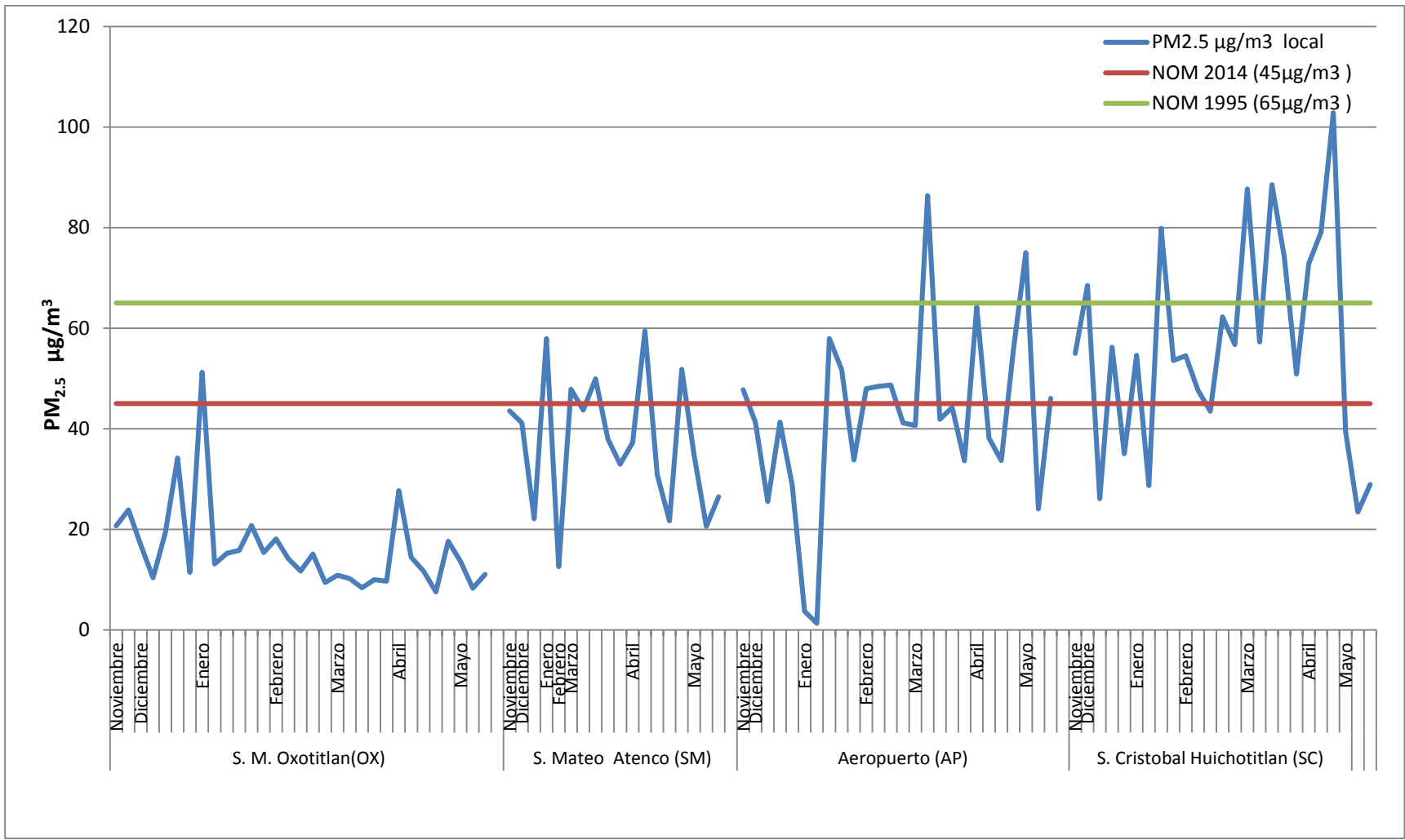


Figura 7. Concentración diaria promedio de PM_{2.5} en las cuatro estaciones de muestreo de la ZMVT, durante el periodo de estudio.

4.1.2. Contaminantes criterio y partículas atmosféricas.

En la Tabla 15 se presentan las estadísticas de los contaminantes criterios. En referencia a las partículas finas, observamos que en promedio las PM_{2.5}-local están 4 µg/m³ por debajo de las PM_{2.5}-RAMAT.

Por otro lado comparando los promedios obtenidos durante la campaña de muestreo, en referencia a las normas (24h), se observan que todos se encuentran por abajo del límite permitido, sin embargo los rangos de PM_{2.5} local, PM_{2.5}-RAMAT y PM₁₀ se encuentran por arriba del valor límite permitido por la norma, ahora bien el ozono para el promedio de 8h, se encuentra seis veces por arriba de lo que marca la norma.

Tabla 15. Contaminantes criterio y partículas atmosféricas, de la ZMVT durante la campaña de muestreo de Noviembre 2013- Mayo 2014.

Contaminante	N	Media 24h(DE)	Rango	Media 8h	Norma 24h ppm µg/m ³	Norma 8h Ppm
Muestreo de RAMAT						
NO ₂	93	0.034(0.010)	0.017-0.066		0.21	
O ₃	95	0.028(0.009)	0.012-0.060	0.513	0.11	≤0.080
SO ₂	93	0.009(0.50)	0.003-0.028		0.11	
PM _{2.5} -ramat	94	41.1(17.2)	21.7-154.3		65	
PM ₁₀	95	87.2(32.1)	33.7-166.5		150	
Muestreo Local						
PM _{2.5} -local	100	37.0(22.2)	1.3-102.8		65	

Estadística descriptiva del promedio de 24h y 8h para datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014). DE: Desviación Estándar.

La variabilidad anterior de gases criterio y partículas atmosféricas se puede explicar cuando se estratifica por lugar de muestreo, donde se observa que la estación de San Mateo presenta elevadas concentraciones de PM_{2.5}-local y PM₁₀ por arriba de la norma, además de que el rango de SO₂ presenta algunos valores por arriba de la norma (NOM), mientras que la estación de San Cristóbal presenta concentraciones por arriba de la norma en sus rangos de PM_{2.5}-RAMAT, PM_{2.5}-local y PM₁₀, la estación de Oxtotitlan también presenta valores por arriba de la norma en su rango para PM_{2.5}-RAMAT, la estación que se encuentra por arriba de sus normas es Aeropuerto. Cabe mencionar que estos datos fueron proporcionados por la RAMAT, así que solo ellos pueden dar las recomendaciones necesarias a este respecto (Ver Tabla 16).

Tabla 16. Contaminantes y partículas atmosféricas, de la ZMVT durante la campaña de muestreo por lugar de muestreo

Contaminante	San. Mateo Atenco			Aeropuerto			Norma ppm $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	N	Media	Rango	N	Media	Rango	
Muestreo de RAMAT							
NO₂	17	0.030	0.017-0.049	26	0.044	0.027-0.066	0.21
O₃	18	0.026	0.012-0.060	26	0.021	0.014-0.030	0.11
SO₂	17	0.007	0.003-0.145	26	0.014	0.004-0.028	0.110
PM_{2.5}-RAMAT	16	45.0	22.0-154.3	26	41.2	28.0-64.5	65
PM₁₀	18	84.0	33.7-165.4	25	86.8	43.1-131.5	150
Muestreo Local							
PM_{2.5}-local	18	37.3	12.6-59.4	26	42.4	1.3-86.3	65
Contaminante	S. Cristóbal Huachotitlan			S.M Oxtotitlan			Norma ppm $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	N	Media	Rango	N	Media	Rango	
Muestreo de RAMAT							
NO₂	20	0.030	0.018-0.043	30	0.028	0.017-0.043	0.21
O₃	21	0.032	0.017-0.044	30	0.032	0.013-0.056	0.11
SO₂	20	0.007	0.004-0.010	30	0.006	0.004-0.010	0.110
PM_{2.5}-RAMAT	21	50.2	30.7-73.2	31	32.7	21.7-90.7	65
PM₁₀	21	120.2	51.2-166.5	31	66.9	35.1-110.6	150
Muestreo Local							
PM_{2.5}-local	25	57.1	23.4-102.8	31	16.0	7.55-51.25	65

Promedios de 24h de datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014) y datos locales

En el Tabla 17 se observan los resultados de contaminantes (gases criterio y partículas atmosféricas) para dos temporadas (seca-fría y seca-caliente), en los meses noviembre-febrero que corresponde a la temporadas seca-fría y los meses marzo-mayo a la seca-caliente; esta distribución de temporadas fue asignada a la ZMVT de acuerdo a la temperatura que ha presentado en los últimos años. En la Tabla observamos que las concentraciones promedio de los contaminantes criterios no tiene un patrón, los valores de NO₂ en la temporada seca-fría son más altos que en la temporada seca-caliente, sin embargo para O₃ las concentraciones son más altas en la temporada seca-caliente y el SO₂ se mantienen constantes para las dos temporadas ninguno de estos gases sobrepasan la norma, para las partículas atmosféricas las concentraciones medias están por debajo de la norma, en temporada seca-fría las concentraciones

promedio para PM_{2.5}-RAMAT y en PM₁₀-RAMAT aumentan, mientras que para las PM_{2.5}-local aumentan en la temporada seca-caliente.

Tabla 17. Contaminantes criterio y partículas atmosféricas, de la ZMVT durante la campaña de muestreo de las temporadas seca-fría y seca-caliente

Contaminante	Temporada seca –fría			Temporada seca-caliente			Normatividad	
	N	Media	Rango	N	media	Rango	Norma ppm µg/m ³	Ppm
Muestreo de RAMAT								
NO₂	47	0.038	0.022-0.066	46	0.030	0.017-0.054	0.21	
O₃	47	0.026	0.012-0.041	48	0.031	0.017-0.065	0.11	≤0.080
SO₂	47	0.009	0.004-0.019	46	0.009	0.003-0.028	0.11	
PM_{2.5}-RAMAT	47	45.5	23.2-154.3	47	36.7	21.7-58.2	65	
PM₁₀-RAMAT	47	91.7	44.0-166.5	48	82.8	33.75-157.5	150	
Muestreo Local								
PM_{2.5}-local	51	34.4	1.3-79.8	49	39.7	7.5-102.8	65	

Promedio de 24h de datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014) y datos locales

En la Tabla 18 observamos las concentraciones promedio y rangos de concentraciones de los contaminantes (gases criterio y partículas atmosféricas) de la temporada seca-fría, desagregados por estaciones de muestreo, los datos no tiene un patrón establecido, para el caso del NO₂ y SO₂ las concentraciones más altas respectivamente se observan en la estación aeropuerto respectivamente 0.047 ppm y 0.012 ppm, para el caso de O₃ la estación que presenta una mayor concentración 0.028 ppm es S.M. Oxtotitlan, en el caso de las PM_{2.5}-RAMAT (62.7µg/m³) PM₁₀-RAMAT (98.2 µg/m³) la estación de S. M. Atenco es la que presenta las mayores concentraciones de las PM_{2.5}-local (51.5 µg/m³).

Al comparar estos datos con lo establecido en la norma de cada uno de los contaminantes, ninguno se encuentra por arriba de la norma, sin embargo al observar los rangos de concentración de PM_{2.5}-RAMAT, PM₁₀-RAMAT PM_{2.5}-local en la estación de S. C. Huachotitlan existen datos por arriba de la norma.

Ahora bien, describiremos los datos que muestran el Tabla 19, se observan las concentraciones promedio y los rangos de los contaminantes (gases criterio y partículas atmosféricas) de la temporada seca-caliente, desagregados por estación de monitoreo, observamos un patrón similar entre las temporadas en cuanto a los gases criterio, ya que las mismas estaciones de monitoreo de la temporada seca-fría con altas concentraciones, se mantienen en la temporada seca caliente, NO₂ (0.039µg/m³) y

SO₂ (0.016 µg/m³) estación aeropuerto y O₃(0.037 µg/m³) estación S.C. Oxtotitlan, sin embargo para el caso de las partículas atmosféricas PM_{2.5}-RAMAT, PM₁₀-RAMAT y PM_{2.5}-local, las concentraciones más altas se presentan en la estación S. C. Huachotitlan (44.8,114.1 y 64.1 µg/m³) respectivamente.

Tabla 18. Concentración diaria promedio de contaminantes criterio y de las PM_{2.5} muestreadas en la ZMVT, parámetros estadísticos de la temporada seca-fría y por lugar de muestreo.

Temporada Seca fría							
Contaminante	San Mateo Atenco			Aeropuerto			Normatividad
	N	Media	Rango	N	Media	Rango	Norma ppm µg/m ³
Muestreo de RAMAT							
NO ₂	5	0.044	0.036 - 0.049	14	0.047	0.035 - 0.066	0.21
O ₃	5	0.018	0.012 - 0.026	14	0.02	0.014 - 0.028	0.11
SO ₂	5	0.009	0.007 - 0.014	14	0.012	0.007 - 0.019	0.110
PM _{2.5} -RAMAT	5	62.7	28.6 - 154.3	14	44.9	31.8 - 64.5	65
PM ₁₀ -RAMAT	5	98.2	57.2 - 165.4	14	90.9	54.3 - 131.5	150
Muestreo local							
PM _{2.5} -local	5	35.4	12.6 - 57.9	14	37.1	1.3 - 57.9	
Contaminante	San Cristóbal Huachotitlan			Oxtotitlan			Normatividad
	N	Media	Rango	N	Media	Rango	Norma ppm, µg/m ³
Muestreo de RAMAT							
NO ₂	10	0.033	0.026 - 0.043	18	0.030	0.022-0.043	0.21
O ₃	10	0.03	0.017- 0.039	18	0.028	0.013-0.041	0.11
SO ₂	10	0.007	0.005 - 0.010	18	0.006	0.004-0.010	0.110
PM _{2.5} -RAMAT	10	51.5	41.9 - 73.2	18	18.7	9.4-51.2	65
PM ₁₀ -RAMAT	10	56.1	79.2 - 166.5	18	70.9	44.0-110.6	150
Muestreo local							
PM _{2.5} -local	10	51.5	26.1 - 79.8	18	18.7	9.4-51.2	65

Concentraciones promedio de datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014) y datos locales.

Tabla 19. Concentración diaria promedio de contaminantes criterio y de las PM_{2.5} muestreadas en la ZMVT, parámetros estadísticos de la temporada seca-caliente y por lugar de muestreo.

Contaminante	Temporada seca-caliente							Normatividad Normas* ppm, µg/m ³
	San Mateo Atenco			Aeropuerto			Norma ppm, µg/m ³	
	N	Media	Rango	N	Media	Rango		
Muestreo de RAMAT								
NO ₂	12	0.024	0.017-0.031	12	0.039	0.027-0.054	0.21	
O ₃	13	0.029	0.019-0.060	12	0.023	0.017-0.030	0.11	
SO ₂	12	0.007	0.003-0.014	12	0.016	0.004-0.028	0.110	
PM _{2.5} -RAMAT	11	37	22.0 - 51.3	12	36.8	28.0-48.6	65	
PM ₁₀ -RAMAT	13	78.5	33.7 -122.4	11	81.5	43.1-117.0	150	
Muestreo local								
PM _{2.5} -local	13	38.1	20.6-59.4	12	48.6	28.0-48.6	65	
Contaminante	San Cristóbal Huachotitlan			Oxtotitlan			Norma ppm, µg/m ³	
	N	Media	Rango	N	Media	Rango		
	Muestreo de RAMAT							
NO ₂	10	0.027	0.018-0.036	12	0.025	0.017-0.035	0.21	
O ₃	11	0.034	0.021-0.044	12	0.037	0.024-0.056	0.11	
SO ₂	10	0.006	0.003-0.009	12	0.005	0.004-0.008	0.110	
PM _{2.5} -RAMAT	11	44.8	30.7-58.2	13	29.3	21.7-49.2	65	
PM ₁₀ -RAMAT	11	114.1	51.2-157.5	13	61.4	35.1-86.2	150	
Muestreo local								
PM ₂₅ -local	11	64.1	23.4-102.8	13	12.4	7.5-27.7	65	

Concentraciones promedio de datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014) y datos locales, *NOM-020-SSA1-1993; NOM-023-SSA1-1993; NOM-022-SSA1-2010.

4.1.3. Parámetros meteorológicos

Al igual que los contaminantes criterio y las partículas atmosféricas los datos de los parámetros meteorológicos fueron proporcionados por la RAMAT, estos fueron validados de la misma forma y solo se tomaron en cuenta los datos correspondientes a la campaña de muestreo de aproximadamente 6 meses, por lo que estos datos nos dan una visión general de las condiciones climáticas del área de estudio, lo que podemos destacar es el promedio de temperatura de 24h, en la campaña de muestreo fue baja (12°C), en comparación con el rango de temperatura, la cual alcanzó un máximo durante el periodo de muestreo (25.7°C).

En cuanto a la humedad relativa los promedios de 24h reportaron un valor por abajo del 50% , sin embargo el rango para 24h muestran un valor máximo casi del 80%, esto debido a que la temporada de lluvias fue atípica para el 2014 y durante el mes de mayo se reportaron lluvias esporádicas y disminuciones de las temperaturas en la región, debido a varios eventos climáticos. La presión atmosférica es un parámetro bastante estable todos estos valores se pueden observar en la Tabla 20.

Tabla 20. Parámetros meteorológicos de la ZMVT durante la campaña de muestreo de Noviembre 2013- Mayo 2014.

Parámetros meteorológicos	Promedios de 24h.			Rangos en el periodo
	N	Media	Rango	Rango
Dirección de Viento (°A)	99	177.0	91.7-243.7	0-359
Humedad relativa (%)	99	49.4	29.6-75.4	7-96
Presión Atmosférica (mmHg)	26	562.5	560.62-565.1	559-567
Temperatura (°C)	97	12.4	7.4-16.8	0.8-25.7
Velocidad de Viento(m/s)	98	177.0	91.7-243.7	0-4.8

Promedios de 24 h de datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014) y datos locales.

En cuanto a los parámetros meteorológicos por estación durante la campaña de muestreo, no se observa una diferencia en cuanto a la temperatura, tres de las cuatro estaciones presentan un valor promedio durante 24h de 12°C, sin embargo la estación de San Mateo aumenta 2°C, la humedad relativa durante 24h en las cuatro estaciones se mantiene alrededor del 50%, ver Tabla 21.

En general los promedios de los parámetros meteorológicos no mostraron variaciones importantes durante el periodo de muestreo, sin embargo sí se observaron ligeras variaciones temporales y espaciales es decir por estación de muestreo o por temporada, ya que los parámetros meteorológicos no son los mismos.

Tabla 21. Parámetros meteorológicos de la ZMVT durante la campaña de muestreo de los lugares de muestreo.

Parámetros meteorológicos	S. Mateo Atenco (n=18)		Aeropuerto (n=26)	
	Media	Rango	Media	Rango
Dirección de Viento (°A)	163.2	132.3-213.6	148.3	91.7-188.0
Humedad Relativa (%)	48.3	32.3-64.0	52.3	31.0-72.2
Presión Atmosférica (mmHg)	-	-	562.6	560.6-565.1
Temperatura (°C)(18)	14.0	10.1-16.9	12.2	8.0-16.0
Velocidad de Viento (m/s)	1.1	0.7-1.7	1.3	1.0-2.1
Parámetros meteorológicos	San Cristóbal Huachotitlan (n=24)		S.M Oxtotitlan (n=31)	
	Media	Rango	Media	Rango
Dirección de Viento (°A)	175.7	139.5-242.8	210.2	155.3-243.8
Humedad Relativa (%)	48.4	32.1-70.4	48.6	29.6-75.4
Presión Atmosférica (mmHg)	-	-	-	-
Temperatura (°C)	12.2	8.6-15.3	12.0	7.4-16.1
Velocidad de Viento (m/s)	1.3	0.6-1.9	1.3	0.9-2.2

Promedios de 24 h de Datos proporcionados por la RAMAT (2013-2014)

Hasta el momento solo se han mencionado dos parámetros meteorológicos temperatura y presión atmosférica, por lo que a continuación se describe el comportamiento de otros parámetros meteorológicos.

Caracterización del viento

Se procesaron los datos de dirección y velocidad del viento reportado en cuatro estaciones meteorológicas las ubicadas en San Mateo (SM), Aeropuerto (AP), San Cristobal (SC) y Oxtotitlan (OX) de la RAMAT, cuya base de datos proporciona información horaria con un radio de cobertura de 2 km y los datos reportados cada hora de las estaciones.

El análisis del comportamiento del viento se realizó partiendo del principio que el viento es el aire en movimiento que se produce en dirección horizontal a lo largo de la superficie terrestre y que el viento superficial es una variable vectorial en las que se hace necesario considerar tanto su magnitud como su dirección y utilizando datos de estadística descriptiva de los parámetros que lo definen (media aritmética, desvío estándar, valor máximo y mínimo), además del trazado de rosas de los vientos empleando un gráfico radial. Reconociendo que en condiciones normales la velocidad del viento no es constante si no que sufre variaciones sobre la superficie, debido a los accidentes geográficos e influencias térmicas de escala que lo modifican en la Figura 8, en esta imagen se puede apreciar que existe orografía importante en la zona donde se encuentran las estaciones de San Mateo y Aeropuerto,

en esta misma Figura se puede observar que las regiones con mayor elevación se identifican en color blanco, esta última consideración apoya la validez del análisis de los perfiles de viento en la región donde se encuentran ubicadas las estaciones.

El análisis micro climatológico realizado tuvo por objetivo conocer las condiciones atmosféricas promedio de la zona, tanto de datos horarios, diarios como mensuales. Los datos registrados en las estaciones seleccionadas permitieron calcular el valor medio mensual horario y mensual de la rapidez y dirección del viento durante la campaña de muestreo. Las diferencias entre las distintas direcciones e intensidades, así como la prevaencia de los vientos superficiales dominantes locales del área de estudio fue referida a la rosa de los vientos, que proporciona el porcentaje de tiempo en el que el viento sopla en diferentes direcciones y con diferentes velocidades.

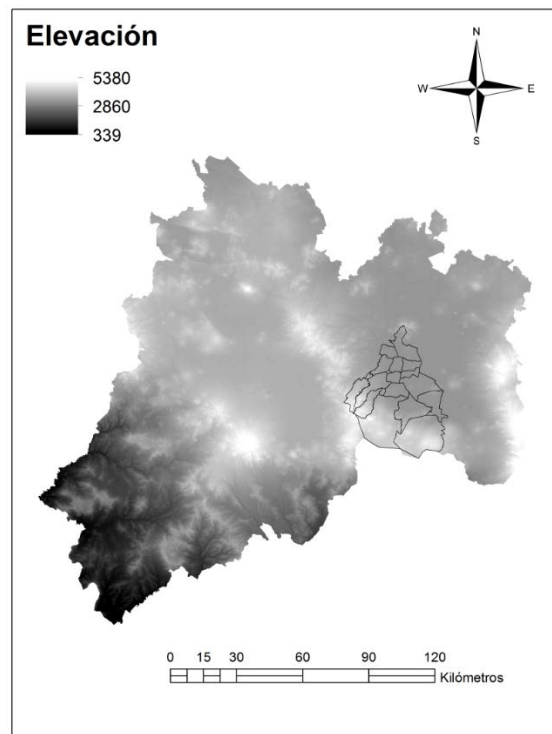


Figura 8 Modelo Continuo de Elevaciones Mexicano para la zona de estudio.

En la Figura 9 se ilustran dos ejemplos de las rosas de velocidad del viento promedio de los datos horarios para el mes de noviembre del año 2013 y mayo del 2014, trazadas para cada una de las estaciones

La velocidad del viento promedio durante el año 2013 muestra las mayores intensidades del viento en el mes de diciembre con dirección predominante hacia las regiones SSE, en la estación Aeropuerto,

Los episodios con mayores velocidades de viento en el 2014 (1.6 m/s) se presentaron en los meses de enero y abril, con dirección predominante hacia el SE y S en las estaciones de aeropuerto y S. Cristobal.

En la Tabla 22 podemos observar el tipo de viento que domina en cada estación durante los meses de la campaña de muestreo; para la estación de Aeropuerto el viento predominante es SE, mientras que para las estaciones de San Cristóbal y San Mateo el viento dominante es SSE, sin embargo en esta última también se puede observar viento SE.

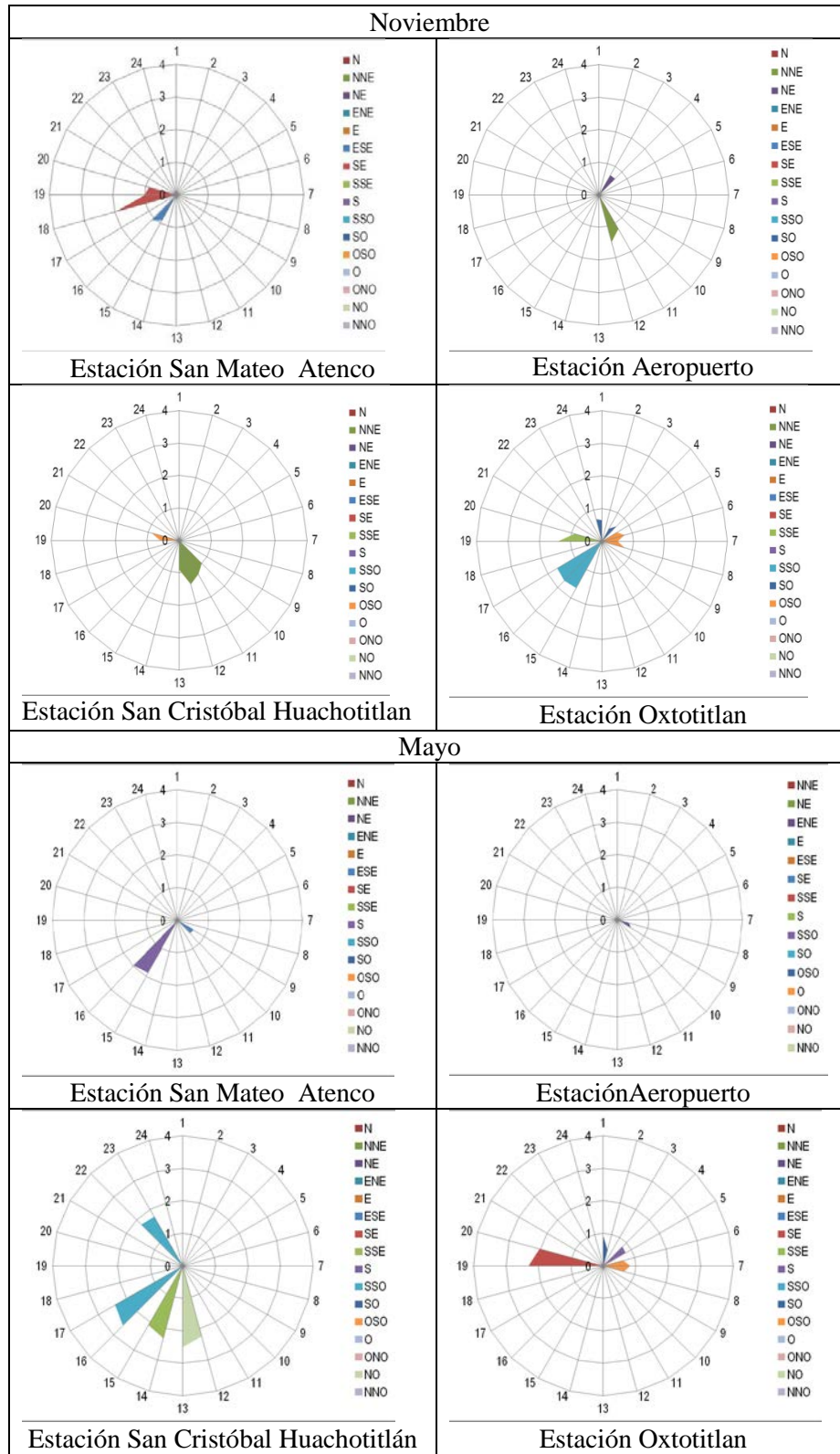
Tabla 22. Características del viento en estaciones meteorológicas cercanas a los puntos de muestreo.

Meses	ESTACIONES							
	Aeropuerto		S.M. Oxtotitlan		S. Mateo Atenco		S. Cristóbal H.	
	Viento dominante	Velocidad Media (m/s)	Viento dominante	Velocidad Media (m/s)	Viento dominante	Velocidad Media (m/s)	Viento dominante	Velocidad Media (m/s)
Noviembre 2013	E	0.9	SSO	1.4	SE	0.7	SSE	0.6
Diciembre 2013	SSE	1.7	S	1.3	SSE	1.0	SSE	1.0
Enero 2014	SE	1.6	SSO	1.3	SE	1.2	SSE	1.0
Febrero 2014	SE	1.3	SSO	1.1	S	0.9	SSE	1.1
Marzo 2014	SE	1.2	SSO	1.4	SE	1.2	SSE	1.0
Abril 2014	SE	1.1	SSO	1.3	SSE	1.1	S	1.6
Mayo 2014	SE	1.3	SO	1.0	SSE	1.0	SSE	1.5

Promedio mensuales

Direcciones de viento: S: Sur, E: Este, SSE:Sur-Sur-Este ,SE:Sur-Este , SSO:Sur-Sur:Oeste

Cabe mencionar que para los valores que se presentan en la Tabla 22 se debieron de validar las bases de datos que amablemente proporciono la RAMAT, esto se hizo con el programa STATA 13, calculando que por lo menos se tuviera 17 datos por día de cada parámetro para ser validados, si este criterio de inclusión no se cumplía, el día se eliminaba se calcularon los promedio de 24h, mínimos y máximos, esta Tabla es un resumen de la información.



Rosas de viento elaboradas con el programa WRPLOT

Figura 9. Rosas de viento indicando la dirección de viento de los meses de inicio y final de la campaña de muestreo de la ZMVT

4.1.4. Niveles de concentración de metales y no metales en las PM_{2.5}

Los elementos que se determinaron en las PM_{2.5} durante la campaña de muestreo de la ZMVT se muestran en los ANEXOS Tabla 25, describiéndose las concentraciones promedio de 58 metales determinados en las PM_{2.5} durante la campaña de muestreo, cabe mencionar que cuatro elementos, no fueron identificados, dentro de los elementos evaluados podemos identificar metales, no metales, metaloides, tierras raras ligeras y tierras raras pesadas.

Las concentraciones promedio de PM_{2.5}- local fueron de 37.0 µg/m³ el rango 1.3-102.8 µg/m³, el valor medio se encuentra por abajo de lo establecido en la norma, sin embargo el rango de estas, excede la norma, esto lo podremos explicar con detalle más adelante.

En la Tabla 24 ANEXO se observan altas concentraciones promedio de algunos elementos como es el caso del potasio (K), silicio (Si) y aluminio (Al), en concentraciones un poco más baja pero considerables se ubicaron el calcio (Ca), hierro (Fe), sodio (Na) y el azufre (S), dentro de los elementos de menor concentración o elementos trazas se encuentran cerio (Ce), cobalto (Co), oro (Au), sin embargo los rangos de concentración de estos elementos es muy amplio, lo que no indica una desviación estándar grande, para darnos una idea de las concentración medias en las que se encuentran los elementos, decidimos realizar graficas de barra (ver Figura 11), para representar los elementos de mayor y menor concentración promedio. Cabe señalar que estas graficas representan las concentraciones promedio de los elementos, sin embargo los rangos tienen valores muy amplios lo que hace que el promedio se eleve. Esta Figura solo representa las concentraciones promedio de los elementos durante la campaña de muestreo más adelante los datos son desagregados de acuerdo a la estación de muestreo y la temporadas climáticas de la ZMVT.

En la Figura 10 se ilustran las concentraciones promedio de algunos metales, en la primer cuadro se representaron los elementos con un mayor concentración promedio > 15 µg/m³ Al, Ca, Fe, K, Na, S, Si (ver Tabla 5), en el mismo orden en la Figura 9 del lado derecho podemos observar las concentraciones de B, Mg, P, V, Zn que oscilan entre 5-15 µg/m³. Ahora bien en la parte de abajo de la Figura 12 del lado izquierdo observamos las concentraciones en el rango 1-5 µg/m³ identificando elementos como el arsénico (As), manganeso (Mn) y plomo (Pb), además de algunos elementos cuyo origen es la corteza Ba, Ti, Cu, en el último cuadro se muestra las concentraciones < 1 µg/m³ en este bloque se encuentran elementos como el cadmio (Cd), cobalto (Co) cromo (Cr) y níquel (Ni). Los elementos restantes tienen concentraciones a nivel traza que dado que su valor se encuentra por debajo de 0.1 µg/m³, este resultado es también evidencia de que los límites de detección y de cuantificación son bastante aceptables para el equipo ICP-MS en el que se analizaron los metales de las PM_{2.5}.

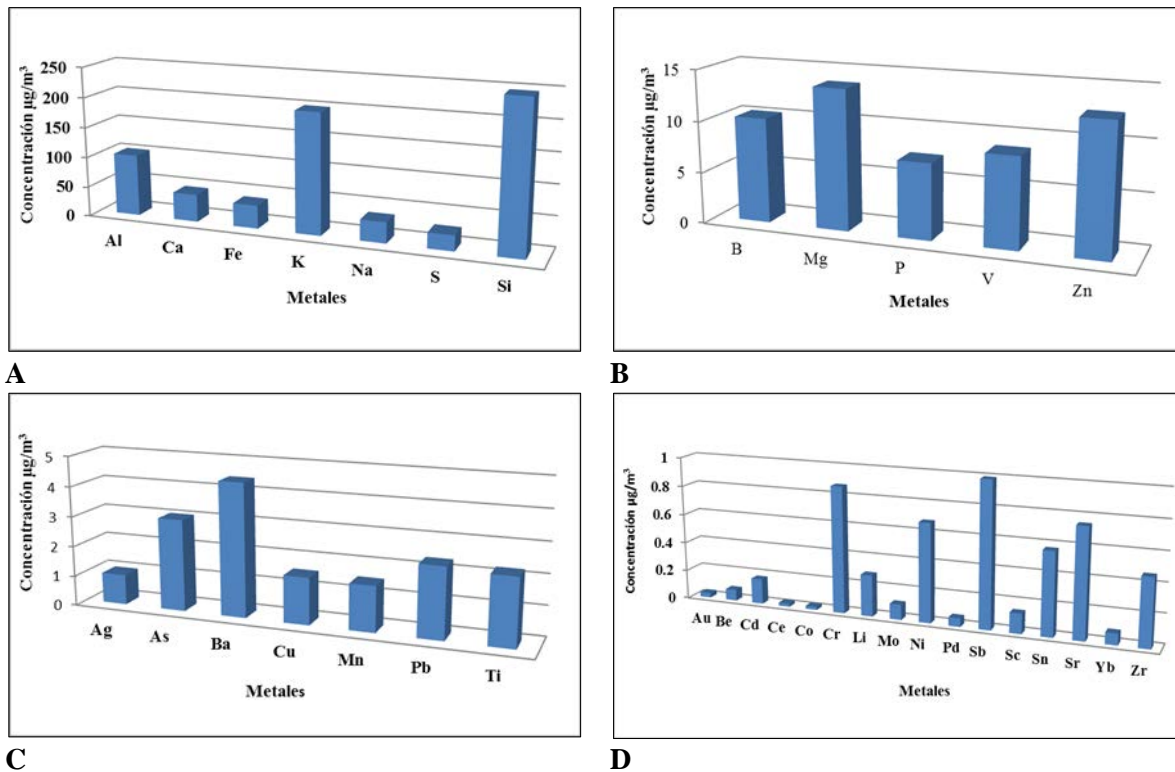


Figura 10. Concentración promedio de elementos en las PM_{2.5} de la ZMVT, durante la campaña de muestreo. Especies con concentraciones A) > 15 µg/m³; B) 5-15 µg/m³; C) 1-5 µg/m³; D) < 1 µg/m³.

En el análisis anterior, los datos se presentaron de acuerdo a las concentraciones de metales obtenidas durante la campaña de muestreo, ahora bien en el Tabla 26 de los ANEXOS, se detallan las concentraciones de metales por estación de muestreo, S.M Oxtotitlan, S.M Atenco, Aeropuerto, S. C. Huachotitlan, las concentraciones promedio de PM_{2.5}- local se encuentran por estación en orden creciente de la siguiente manera 16.0834 µg/m³, 37.3901 µg/m³, 42.4468 µg/m³, 57.1075 µg/m³ respectivamente, es conveniente comentar que ninguno de estos valores excede la norma, sin embargo los rangos de concentración se encuentran por arriba de los que marca la norma para las estaciones de Aeropuerto y S.C. Huachotitlan; en cuanto a la cantidad de muestras recolectadas por estación podemos observar que la estación S. Mateo Atenco se obtuvieron menos muestras que S. C. Huachotitlan, Aeropuerto y S.M Oxtotitlan con 18, 25, 26 y 31 muestras respectivamente, sin embargo en los rangos para PM_{2.5}-local se encuentran por arriba de los que marca la norma, las concentraciones promedio que presentan S.M. Atenco casi es la mitad de los que marca la norma. San M. Oxtotitlan a pesar de que esta estación obtuvo la mayor cantidad de muestras recolectadas, las concentraciones promedio son las más baja de las cuatro estaciones, no obstante las concentraciones de metales en esta estación son muy parecidas a las concentraciones de metales a nivel internacional (ver Tabla 4).

Las concentraciones de metales para las estaciones de S. Mateo Atenco, Aeropuerto y S. C. Huachotitlan se encuentran muy por arriba de lo que reportan diferentes países a nivel internacional ver Tabla 4, esta diferencia de concentraciones entre las estaciones de muestreo se puede atribuir a la zona en la que se encuentran las estaciones de muestreo por ejemplo; cercanas a parques industriales y avenidas principales, dentro de un parque industrial, cercana al aeropuerto y zona de siembra en donde se da la quema de biomasa.

Para visualizar las concentraciones de metales por estación se realizó un gráfico en barras de los promedio de los metales y desagregamos las concentraciones por niveles de concentración en la Figura 11 observamos las concentraciones $> 17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la estación de S.M. Atenco tiene las concentraciones más altas de los siguientes elementos potasio (K) y Silicio (Si), en la estación Aeropuerto también se presenta altas concentraciones de Silicio (Si) al igual que está estación S.M. Atenco, sin embargo la estación de S.C Huachotitlan tiene concentraciones altas de aluminio (Al), calcio (Ca), potasio (K) y silicio (Si), las concentraciones de metales para Oxtotitlan se encuentran muy por debajo de este rango.

Cabe puntualizar que fue necesario realizar un análisis estadístico más preciso para comparar las medias de estos valores, ya que por el amplio rango de valores que se maneja de elemento las concentraciones están muy dispersas.

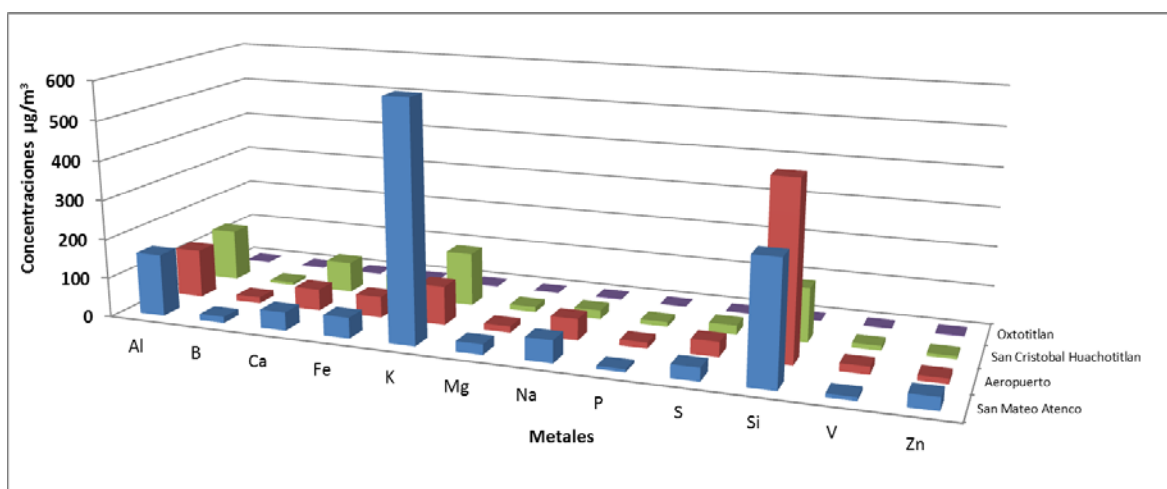


Figura 11. Concentración promedio de todo el periodo de estudio para elementos asociados a las $\text{PM}_{2.5}$ con valores $>17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ expresadas por estación de monitoreo de la ZMVT.

En la Figura 12 se muestran las concentraciones promedio de los elementos entre $1-17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo más sobresaliente de esta gráfica son las concentraciones de bario (Ba) en la estación Oxtotitlan, ya que no se tiene reportado la fuente de este elemento, en cuanto a la estación de S.M. Atenco continúa presentando concentraciones altas de ciertos elementos con respecto a las otras estaciones,

sobresaliendo arsenico (As), cromo (Cr), plomo (Pb), presentes en concentraciones considerables para las estaciones de Aeropuerto y S.C. Huachotitlan, sin embargo para está ultima tambien se encuecuentran elemetos como el titanio (Ti), cobre (Cu), y algunos otros como el paladio (Pd), antimonio (Sb),estaño (Sn),estroncio(Sr).

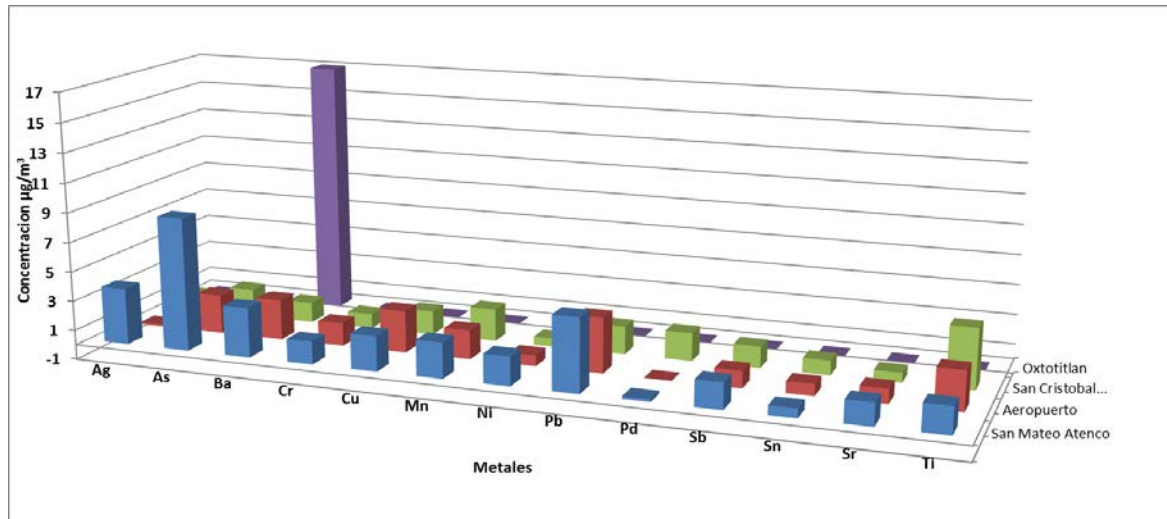


Figura 12. Concentración promedio de todo el periodo de estudio para elementos asociados a las PM_{2.5} con valores entre 1 – 17 µg/m³ expresadas por estación de monitoreo de la ZMVT.

En la Figura 13 se muestran las concentraciones promedio de metales < 1µg/m³ los elementos más sobresalientes en las estaciones S.M. Atenco, Aeropuerto, S.C. Huachotitlan son: zirconio (Zr), litio (Li), cadmio (Cd), molibdeno (Mo) y escandio (Sc) los elementos restantes estan en concentraciones promedio < 0.1 µg/m³.

Ahora bien en la Tabla 27 de ANEXOS se presentan las concentraciones promedio de elementos en dos temporadas, (seca-fría y seca-caliente) la campaña de muestreo se hizo durante seis meses, que abarcan estas temporadas.

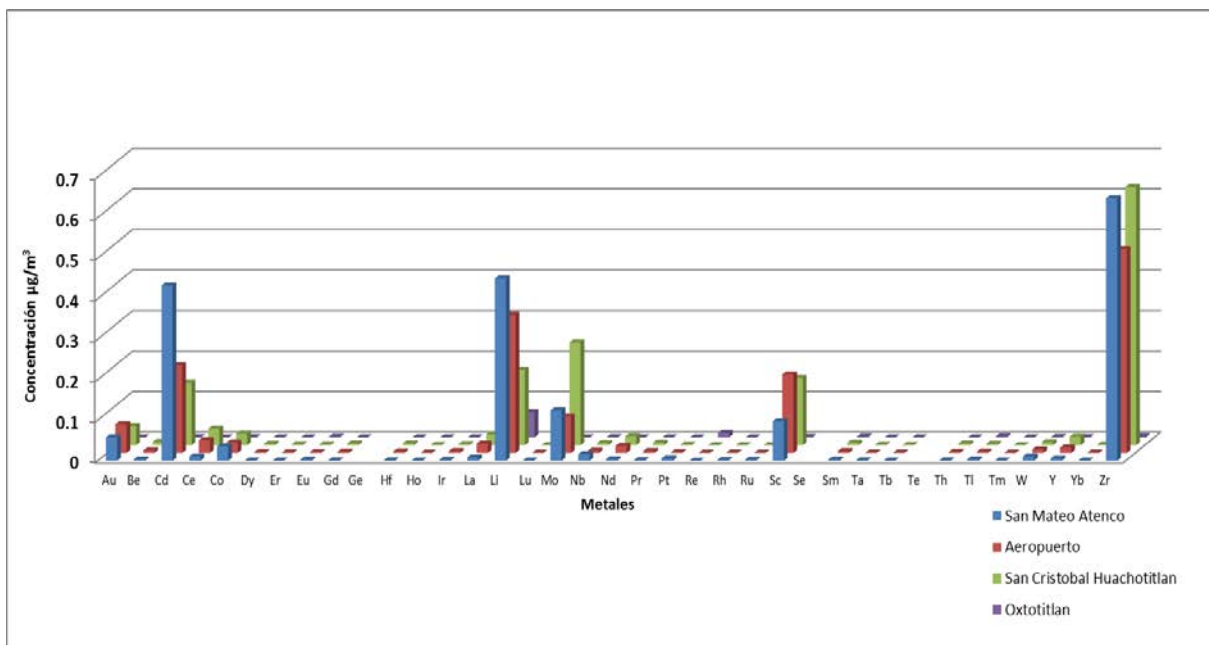


Figura13. Concentración promedio de todo el periodo de estudio para elementos asociados a las PM_{2.5} con valores < 1µg/m³ expresadas por estación de monitoreo de la ZMVT.

Durante la temporada seca-fría se obtuvieron 51 muestras, para la temporada seca-caliente 49 muestras, las concentraciones promedio de PM_{2.5}-local, entre las dos temporadas muestran una diferencia entre los promedios de 5µg/m³, siendo la temporada seca-fría la que presenta menores concentraciones (34.4 µg/m³) a diferencia de la temporada seca-caliente (39.7 µg/m³), las dos concentraciones se encuentran por abajo de lo que establece la norma, sin embargo los rangos de concentración de las dos temporadas exceden la norma, lo que significa que algunos días de las dos temporadas excedieron la norma, las concentraciones más altas se alcanzaron en la temporada seca-caliente (102.8 µg/m³), con 37 µg/m³ por arriba de lo que marca la norma, mientras que en la temporadas seca-fría la concentración fue menor (79.8 µg/m³), solo 14 µg/m³ por arriba de lo que marca la norma. En la misma Tabla también se muestran las concentraciones promedio de los elementos analizados, estas concentraciones difieren entre las temporadas, mientras que las concentraciones en la temporada seca-fría están en valores de 1-800 µg/m³. las concentraciones de los elementos en la temporada seca-caliente disminuyen significativamente. En las Figuras 14 se muestran las concentraciones de aluminio (Al), boro (B), bario (Ba), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), sodio (Na), fósforo (P), azufre (S), vanadio (V) y zinc (Zn), estos elementos se presentan en altas concentraciones tanto para la temporada seca-fría como seca-caliente distinguiéndose de los otros elementos, solo que en diferentes escalas, la mayoría de estos elementos provienen de la corteza terrestre (Al, Ba, Ca, Mg, Na), algunos otros son indicadores de quema de biomasa (K, P, S), sin embargo se observan algunos otros elementos que provienen de otras fuentes como tráfico vehicular Fe, V, combustión estática, procesos en el acero,

metalurgia del zinc, esmaltes, azulejos de cerámica (Zn), todavía no tenemos identificada la fuente de B.

Al comparar las concentraciones de la temporada seca-caliente con lo reportado a nivel internacional (ver Tabla 4) coincidimos con algunos reportes en cuanto a los niveles de Si y Al.

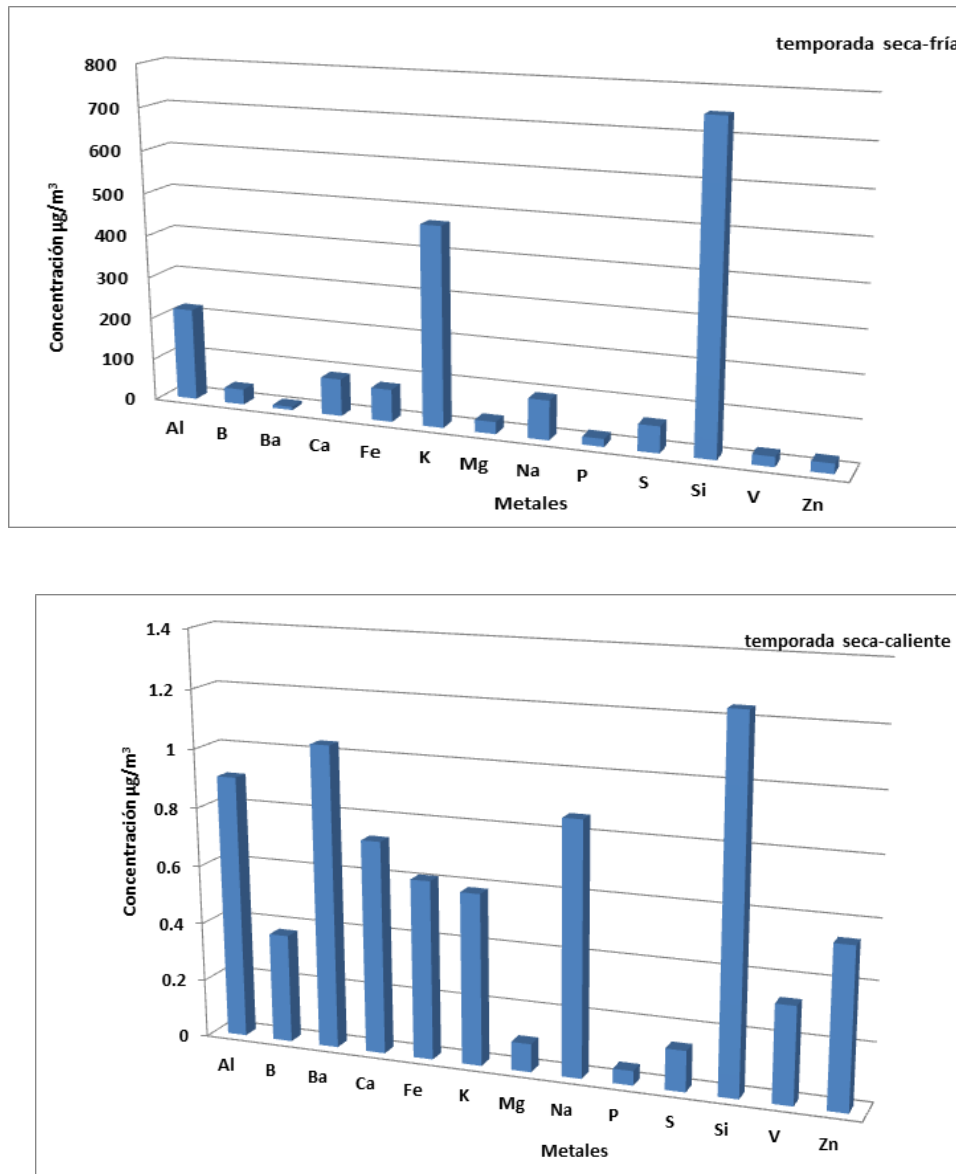


Figura 14. Concentración promedio por temporada seca-fría y seca caliente para elementos mayoritarios asociados a las $\text{PM}_{2.5}$.

Ahora bien para tener una idea más clara de la temporalidad de los elementos, decidimos realizar graficas de barra que no solamente nos presentara las temporadas también, los lugares de muestreo en las Figuras 15, 16 y 17 se muestran estas temporalidades, observando que las concentraciones de elementos son altas en la temporada seca-fría en comparación con la temporada seca-caliente en la cual disminuyen considerablemente los elementos determinados. En la Figura 15 podemos observar algunos de los elementos con concentraciones $> 100\mu\text{g}/\text{m}^3$; aluminio (Al), fierro (Fe), sodio (Na) y silicio (Si), también observamos que las mayores concentraciones se encuentran en la estación San M. Atenco, mientras que la estación de Oxtotitlan es la que presenta menores concentraciones.

En la Figura 16 se observa el mismo patrón aunque en concentraciones menores, ya que estas son $< 100\mu\text{g}/\text{m}^3$, la estación que presenta las mayores concentraciones de elementos es San M. Atenco, a pesar de que esta es una zona totalmente urbana y no presenta alguna fuente de emisión de elementos, a pesar de que la estación Oxtotitlan presenta nuevamente las menores concentraciones observamos un elemento muy particular que se presenta durante las dos temporadas; bario (Ba).

En la Figura 17, las concentraciones son $< 10\mu\text{g}/\text{m}^3$, se sigue presentado el mismo patrón que las Figuras anteriores, en esta Figura podemos destacar algunos elementos mayoritarios como es el caso del cadmio (Cd), talio (Tl), cabe mencionar que para relacionar estos resultados en donde se observa que la estación con mayor cantidad de elementos es San M. Atenco, tendrían que evaluarse con mayor detenimiento algunos parámetros meteorológicos para determinar si la dirección y la velocidad del viento tiene alguna influencia para elevar las concentraciones de elementos en este lugar de muestreo.

Al comparar estadísticamente las diferentes poblaciones de metales asociadas en las $\text{PM}_{2.5}$ muestreadas en la ZMVT, se confirmó mediante la prueba de Kruskal - Wallis la diferencia significativa tanto espacial y temporal.

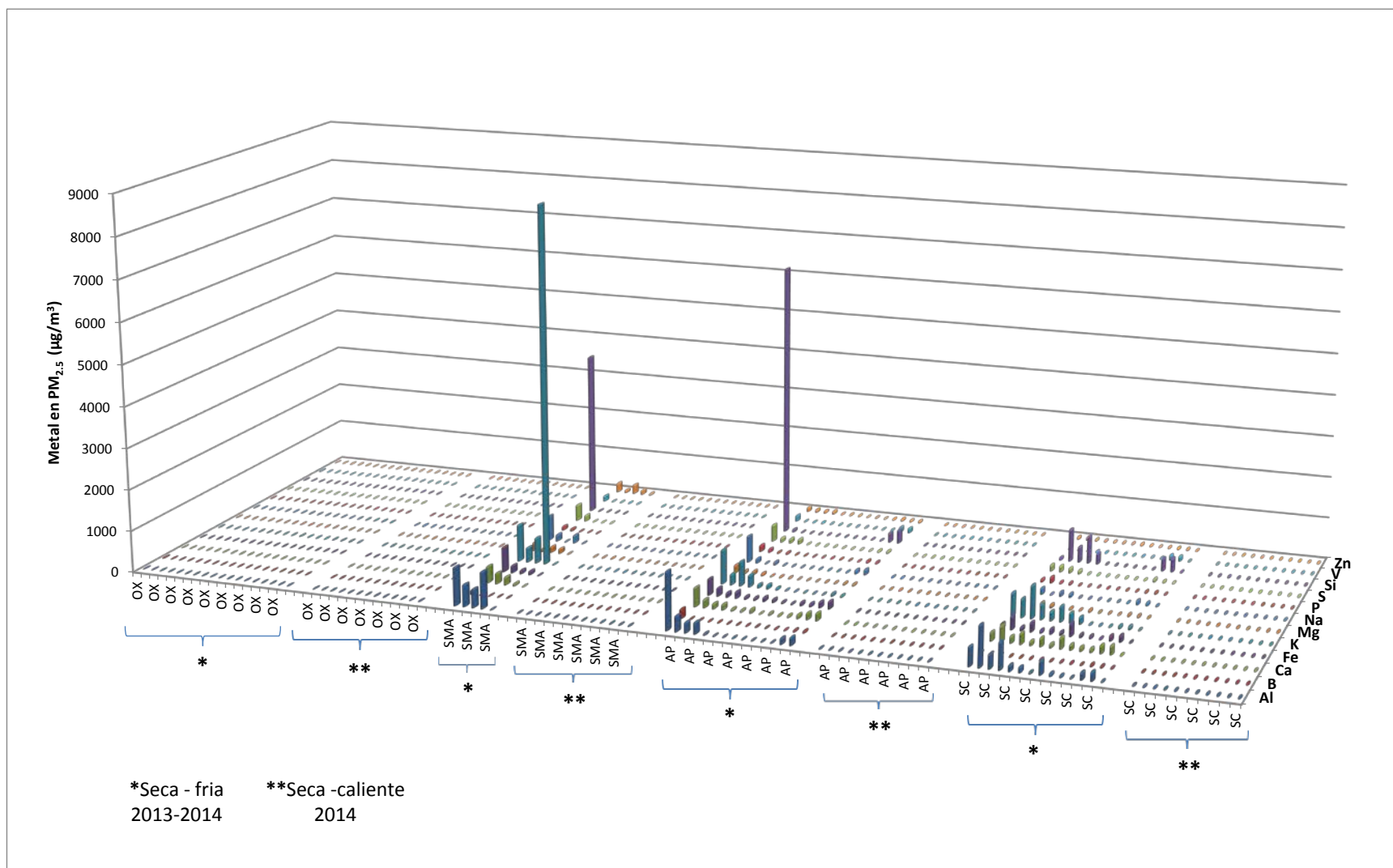


Figura 15. Concentración promedio diaria para elementos asociados a las PM_{2.5} a niveles >100 µg/m³ durante las dos temporadas de muestreo por estación de monitoreo de la ZMVT.

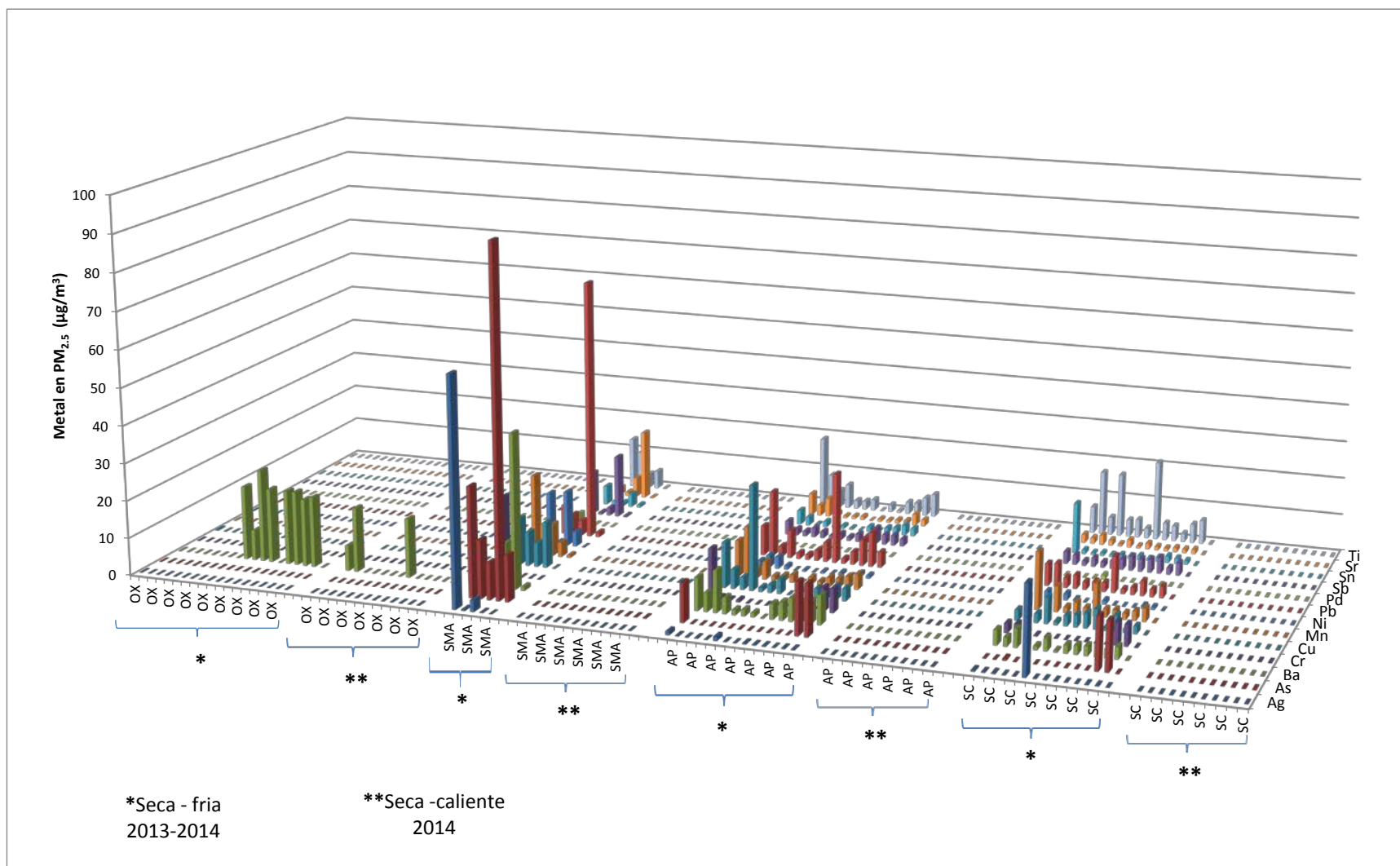


Figura 16. Concentración promedio diaria para elementos asociados a las PM_{2.5} a niveles > 10 µg/m³ durante las dos temporadas de muestreo por estación de monitoreo de la ZMVT.

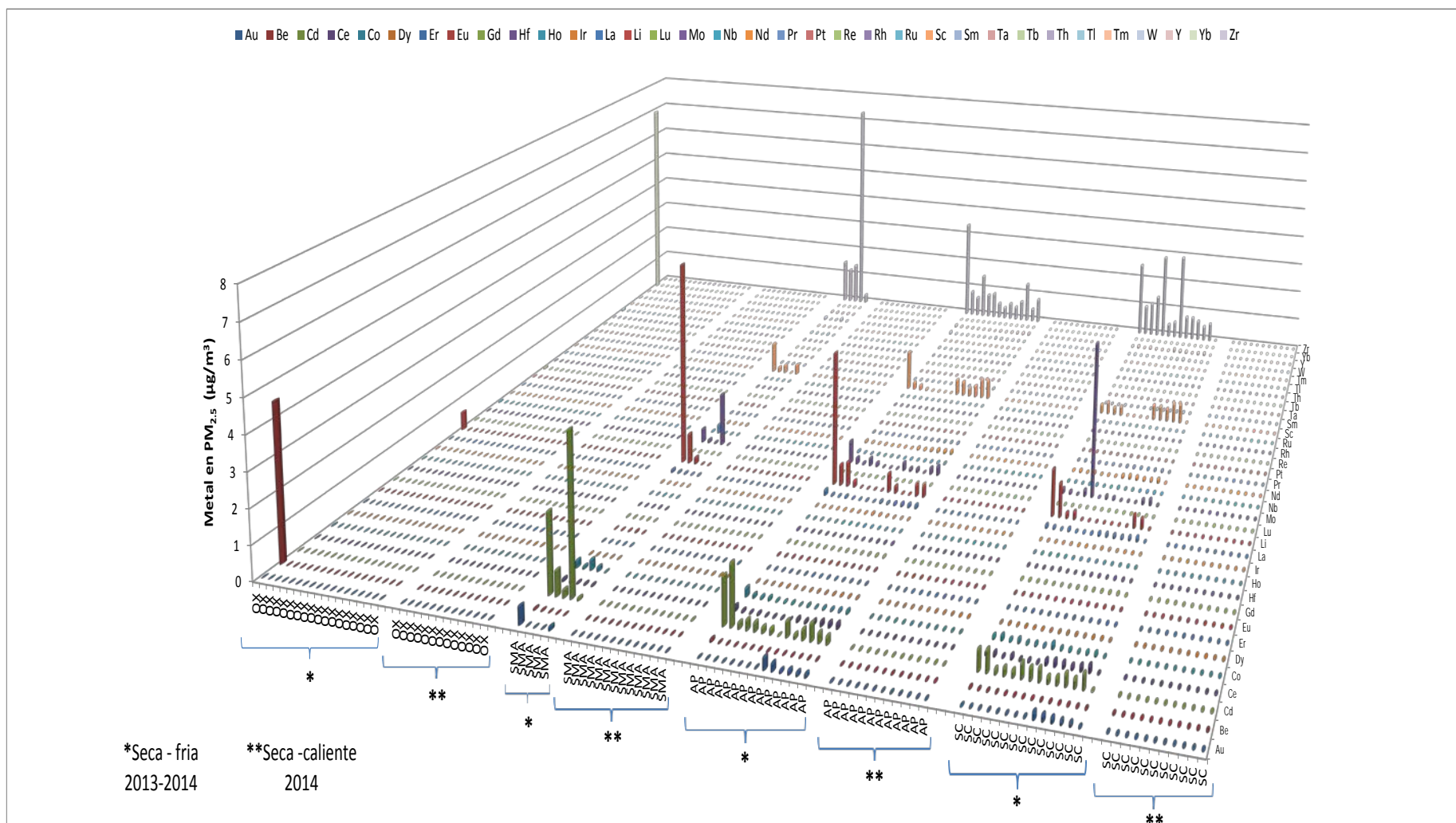


Figura 17. Concentración promedio diaria para elementos asociados a las $\text{PM}_{2.5}$ a niveles $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante las dos temporadas de muestreo por estación de monitoreo de la ZMVT.

4.2. METALES CON POTENCIAL TOXICO PARA LA SALUD HUMANA

En la Figura 18 se muestran las gráficas de caja donde se observan los diferentes cuartiles (25, 50, 75) de las concentraciones en microgramos por metro cubico de los elemento de: (As),cadmio (Cd), cobalto(Co),cromo(Cr), manganeso(Mn), níquel(Ni), plomo(Pb) y vanadio (V). En la primera grafica se presentan las concentraciones de los elementos durante la campaña muestreo, en este gráfico observamos que el V, As y Pb presentan concentraciones por arriba de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$: con concentraciones promedio y rango $8.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, (0.0011274 - $116.5533 \mu\text{g}/\text{m}^3$) $3.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.000004 - $92.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0003740 - $69.8949 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente, estos presentan una alta dispersión, sin embargo para el caso del Cr, Mn y Ni las concentraciones se encuentran entre 21 - $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, las concentraciones promedio y rango $0.870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0002313 - $21.158 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $1.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0001085 - $21.4496 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $0.678 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.00000360 - $14.7735 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente, no se observa un dispersión alta, los elementos de más bajas concentraciones son Cd y Co con concentraciones y rangos, $0.1729 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0000018 - $4.5255 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $0.0212 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0000010 - $0.2770 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente.

Ahora bien en la segunda gráfica observamos los resultados desagregados por estación de monitoreo, la estación de S. M Atenco es la que presenta concentraciones elevadas de V por arriba de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ teniendo una media y rango de $8.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.27069 - $116.5533 \mu\text{g}/\text{m}^3$), As y Pb, presentan concentraciones por arriba de los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ concentraciones medias y promedios $8.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0463110 - $92.87476 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $4.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007396 - $69.8948 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente para la estación de Aeropuerto y las concentraciones más altas por arriba de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ es el V con concentración media y rangos de $19.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.3387 - $115.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para la estación de S. C. Huachotitlan nuevamente el V es el que presenta altas concentraciones por arriba de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con una media $11.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.2569 - $88.7776 \mu\text{g}/\text{m}^3$) la estación de monitoreo que presenta las menores concentraciones es S.M Oxtotitlan.

En la última grafica podemos observar las concentraciones en dos temporadas; la diferencia entre ellas es evidente, ya que la temporada seca-fría es la que tiene mayores concentraciones de metales, así por ejemplo el V se encuentra por arriba de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una media y rango de $23.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0011274 - $116.5533 \mu\text{g}/\text{m}^3$), As y Pb por arriba de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con una media y rango de $8.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0011532 - $92.8748 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y $4.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0007536 - $69.8949 \mu\text{g}/\text{m}^3$), respectivamente: En tanto que el Mn, Cr y Ni presentan concentraciones por debajo de los $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con concentraciones promedio $2.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0006655 - $21.4496 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $2.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0039118 - $21.1581 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y 1.42 (0.0001396 - $14.7735 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectivamente.



Figura 18. Grafica de caja de metales, durante la campaña de muestreo, en las cuatro estaciones de monitoreo y en las temporadas seca-fría y seca-caliente.

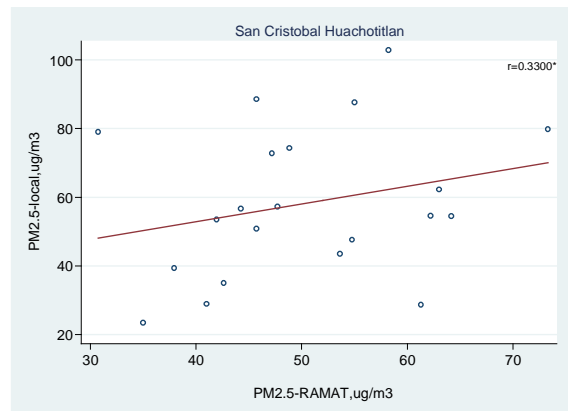
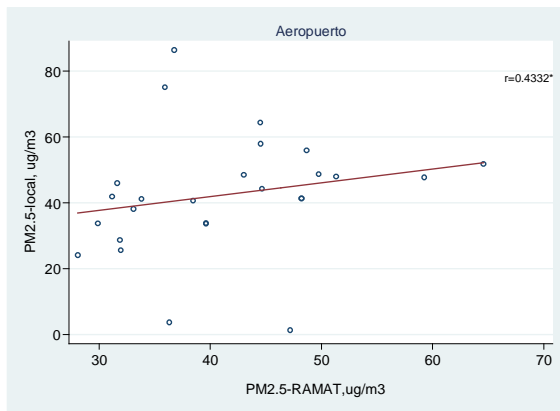
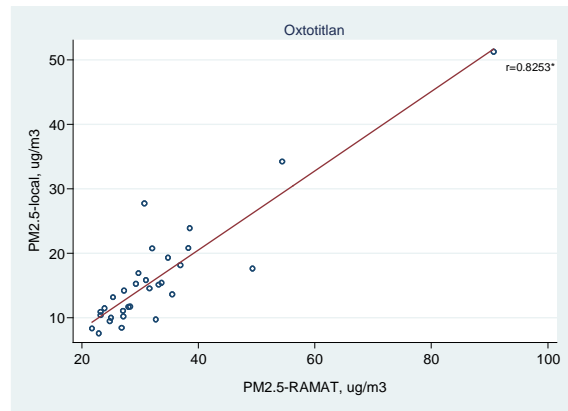
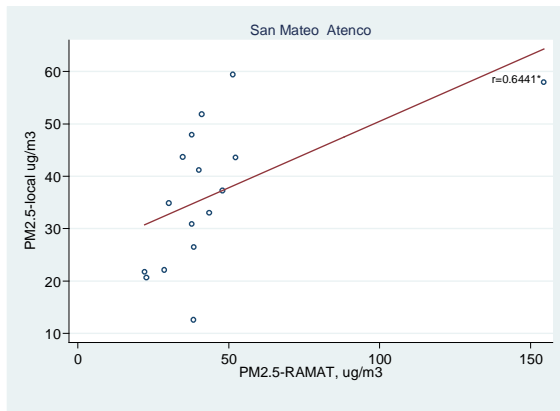
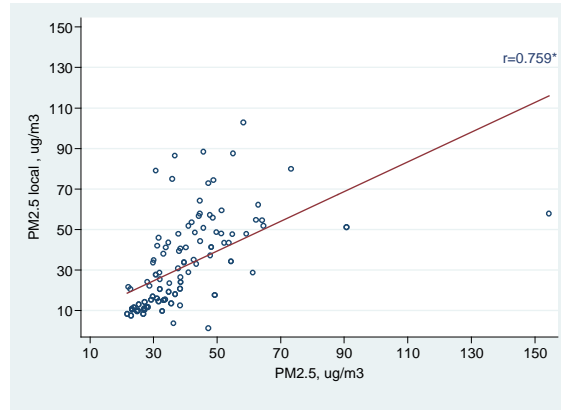
4.3. CORRELACIÓN ESTADÍSTICA ENTRE PARÁMETROS EVALUADOS

4.3.1. Correlación entre $PM_{2.5}$ –local & contaminantes criterio y partículas atmosféricas medidas por la RAMAT

Mediante el programa STATA 13, se realizó el análisis estadístico de los datos; se aplicó una prueba paramétrica para conocer la normalidad de los datos (Shapiro-Wilk) que dio evidencia de que ninguno de los datos de contaminantes (gases criterio y partículas) presentaron normalidad. Por lo que se decidió aplicara métodos estadísticos no paramétricos, así se determinaron las correlaciones entre las $PM_{2.5}$ medidas localmente y los datos de los contaminantes proporcionados por la RAMAT; aplicando la prueba de Spearman para evaluar el grado de asociación entre las $PM_{2.5}$ local *versus* contaminantes criterio y partículas atmosféricas.

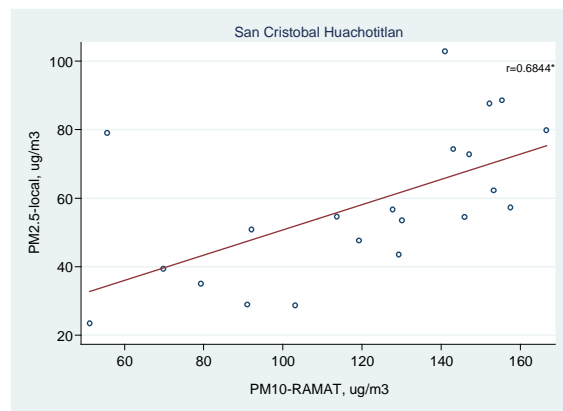
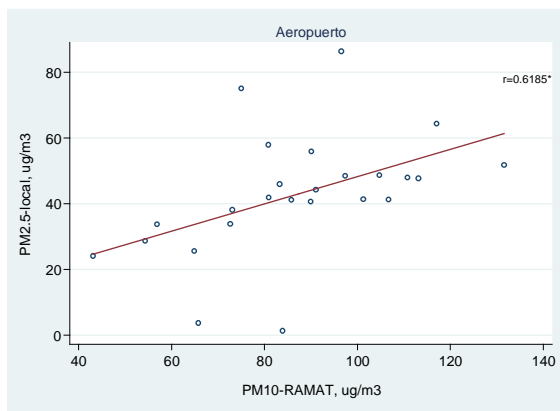
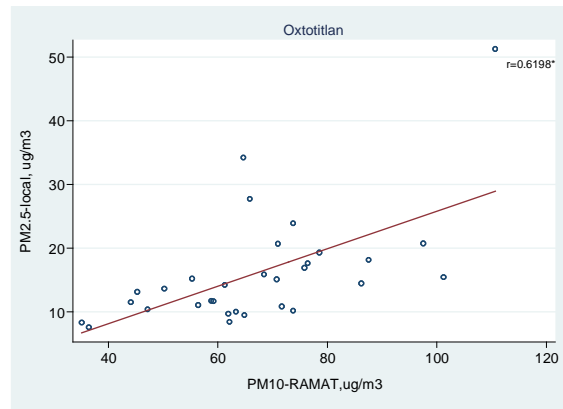
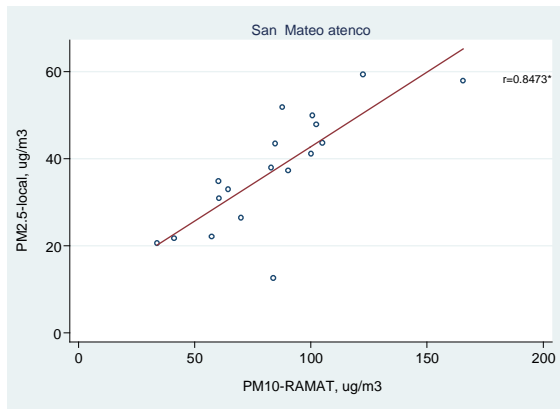
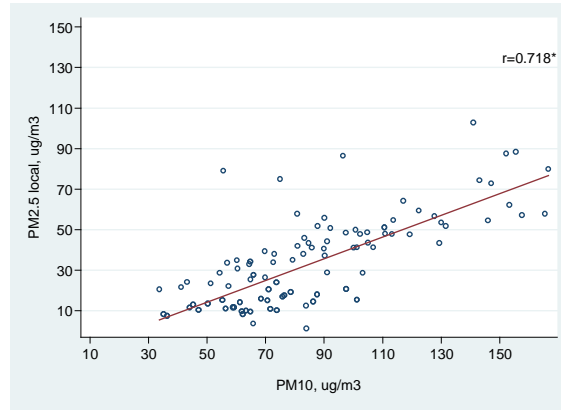
Los valores de correlación entre las $PM_{2.5}$ -local *versus* Partículas atmosféricas $PM_{2.5}$ y PM_{10} se presentan en las Figuras 19 y 20; en la Figura 19 se muestran los diagramas de dispersión entre la variable $PM_{2.5}$ -local *versus* $PM_{2.5}$ -RAMAT, en ella se puede observar una correlación alta y positiva de 0.759, no obstante este valor general es resultado básicamente de la correlación por región, en donde dos estaciones son las que guían los resultados globales y que corresponden a las estaciones de San Mateo Atenco y Oxtotitlan cuyos valores son 0.644 y 0.8253 respectivamente y particularmente la estación de Oxtotitlan es la que contienen los datos con mayor contribución pues es la que presenta la correlación más alta. En relación a los diagramas de dispersión entre la variable $PM_{2.5}$ -local *versus* PM_{10} -RAMAT se observa una correlación positiva alta de 0.718, esto debido a que en la correlación por región, la estación con mayor contribución a la correlación global es la estación San Mateo Atenco pues su valor corresponde a 0.8473, sin embargo las otras estaciones presentan una correlación aceptable pues para Oxtotitlan es de 0.6198, para Aeropuerto 0.6185 y San Cristóbal Huachotitlan 0.6844.

Por otra parte la correlación entre las $PM_{2.5}$ - local *versus* contaminantes criterio fue de 0.341 para dióxido de nitrógeno (NO_2), 0.214 para ozono(O_3) y 0.443 dióxido de azufre (SO_2), en general se puede observar que todos los gases criterio presentaron una correlación baja con las $PM_{2.5}$, y que el valor más alto correspondió al del SO_2 (ver Figura 21), ahora por región se observa que la estación aeropuerto es la que tiene una mejor correlación positiva aunque baja (0.3880) debido muy posiblemente a la quema de grandes cantidades de combustibles por lo que suponemos que las partículas en ese lugar pueden tener un componente secundario muy importante, que no se evidencio porque se ve influenciada por la baja correlación de las $PM_{2.5}$ locales *versus* $PM_{2.5}$ -RAMAT.



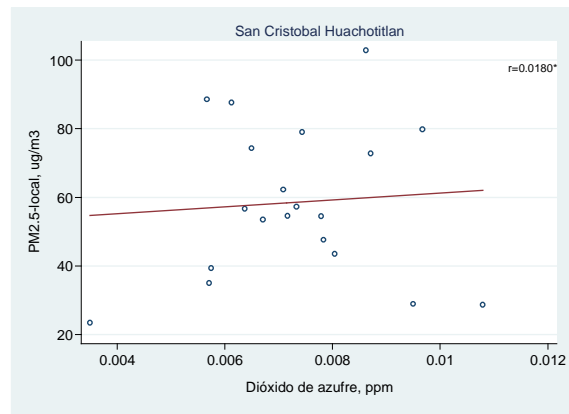
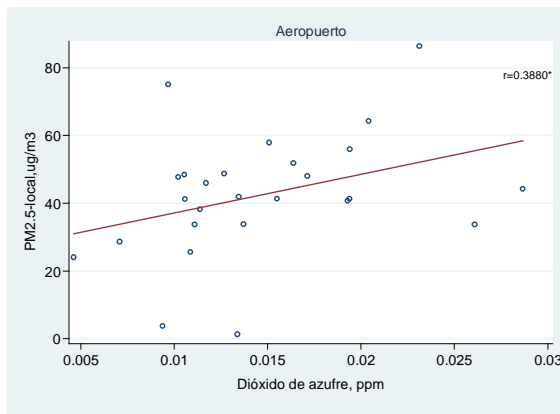
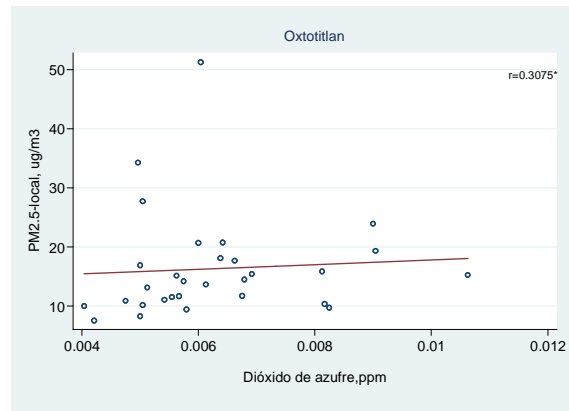
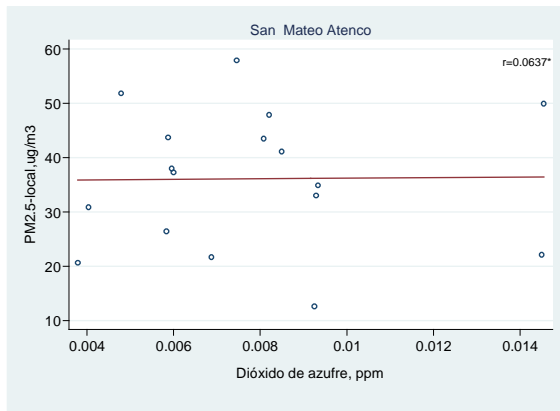
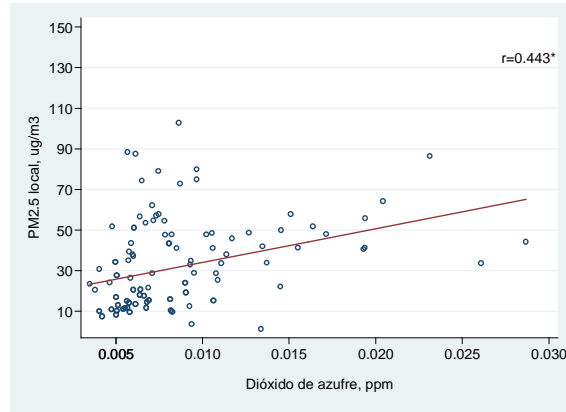
* $p < 0.05$, correlación de Spearman

Figura 19. Correlación PM_{2.5}-local versus PM_{2.5}-RAMAT en la campaña de muestreo y la correlación de las cuatro estaciones de monitoreo de la ZMVT.



* $p < 0.05$, correlación de Spearman.

Figura 20. Correlación PM_{2.5}-local versus PM₁₀-RAMAT y la correlación de las cuatro estaciones de monitoreo de la ZMVT.



* $p < 0.05$, correlación de Spearman

Figura 21. Correlación $PM_{2.5}$ -local versus SO_2 - RAMAT la correlación de las cuatro estaciones de monitoreo de la ZMVT.

4.3.2. Asociación estadística entre elementos metálicos y no metálicos asociados a las PM_{2.5}.

La Tabla 23 presenta los resultados del análisis de correlación entre los diferentes elementos, estos resultados del análisis de correlación tiene una fuerte asociación entre ellos. Como se puede observar en esta Tabla la mayoría de las correlaciones tienen valores altos y son positivas, este tipo de asociaciones sugieren que muchos de estos elementos pueden provenir de un mismo tipo de fuente.

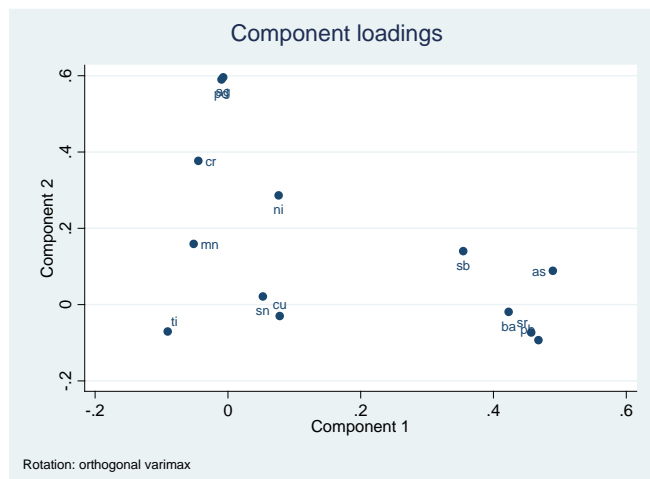
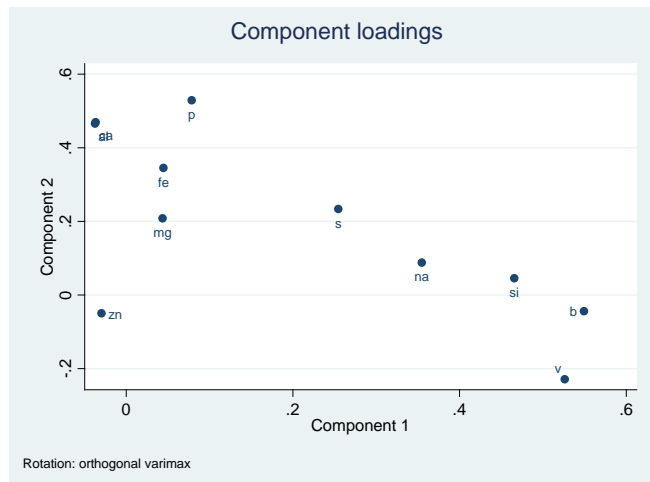
Un análisis más profundo de estos resultados muestra que los 10 elementos con mayor correlación son: vanadio (V) > cromo (Cr) > oro (Au) > fósforo (P) > escandio (Sc) > arsénico (As) > wolframio (W) > sodio (Na) > azufre (S) > antimonio (Sb), entre estos elementos hay que poner especial atención al V ya que se tiene documentados sus efectos adversos a la salud (Rodríguez, 2006), asimismo el Cr y As también se ha reportado que poseen un riesgo potencial para la salud humana (Xi et al., 2012), en cuanto a las diez especies que presentan una menor correlación se identificaron las siguientes especies en orden decreciente: paladio (Pd), platino (Pt), lutecio (Lu), plata (Ag), berilio (Be), molibdeno (Mo), niobio (Nb), bario (Ba) y renio (Re).

Tomando en consideración que en el análisis bivariado de correlación un importante número de elementos tanto metálicos como no metálicos presentaron altos coeficientes de correlación se decidió aplicar un análisis multivariado exploratorio que permitiera reducir la dimensionalidad (número de variables) de la multivariación de los datos, y que posibilitara la identificación de fuentes emisoras potenciales de las PM_{2.5} en la ZMVT, para ello se utilizó el método del componente principal vía la máxima rotación de variables, debido a que esta técnica permite sintetizar la información y simplificar la interpretación de sistemas complejos reduciendo el número de variables a unas cuantas denominadas factores, sin considerar a priori, ninguna estructura entre las variables; este tipo de análisis se realiza a través del análisis de las covarianzas de la población de datos.

La secuencia de análisis fue la siguiente: a) selección de variables a través del análisis de la matriz de correlaciones; b) selección de factores, se conservan sólo aquellos componentes que recogen la mayor parte de la variabilidad se trata de un método descriptivo que trata de explicar la varianza estadística de un juego de variables en términos de un mínimo número de componentes significativos, es decir combina las variables que correlacionan linealmente en una variable común o componente y requiere de un número importante de datos para evitar sesgos en la interpretación de las nuevas variables; b) transformación ortogonal con rotación para simplificar la interpretación de los factores.

Para el método de transformación ortogonal con máxima variación empleado se retuvieron aquellos componentes cuya carga fuera mayor a uno, este análisis redujo el número de componentes a 9, de estos nuevos componentes o factores que son una combinación lineal de las variables originales e independientes entre sí, solo los tres primeros explicaron el 46, 18 y 11 de la variación total (varianza), aunque parece razonable analizar los 9 dado que con ellos se explica el 93 % de la varianza.

En la Figura 22 se ilustra la representación gráfica de la carga de cada componente en cada uno de los dos factores que explicaron la mayor variabilidad de los datos.



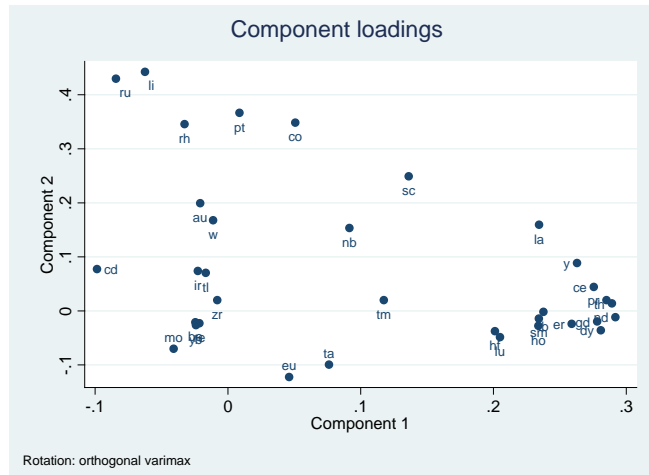


Figura 22. Grafica en dos dimensiones de las cargas que cada variable tiene en los dos componentes principales calculados por el método del componente principal.

Finalmente, en la Tabla 24 aparecen las correlaciones de cada componente principal con cada variable, esto nos ayudará a interpretar cuales variables presentan un patrón de agrupación similar. Los resultados obtenidos permiten observar que los coeficientes de cargas no superan los valores considerados como estadísticamente significativos y que se ubican cercanos al valor de 0.7, no obstante fue posible explorar fuentes potenciales de contribución en la emisión de PM_{2.5} de la ZMVT. Por ejemplo, los elementos agrupados en el componente principal exhiben carga similar para elementos típicamente asociados con el tránsito vehicular (V, S, Pd) pero también con componentes derivados del suelo o asfalto tal es el caso de Al, B, Mg, Na, Si y Li que suelen pulverizarse y resuspenderse al paso de los automóviles. El segundo componente muestra carga similar para elementos asociados a tránsito vehicular como el V, para 12 de los 13 elementos pertenecientes a las tierras raras como Ce, Dy, Eu, Er, Gd, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb, Y, Yb y para el metal de transición Hafnio (Hf) y el actínido Th, algunos de los cuales son componentes de la fibra óptica y equipos electrónicos y para el As, pero también son componentes de naturaleza eólica. El tercer componente asocia elementos provenientes de emisiones industriales como el Pb, pero también con elementos provenientes de tránsito vehicular Pd, Ti, Rh e Ir empleados en la fabricación de convertidores catalíticos y los algunos elementos pertenecientes al bloque de actínidos como el Lu, Tm, además de metales de transición como Ru, Ta y W cuyo origen no es obvio pero algunos autores lo han asociado a emisiones vehiculares, a la manufactura de semiconductores, a la industria acerera, además de la quema de biomasa, en cenizas que se acumulan en los intercambiadores de calor y en las parrillas; en tanto que el cuarto componente agrupa tanto elementos de naturaleza

Tabla 24. Matriz de coeficientes de correlación de los compontes

Variable	Comp1	Comp2	Comp3	Comp4	Comp5
Al	0.2005				
B	0.2841				
Ca				0.1657	
Fe				0.1746	
K				0.1892	
Mg	0.1723				
Na	0.2522				
P				0.1911	
S	0.2029				
Si	0.2821				
V	0.2113	0.2609			
Zn				0.2374	0.1432
Ag					0.184
As		0.2154			
Cr	0.2443				
Cu					0.4089
Mn				0.4395	
Ni				0.1618	0.1572
Pb			0.2253	0.3589	
Pd	0.2224		0.1696		
Sb					0.3871
Sr				0.2745	
Ti			0.3616	0.1695	
Be	0.2841				
Cd				0.3964	
Ce		0.2191			
Dy		0.2637			
Er		0.2413			
Eu		0.1892			
Gd		0.2596			
Hf		0.2204			
Ho		0.1893			
Ir			0.4288		
Li	0.2371				
Lu		0.1744	0.1716		
Mo	0.1668				
Nd		0.2625			
Pr		0.2413			
Pt					0.3936
Rh			0.3081		
Ru			0.2938		
Sm		0.262			
Ta			0.3061		
Tb		0.1864			
Th		0.2689			
Tl					0.2244
Tm			0.3138		
W			0.1886		
Y		0.2144			
Yb		0.2496			
Zr					0.3082

eólica como de la quema de biomasa (K), el quinto componente presenta componentes de origen industrial Zn, Cu, Ni, Sb, Pt, además de elementos metálicos de transición como el Tl y Zr cuyo probable origen es arena fina de yacimientos minerales. La exploración de las fuentes probables de los componentes se realizó tomando como base los estudios realizados por Amato et al. (2010) Cusack et al. (2013) y Seidel et al. (2013).

5. DISCUSIÓN

Diversos estudios han demostrado que las partículas atmosféricas (PM) se asocian con efectos adversos a la salud (Heal et al., 2005), incluyendo un mayor riesgo de mortalidad (Pope, 2002; Janssen et al., 2005; Lanki et al., 2006) prematuros ingresos hospitalarios y tasas más altas de enfermedades respiratorias en los niños (Bell et al., 2007; Xin et al., 2012). La exposición a largo plazo de la contaminación atmosférica por partículas finas (PM_{2.5}) relacionadas con la combustión (Lanki et al., 2006; Bell et al., 2007) es un importante factor de riesgo ambiental para enfermedad cardiopulmonar, mortalidad por cáncer de pulmón (Straif et al., 2013) y bajo peso al nacer (Pedersen et al., 2013). Para la fecha los estudios sobre los impactos en la salud de la exposición de PM han utilizado una variedad de métricas, reflejando los rangos de tamaño de partículas, pero no la composición “específicamente”. Para un control eficaz de la contaminación por partículas, se requiere sobre todo de información de fuentes, la cual contribuiría a la caracterización de las partículas para realizar una asociación con la salud posteriormente (Aldape et al., 2005; Bell et al., 2007; Samet, 2014).

Se ha sugerido que la fracción PM_{2.5} es la responsable de efectos a la salud de las poblaciones expuestas a contaminación ambiental (Greene y Vernos, 2006; Straif et al., 2013) incluyendo a los metales trazas tóxicos (Cr, Pb, As, Cd y Ni), se clasifica en el grupo A de cancerígenos al Cr, As y Ni, al grupo B1 probables cancerígenos en humanos al Cd y al grupo B2 como probable cancerígeno en estudios animales al Pb (Greene y Vernos, 2006; EPA, 2010) estos elementos se pueden encontrar en forma de partículas finas con un tamaño de distribución equivalente a 1 micra o menor, si las personas están expuestas a estas sustancias cancerígenas a largo plazo podrán ser bioacumuladas en diversos órganos del cuerpo humano y causar efectos graves a la salud (Feng et al., 2009; Xin et al., 2012; Wiseman y Zereini, 2014). Los posibles riesgos para la salud asociados con la exposición a los metales a través de suelos y materiales de suelo como el polvo de interior y de la calle han sido ampliamente investigados (Rasmussen et al., 2007). En general, los riesgos potenciales a la salud a partir de metales tóxicos en los suelos urbanos y los polvos de la calle se encuentran dentro de los niveles aceptables, excepto en áreas dentro y/o alrededor de las plantas de extracción y fundición.

Sin embargo, los residentes urbanos son fáciles de ponerse en contacto con los metales en el aire a través de las partículas atmosféricas por medio de su comida y bebida, la inhalación de micropartículas y el contacto dérmico con lluvia durante actividades al aire libre. Adicionalmente, las concentraciones más altas de metales potencialmente tóxicos han sido reportadas en partículas del aire y los riesgos de salud integrados de la exposición a través de la multielemental inhalación de $PM_{2.5}$ (Xin et al., 2012).

Debido a que existe poca información de la distribución y comportamiento ambiental de metales en las partículas de la ZMVT en este trabajo de investigación se determinó la concentración de 58 elementos a través de una campaña de muestreo de seis meses. Para lograr este objetivo se evaluó la concentración de los diferentes elementos en extractos de $PM_{2.5}$ provenientes de cuatro diferentes regiones de la ZMVT (San Mateo Atenco, Oxtotitlan, Aeropuerto, San Cristobal Huachotitlan) y de dos temporadas del año (seca-fría 2013-2014 y seca-caliente 2014).

5.1. Características del aire en el ZMVT en los periodos de estudio.

Durante la campaña de muestreo (noviembre 2013 - mayo 2014), la calidad del aire presentó variaciones espacio temporales, la estación de monitoreo nombrada San Cristobal Huachotitlan ubicada al norte de la ZMVT es la que presenta mayor concentración de $PM_{2.5}$, lo que resulta sorprendente debido a que esta localidad se considera rural-urbana las principales actividades que desarrolla son: Agricultura, actividad artesanal, talleres textiles, comerciantes de tortillas hechas a mano, vendedores ambulantes, (INEGI, 2010) sin embargo esta alta concentración de partículas puede deberse a la quema de biomasa, polvo carreteros, la zona se caracteriza por tener terrenos de siembra (Quiterio et al., 2005; Mansha et al., 2012) la distribución, el transporte y la ubicación de las $PM_{2.5}$ se determinan por varios factores como condiciones climáticas como: humedad (Kulshrestha et al., 2009); inversiones térmicas (Zereini et al., 2012), dirección del viento; ya que esta fracción de partículas permanece mayor tiempo en la atmosfera es más fácilmente de transportada (Zereini et al., 2012), los sistemas de montañas determinan el transporte y la deposición local de partículas (Miao-Ching et al., 2012) La estación que presentó menores concentraciones de $PM_{2.5}$ es la estación de Oxtotitlan, ubicada en el centro de la ZMVT, es característica por su alta densidad poblacional, en sus alrededores existen pocas vías de comunicación primaria, predominando las vías de comunicación secundaria.

En cuanto a los lugares de muestreo tanto los contaminantes criterio como las partículas presentan la siguiente distribución: las concentraciones más altas dióxido de nitrógeno (NO_2) y dióxido de azufre (SO_2) se presentan en la estación aeropuerto, ubicada al norte de la zona metropolitana, dentro un complejo industrial, en sus cercanías se encuentra el aeropuerto internacional de Toluca, además

de estar rodeada de una importante vía primaria de comunicación, propiciando que las concentraciones de estos contaminantes sea alta. En cuanto a las concentraciones de ozono (O_3) la estación que presenta mayores concentraciones es S.C Huachotitlan, Oxtotitlan.

Por otra parte las concentraciones más elevadas de partículas atmosféricas monitoreadas por la RAMAT y localmente se presentan en la estación de S.C. Huachotitlan, ya que la mayor contribución al aporte de $PM_{2.5}$ son emitidos por aerosoles secundarios (polvos de camino y emisiones vehiculares) (Mansha et al., 2012) en esta zona todavía prevalecen terrenos de siembra y caminos sin pavimentar.

La variación de las concentraciones de partículas $PM_{2.5}$ en las dos temporadas seca-fría y seca-caliente es de $5\mu g/m^3$, resultando que las mayores concentraciones se reportan en la temporada seca-caliente, por ejemplo el 29 de abril 2014 se tuvo una concentración de $102.843\mu g/m^3$ en la estación S. C Huachotitlan, mientras que en la temporada seca –fría la concentración más alta se reporta el 23 de enero del 2014 ($79.8\mu g/m^3$) en la estación S. C Huachotitlan.

Ahora bien las concentraciones de los gases criterio, desagregas por temporada y estación, nos indican que tanto en la temporada seca-fría como seca-caliente las concentraciones de NO_2 y SO_2 se encuentran más elevadas en la estación aeropuerto, esto puede deberse al aumento en el número de vehículos motor (Alves et al., 2011), mientras que el O_3 presenta las mayores concentraciones en la estación S:C.Huachotitlan durante la temporada seca-fría durante la temporada seca caliente las concentraciones más altas se encuentran en la estación Oxtotitla. En cuanto a las partículas atmosféricas no tiene un patrón establecido como los gases criterio, observamos que durante la temporada seca-fría las concentraciones más altas se localizan en la estación S.M. Atenco, la acumulación de partículas en una zona y una temporada climática es debido principalmente a las inversiones térmicas en invierno; las condiciones de dispersión son bajas debido a la nocturna inversión térmica y a un desarrollo bajo de la brisa para la acumulación de las emisiones locales las inversiones térmicas están relacionadas con los eventos de contaminación (Querol et al., 2001; Zereini et al., 2012) y en la temporada seca-caliente las concentraciones más altas se encuentran en la estación S.C.Huachotitlan, podemos suponer que esto es debido a las emisiones antropogénicas, principalmente de tráfico vehicular, simultáneamente con el desarrollo de un flujo interior de brisa. Las zonas industriales y urbanas emiten plumas de contaminación que pueden ser transportados hacia estas zona donde se mezcla con las emisiones industriales y locales transportando los contaminantes a diferentes alturas atmosféricas dentro de los flujos que prevalecen en diferentes altitudes (Querol et al., 2001).

5.2. Fracción metálica en las partículas

Las concentraciones de metales y no metales de la ZMVT durante la campaña de muestreo, son elevadas en comparación con otras ciudades de EU, Europa y Asia. Los elementos más abundantes en las $PM_{2.5}$ durante la campaña de muestreo fueron Al, Ca, Fe, K, Na, S, Si, el elemento relacionado con la quema de biomasa es el potasio (K) (Alves et al., 2011), algunos otros se encuentran asociados con el tráfico vehicular como el hierro (Fe) (Heal et al., 2005), el calcio (Ca) y sodio (Na), son relacionados a la actividad industrial (producción de pinturas, manufactura de metalurgia y estructuras), así como el aluminio (Al) el cual se relaciona con actividades de extracción de minerales y la suspensión de polvo en áreas sin pavimentación (Quiterio et al., 2005), sin embargo también se determinaron algunos otros elementos en no muy altas concentraciones, pero sí significativas B, Mg, P, V y Zn, este último elemento ha sido asociado a diferentes fuentes antropogénicas, para la producción de acero, para la metalurgia de cinc para esmaltes (Querol et al., 2006b).

Podemos mencionar que la dirección de viento puede influir en la concentración y distribución de ciertas zonas como es el caso de la estación aeropuerto que impacta directamente a la estación de S.M Atenco, ya que comparten la misma dirección de viento además de los mismos elementos p. ej la estación S.M Atenco (K>Si>Al>Fe>Ca=Na>S>Zn) Aeropuerto (Si>Al>Ca>Fe>Na>Ca>S>V>Zn, sin embargo la estación con mayor concentración de elementos es la de S.M. Atenco, la abundancia de estos elementos son similares para los sitios, lo que implica que las fuentes de emisión, son distribuidos espacialmente uniformemente la concentración ambiental de estos elementos podrían estar dominados por largo alcance transporte, con estos resultados en este periodo de muestreo podemos hacer estas aseveraciones, sin embargo se requiere realizar un estudio más amplio sobre la dirección y velocidad de viento durante periodo más largos.

Los efectos orográficos juegan un papel clave en la dinámica atmosférica por lo que existen repercusiones en la calidad del aire de un área, en conjunto con los escenarios meteorológicos predominantes para el desarrollo de las circulaciones atmosféricas (Querol et al., 2001) durante todo el año, la mezcla de $PM_{2.5}$ varía fuertemente según la región, la temporada, y el grado espacial. (Miao-Ching et al., 2012).

Los resultados indican que existen cinco fuentes de $PM_{2.5}$, el primer componente fue asociada algunos componentes de la corteza terrestre (Al, B, Mg, Na, Si, Li) la carga de la corteza puede comprender partículas del suelo) y fuentes antropogénica (carretera y polvo de demolición) Además, del V (típicamente asociado a la combustión de combustibles).

Se observa que en los cinco componentes existen una gran proporción de elementos provenientes de la corteza terrestre, lo que nos indica que esta es una fuente importante de $PM_{2.5}$ además de tráfico vehicular (Querol et al., 2001; Celis y Dabek-Zlotorzynska, 2010).

Existe un grupo de elementos metálicos dentro de las $PM_{2.5}$ de interés ambiental (Querol et al., 2007b) que pueden adentrarse fácilmente en los tejidos pulmonares humanos a través de la respiración, la acumulación de estos metales, como el arsénico (As), cadmio (Cd) cromo (Cr) y níquel (Ni) tiene un mayor potencial de riesgo a la salud. Estos cuatro elementos se definen como contaminantes de acuerdo a la Clasificación de la IARC (por sus siglas en inglés) Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (Feng, 2009), sin embargo algunos otros elementos han sido de interés para la salud debido a su potencial tóxico, manganeso (Mn), cobalto (Co) (OSHA, 2014a) los niveles para Mn en su fracción respirable debe de estar por debajo de $5\mu g/m^3$ y Co como metal en aire $0.1\mu g/m^3$, estos valores fueron relacionados con trabajadores dentro de un periodo de 8h laborables (OSHA, 2014b) sin embargo para el plomo (Pb), y vanadio (V) también han sido estudiados ya que por su exposición aguda han causado dermatitis, problemas respiratorio (Rodríguez, 2006). Para efectos de este estudio hemos determinado altas concentraciones de estos metales, siendo el V, As y Pb los que han llamado nuestra atención debido a que se presentan en elevadas concentraciones, durante la campaña de muestreo y la temporada seca-fría, además el V esta presente en tres de las cuatro estaciones de monitoreo.

A pesar de la gran variabilidad en la distribución de los metales por región y por zona es posible, a través del análisis de correlación, distinguir algunos elementos comunes que permiten reflexionar acerca de las fuentes emisoras y de su potencial impacto ambiental, así por ejemplo:

- El análisis de correlaciones entre la concentración de partículas atmosféricas, elementos y la concentración de contaminantes, mostró correlaciones positivas Ni, V, Cu y gases con SO_2 lo que apoya la idea de que pueden compartir fuentes emisoras ej. quema de combustibles fósiles y/o la influencia del ambiente.
- Dentro de las tres zonas de muestreo se comparte fuentes de emisión, de fuentes fijas o móviles como la combustión fósiles emisiones vehiculares sin descartar la actividad industria.
- Los parámetros climáticos (dirección de viento y velocidad de viento) son datos importantes que se tiene que correlacionar con la orografía de la zona, para determinar la concentración y fuentes que pueden influir la zona de muestreo.

- Particularmente, el vanadio se presenta en concentraciones elevadas, en diferentes estaciones por tanto podría indicar una misma fuente emisora de las zonas de muestreo..
- Los resultados muestran que se necesita atender las concentraciones de V, Cr y As por su potencial toxico a la salud humana en la fracción fina de las partículas.

6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

El estudio presentado se enfocó principalmente en la evaluación de la distribución de las partículas atmosféricas $PM_{2.5}$, de la ZMVT.

Así mismo se determinaron las concentraciones de 58 elementos , mediante estos resultados se realizó un análisis exploratorio en cuanto a sus concentraciones y las relaciones que guardan entre ellos, cabe mencionar que este tipo de monitoreo fue simultaneo para cuatro estaciones de tres zonas diferentes, dentro de este monitoreo se contó con datos de gases criterio y partículas atmosféricas en su fracción fina y gruesa y parámetros meteorológicos de la RAMAT, para poder correlacionarlos con las $PM_{2.5}$ que fueron obtenidas localmente.

Cabe mencionar que este es el primer estudio que se realiza simultáneamente en cuatro sitios, tenemos una base de datos robustas, como se ha mencionado anteriormente, este trabajo podrá aportar suficientes herramientas para los toma de decisiones en la ZMVT para mejorar la calidad de aire. A continuación se presentan los principales resultados que dan evidencia y apoyan nuestras conclusiones:

- a) La presencia de elementos como Al, Ca, K, S, Fe, Na y Si, en las partículas urbanas de las diferentes zonas nos indica que hay una fuerte influencia de fuentes naturales (corteza terrestre) y antropogénicas de esta última (quema de biomasa) En tanto que la aparición de As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, V Zn en concentraciones altas corresponden a emisiones de procesos industriales y quema de combustibles fósiles.
- b) La acumulación de partículas en una zona y una temporada climática es debido principalmente a las inversiones térmicas en invierno; las condiciones de dispersión son bajas y a un desarrollo bajo de la brisa para la acumulación de las emisiones locales, las inversiones térmicas están relacionadas con los eventos de contaminación.
- c) Las condiciones climatológicas presentes en las temporadas seca-fría y seca-caliente, tienen una influencia en cuanto a la concentración de los elementos, ya que favorecen o retardan su dispersión. Sin embargo, en cuánto a su distribución está se mantiene constantes para

los elementos de Si, K, Al, Na, Ca, Fe, S y B lo que indica que no son influenciados por cambios de clima, sus fuentes son constantes.

- d) La evaluación de la concentración y composición química de las partículas finas, es un indicativo de las posibles fuentes de emisión y los posibles daños a la salud de la población.
- e) Existe la evidencia de que algunos elementos son tóxicos a nivel de ingestión, los cuales fueron determinados en las PM_{2.5} de la ZMVT, lo que hace suponer que estos pueden presentar potencial tóxico en los humanos.
- f) Existe una necesidad de mejorar la vigilancia y los sistemas de evaluación de la contaminación del aire urbano en la ZMVT.
- g) La consistencia de la contaminación en el aire urbano es una mezcla compleja que debe de ser analizada de forma permanente, para mantener un control de las fuentes de emisión y así garantizar de la calidad del aire en la ZMVT.
- h) Dentro de los principales elementos que conforman el análisis de componentes se encuentra una alta carga de elementos de origen de la corteza terrestre además de elementos provenientes de quema de combustibles.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Aldape, F., Flores J., Flores Y J.A., Retama- Hernández A., Rivera-Hernández O. (2005). Elemental composition and source identification of PM_{2.5} particles collected in downtown Mexico City. *International Journal of PIXE*, 15 (3 & 4), 263-270.
2. Aldape, F., Flores J., Martínez-Ponton A. A. (2008). Evaluation of fine airborne particulate matter at Toluca Estado de Mexico, using PIXE. *International Journal of PIXE*, 18 (3 & 4), 187-197.
3. Alves, B.F., Ignotti E., Hacon S. (2011). A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels and health effects in Brazil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 27(9), 1678-1698.
4. Amato, F., Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Alastuey, A., Delgado, A., & Cots, N. (2010). Concentrations, sources and geochemistry of airborne particulate matter at a major European airport. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(4), 854-862.
5. Balakrishnaiah, G., Han Wei, Chun-Nan Liu, Amit Awasthi, Shih-Chieh Hsu, Cuen_Jinn Tsai, Gwo-Dong Roam, Yue-chuen Wu, chung-Fang Chen. (2012). Source characterization and apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by using positive matrix factorization. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 476-491.
6. Bell, L. M., Dominici F., Ebisu K., Zeger S. L. and Samet J. M. (2007). Spatial and Temporal Variation in PM_{2.5} Chemical Composition in the United States for Health Effects Studies. *Environmental Health Perspectives*, 115 (7), 989-995.
7. Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E. (2010). Concentration and source origin of trace metals in PM_{2.5} collected at selected Canadian sites within the Canadian national air pollution surveillance program. *Urban Airborne Particulate Matter*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 19–38.
8. Chow, J.C., Watson J. G., Edgerton S.A., Vega E. (2002). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *The Science of the Total Environment*, 287, 177-201.
9. Cusack, M., Pérez, N., Pey, J., Alastuey, A., & Querol, X. (2013). Source apportionment of fine PM and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western Mediterranean: a 2.5 year study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(10), 5173-5187.

10. Dore, C. J., Goodwin J.W.L., D., Watterson J.D., Murrells T. P., Passant N. R., Hobson M. M., Haigh K. E., Baggott S. L., Pye S. T., Coleman P. J., King K. R. (2003). UK Emissions of Air Pollutants 1970 to 2001.
11. Ebisu, K., & Bell, M. L. (2012). Airborne PM_{2.5} Chemical Components and Low Birth Weight in the Northeastern and Mid-Atlantic Regions of the United States. *Environmental Health Perspectives*, 120(2), 1746-1752.
12. EPA (Environmental Protection Agency) 2010: Recuperado de <http://www2.epa.gov/fera/dose-response-assessment-assessing-health-risks-associated-exposure-hazardous-air-pollutants>
13. EPA (Environmental Protection Agency) (1996). Air quality criteria for particulate matter. EPA/600/P-95/001Af, 63-76.
14. EPA (Environmental Protection Agency). (1999). Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Unites States Environmental Protection Agency EPA/625/R-96/010a. Compendium of Method IO-3.
15. Feng, X. D., Dang Z., Huang W. L., Yang C. (2009). Chemical speciation of fine particle bound trace metals. *International Journal of Environmental. Science and Technology*, 6 (3), 337-346.
16. Finlayson - Pitts and Pitts Jr. N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, 16-23.
17. Graney, J. R., Landid S. M., Norris G. A. (2004). Concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM_{2.5} samples. *Atmospheric Environment*, 38, 237-247.
18. Greene, A. N and Vernos R. M. (2006). Assessment of public Health Risks Associated with Atmospheric Exposure to PM_{2.5} in Washington, DC, USA. *International Journal Environmental Research Public Health*, 3(1), 86-97.
19. Heal, M. R., Hibbs L. R., Agius R. M. and Beverland I.J. (2005). Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and blank smoke in Edinburgh, UK, *Atmospheric Environment*, 39, 1417-1430.
20. Herrera, M., J., Campos-Ramos, A., Ángeles-García, F., Blanco-Jiménez, S., Cárdenas, B., & Mizohata, A. (2012). Chemical composition of PM_{2.5} particles in

- Salamanca, Guanajuato Mexico: Source apportionment with receptor models. *Atmospheric Research*, 107, 31-41.
21. Huang, X. F., Yun H., Gong Z. H., Li X., He L. Y., Zhang Y. H. & Hu M. (2013). Source apportionment and secondary organic aerosol estimation of PM_{2.5} in an urban atmosphere in China. *Science China Earth Sciences*. doi: 10.1007/s11430-013-4686-2.
 22. INE (Instituto Nacional de Ecología). (2008). Manual 3. Redes Estaciones y Equipos de la medición del Aire, México DF. Secretarial del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
 23. INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Censo de Población y Vivienda) (2010). Recuperado de <http://www.inegi.org.mx/>
 24. INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) (2012). Delimitación de las Zonas Metropolitanas de México 2010 Primera edición: junio de 2012.
 25. Janssen, N.A.H., Lanki T., Hoek G., Vallius M., Hartog J. J., Grieken R.V., Pekkanen J., Brunekreef B. (2005). Associations between ambient personal, and indoor exposure to fine particulate matter constituents in Dutch and Finnish panels of cardiovascular patients. *Occupational Environmental Medicine*, 62,868-877.
 26. Jin-Hong, L., Jin-Hee J., Ouung-Myung L. (2013). Toxic trace and earth crustal elements of ambient PM 2.5 using CCT-ICP-MS in an urban area of Korea. *Environmental Engineering Research*, 18(1), 3-8.
 27. Johnson, K.S, B de Foy, Zuberi B., Molina L.T., Molina M.j., Xie Y., Laskin A., Shutthanandan V. (2006). Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 6, 4591–4600.
 28. Joly, A., Smargiassi A., Kosatsky T., Fournier M., Dabek-Zlotorzynska E., Celo V., Mathieu D., Servranckx R., D'amours R., Malo A., Brook J. (2010). Characterization of particulate exposure during fireworks displays. *Atmospheric Environment*, 44, 4325-4329.
 29. Karanasiou, A.A, Siskos P.A, EleftheriadisK. (2009). Assessment of source apportionment by Positive Matrix factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fraction. *Atmospheric Environment*, 43, 3385-3395.

30. Kendall, M., Pala K., Ucakli S., Gucer S. (2011). Airborne particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) and associated metals in urban Turkey. *Air Quality Atmosphere and Health*, 4, 235-242.
31. Kulshrestha, A., Satsangi P.G., Masih J., Taneja A. (2009). Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *Science of the Total Environment*, 407,6196–6204
32. Lanki, T., Hartog J.J., Heinrich J., Hoek G., Janssen N.A.H, Peters A., Stölzel M., Timonen K.L., Vallius M., Vanninen E., Pekkanen J. (2006). Can we identify sources fine particles responsible for exerscise-Induced Ischemia on days with elevated air pollution? The ultra study. *Environmental health Perspectives*.114, 655-660.
33. Liacos, J.W., Kam W., Delfino R.J., Schauer J.J., Sioutas C. (2012). Characterization of organic, metal and trace alement PM_{2.5} species and derivation of freeway-base emission rates in Los Angeles, CA. *Science of the Total Environment*, 435-436,159-166.
34. Lingling, Xu, Yanke Y., Jianshuan Y., Jinsheng C., Zhenchuan N., Liqian Y., Fuwang Z., Xu L., Yanting C. (2013). Spatial distribution and sources identification of elements in PM_{2.5} among the coastal city group in the Western Taiwan Strait region, China. *Science of the Total Environment*, 442, 77-85.
35. Lough, G. C., Schauer J. J., Park June-Soo, Shafer M. M., Deminter J.T. Weinstein J.P. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science & Technology*, 39, 826-836.
36. Mansha, M., Ghauri B., Rahman S., Amman A. (2012). Characterization and source apportionment of ambient air particulate matter (PM_{2.5}) in Karachi. *Science of the Total Environment*, 425,176-183.
37. Martínez, M. A., Caballero, P., Carrillo, O., Mendoza, A., & Mejía, G. M. (2012). Chemical characterization and factor analysis of PM_{2.5} in two sites of Monterrey, Mexico. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62(7), 817-827.
38. Miao-Ching, C., Chen-Feng Y., Junji C., Zhangdong J. (2012). Spatial and seasonal variability of water-soluble ions in PM_{2.5} aerosols in 14 major cities in China. *Atmospheric Environment*, 60, 182-192.

39. Minjuan, H., Wei W., Homan L., Chuen Y. C., Wing K. L., Ming H. W., Kwai C. C. (2012). Mercury levels in road dust and household TPS/PM_{2.5} related to concentrations in air in Guangzhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 81, 27-35.
40. Morishita, M., Keeler G. J., McDonald J. D., Wagner J. G., Li-Hao Young a, Satoshi Utsunomiya, Ewing R. C., Harkema J. R. (2009). Source-to-receptor pathways of anthropogenic PM_{2.5} in Detroit, Michigan: Comparison of two inhalation exposure studies. *Atmospheric Environment*, 43, 1805–1813.
41. Morishita, M., Keeler J. G., Kamal A.S., Wagner J.G., Harkema J.R., Rohr A.C. (2011). Source identification of ambient PM_{2.5} for inhalation exposure studies in Steubenville, Ohio using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment*, 45, 7688-7697.
42. Nemmar, A., Holme Jørn A., Rosas I., Schwarze P. E., and Alfaro-Moreno E. (2013). Recent Advances in Particulate Matter and Nanoparticle *Toxicology: A Review of the In Vivo and In Vitro Studies BioMed Research International*. 279371, 22.
43. NOM-020-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana: Salud ambiental. Criterios para evaluar el valor límite permisible para la concentración de (O₃) de la calidad de aire ambiente. Criterio para evaluar la calidad del aire.
44. NOM-022-SSA1-2010. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al Bióxido de azufre (SO₂) Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.
45. NOM-023-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al Bióxido de Nitrógeno (NO₂) Valor normado para la concentración de Bióxido de Nitrógeno de azufre (NO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.
46. NOM-025-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana modificación 2005. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a material particulado (partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM₁₀ y partículas menores de 2.5 micrómetros PM_{2.5}). Diario Oficial de la Federación del 26 de septiembre del 2005. Secretaría de Salud, México
47. NOM-035-SEMARNAT-1993. Diario Oficial de la Federación, 1993. Norma Oficial Mexicana. Métodos de medición para determinar la concentración de partículas

suspendidas totales en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. Diario Oficial de la Federación del 18 de octubre de 1993. SEMARNAT, México.

48. OSHA (Occupational Safety and Health Administration). (2014)a. Recuperado de https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=standards&p_id=9992. Consultado en noviembre del 2014
49. OSHA ([Occupational Safety and Health Administration](http://www.osha.gov)). (2014)b. Recuperado de https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10023. Consultado en Noviembre del 2014
50. Osomio-Vargas, A. R., Bonner J.C., Alfaro-Moreno E., Martínez L., García-Cuellar C., Rosales S.P., Miranda J., Rosas I. (2003). Proinflammatory and Cytotoxic effects of México city air pollution particulate matter in Vitro are dependent on particle size and composition. *Environmental Health Perspectives*, 10, 1289-1296.
51. Pedersen, M., Giorgis-Allemand, L., Bernard, C., Aguilera, I., Andersen, A. M. N., Ballester, F. & Brunekreef, B. (2013). Ambient air pollution and low birthweight: a European cohort study (ESCAPE). *The Lancet Respiratory Medicine*, 1(9), 695-704.
52. Penttinen, P., Vallius M., Tittanem P., Ruuskanen J., Pekkanen J. (2006). Source-specific fine particles in urban air and respiratory function among adults asthmatics. *Inhalation Toxicology*, 18, 191-198.
53. Pérez, N., Pey J., Querol X. , Alastuey A., López J.M. (2008) Viana M. Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2.5}-PM₁ at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*, 42,1677-1691.
54. Perrone, M. R., Turnone A., Buccolierib A. and Buccolierib G. (2005). Particulate matter characterization at a coastal site in south-eastern Italy *Journal Environmental Monitoring*, 8,183-190.
55. Pope, C. A., Burnett R.T., Thum M. J., Calle E.E., Krewski D. (2002). Lung cancer, aediopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*, 289 (9) 1132-1141.
56. Pope, C. A., Ezzati, M., & Dockery, D. W. (2009). Fine Particulate Air Pollution and US County Life Expectancies. *The New England Journal of Medicine*, 360(4), 376-386. doi:10.1056/NEJMsa0805646

57. Querol, X. Minguillóna M.C., Alastueya A., Monfortb E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renau A., Felis C., Miró J.V., Arriano B. (2007)a. Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. *Atmospheric Environment*, 41, 1026–1040.
58. Querol, X. (2008). Calidad del aire, partículas en suspensión y metales. *Revista Española de Salud Pública*, 82, 447-454
59. Querol, X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Ruiz R.C., Cots N., Massague G., Puig O. (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407–6419.
60. Querol, X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., J. de la Rosa, Sánchez de la Campa A., Artiano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández-Patierd R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M, Zabalza J. (2007)b. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 7219–7231.
61. Quiterio, S. L., Escaleira V., Silva C. R. S., Maia L. F. P. G., Arbilla G. (2005). Assessment of the Concentrations and Emission Sources of Airborne Metals in Particulate Matter in Seven Districts of Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 997–1003.
62. Rasmussen, P.E., Wheeler A.J., Hassan N.M., Filiatreault A., Lanouette M. (2007). Monitoring personal, indoor, and outdoor exposures to metals in airborne particulate matter: Risk of contamination during sampling, handling and analysis. *Atmospheric Environment*, 41, 5897-5907.
63. Remoundaki, E., Kassomenos P., Mantas E., Mihalopoulos N., Tsezo M. (2013). Composition and mass closure of PM_{2.5} in Urban environment (Athens, Greece). *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 72-82.
64. Rodríguez, M. J. J., Altamirano L.M.A. (2006). Vanadio: Contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 22 (004) ,173-189.
65. Samet, J.M. (2014). Some current challenges in research on air pollution and health, *Salud Pública de México*, 56 (4), 379-385.

66. Seidel, T., Orasche, J., Ruppert, H., Schnelle-Kreis, J., & Hartmann, H. (2013). Emissions of Organic and Inorganic Pollutants During the Combustion of Wood, Straw and Biogas. In Sustainable Bioenergy Production-An Integrated Approach (pp. 387-422). Springer Netherlands.
67. SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales). (2013). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012. México.
68. Senlin, L., Zhenkun Y., Xiaohui C., Minghong W, Guoying S., Jiamo F., Paul D. (2008). The relationship between physicochemical characterization and the potential toxicity of fine particulates (PM_{2.5}) in Shanghai atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42, 7205–7214.
69. SIMAT (Sistema de Monitoreo Atmosférico) Información tomada de Pagina <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?opcion=4&opcionrecursos tecnicos=2> consulta 200614, GDEDM.
70. Smichowski, P., Polla G., Gómez D. (2005). Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381,302-316.
71. Straif, K., Cohen A, Samet M. J. Air pollution and cancer [Internet] (2013). 1st ed. International agency for research on Cancer; 229: Recuperado de <http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/index.php>.
72. US-EPA (United States Environmental Protection Agency (1998) Guidance for using continuous monitors in PM_{2.5} monitoring networks,Office of air quality Planning and Standards Research Triangle Park.
73. US-EPA (United States Environmental Protection Agency National). (2013). Exposure Research Laboratory Human Exposure & Atmospheric Sciences Division (MD-D205-03). Research Triangle Park, NC 27711 list of designated reference and equivalent methods Issue Date: December 17, 2013. Recuperado de www.epa.gov/ttn/amtic/criteria.html.
74. US-EPA (United States Environmental Protection Agency). (2007). Framework for metal Risk Assessment. Recuperado de <http://www.epa.gov/raf/metalsframework/pdfs/chaper3.pdf>.

75. van Donkelaar, A., Martin, R. V., Brauer, M., Kahn, R., Levy, R., Verduzco, C., & Villeneuve, P. J. (2010). Global estimates of ambient fine particulate matter concentrations from satellite-based aerosol optical depth: development and application. *Environmental Health Perspectives*, 118(6), 847.
76. Vega, E., Eidels, S., Ruiz, H., López-Veneroni, D., Sosa, G., Gonzalez, E. & Edgerton, S. A. (2010). Particulate air pollution in Mexico City: a detailed view. *Aerosol and Air Quality Research*, 10(3), 193-211.
77. Vega, E., Ruiz, H., Escalona, S., Cervantes, A., Lopez-Veneroni, D., Gonzalez-Avalos, E., & Sanchez-Reyna, G. (2011). Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003-2004. *Atmospheric Pollution Research*, 2(4).
78. Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K. & Hitzenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39 (10), 827-849.
79. WHO (World Health Organization). (2013). Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project: Final technical report. Copenhagen: World Health Organization Regional Office for Europe. [Internet]. Denmark: Available from: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report.pdf.
80. Wilson, W.E., Chow J. C., Claiborn C., Fusheng W., Engelbrecht J., Watson J. G. (2002). Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere*, 49, 1009–1043.
81. Wiseman, C.L.S, Zereini F. (2014). Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids. *Atmospheric Environment*, 14. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.02.055.
82. Wojas, B., Almquist C. (2007). Mass concentrations and metals speciation of PM_{2.5}, PM₁₀, and total suspended solids in Oxford, Ohio and comparison with those from metropolitan sites in the Greater Cincinnati region. *Atmospheric Environment*, 41, 9064–9078.
83. Xilong, W., Tsutomu S., Baoshan X. (2006). Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Chemosphere*. 65, 2440–2448.

84. Xin, H., Yun Z., Zhuhong D., Tijian W., Hongzhen L. Y. S., Jichun W. (2012). Biaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co,Cr,Cu,Ni,Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 57,146-152.
85. Zereini, F., Wiseman C. L.S. and Püttmann W. (2012) In Vitro investigations of platinum, palladium and rhodium mobility in urban airborne particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) using simulated lung fluids. *Environmental Science & Technology*, 46, 10326-10333. [dx.doi.org/10.1021/es3020887](https://doi.org/10.1021/es3020887)
86. ZMVT (Zona Metropolitana del Valle de Toluca). 2012. Programa para la mejora de la calidad del aire valle de Toluca 2012-2017, Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Estado de México. Primera edición, Noviembre del 2012. Conjunto SEDAGRO, Edificio "C". Planta baja, puerta 101. Col. Ex. Rancho de San Lorenzo. C.P. 52140 Metepec, Estado de México.

ANEXO A: PRODUCTO DE INVESTIGACIÓN DERIVADO DEL TRABAJO

- 1) Trabajos presentados en congresos internacionales.

Ana Larissa Barbosa Sánchez, Ciro Márquez, Salomón Pineda Silva, Consuelo Escamilla-Núñez and Gutiérrez-Castillo ME. Inductively coupled plasma spectrometer (ICP-MS) method for determination of metals and no metals in airborne particulate matter (PM_{2.5}), International, Poster. 13 th Rio Symposium on Atomic Spectrometry in Merida, Yucatan, from October 19 to 24, 2014.

ABSTRACT

A rapid development in the last few years at the central zone of Mexico has transformed semi-rural communities into urban cities; that is the case of the Metropolitan Zone Toluca Valley (MZTV) with a 1.85 million population. Such growing has increased levels of air pollution caused by particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) and gases criteria (NO₂, O₃, CO, SO₂) from different sources. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is a powerful analytical technique; with considerable application in the environmental area. It is the best tool for metal analysis because of its high sensitivity, precision and efficiency; with potential to detect elements at the ultra-trace level analysis. This study is focused on the chemical speciation of metals associated with PM_{2.5} in the Metropolitan Zone Toluca Valley (MZTV).



13th RIO SYMPOSIUM
ON ATOMIC SPECTROMETRY
MERIDA, YUCATAN - MEXICO
October 19-24, 2014

CERTIFICATE

This is to certify that

Salomón Pineda

Ana Larissa Barbosa Sanchez, Ciro Marquez, Salomon Pineda Silva, Consuelo Escamilla-Núñez and Gutierrez-Castillo Me.

Have presented a poster entitled

**INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROMETER (ICP-MS)
METHOD FOR DETERMINATION OF METALS AND NO METALS
IN AIRBORNE PARTICULATE MATTER (PM2.5)**

13th RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY
in Merida-Yucatan, Mexico, from October 19 to 24, 2014.

Dr. Patricia Smichowski

Dr. Liliana Saldivar y Osorio

Dr. Maria Goreti R. Vale

Organizing Committee

ANEXO B: TABLAS

Tabla 25. Concentración promedio de metales durante la campaña de muestreo

Concentración promedio de metales µg/m3			
Campaña de muestreo 28 Nov.-17 May			
	Media	Mín	Max
PM_{2.5}-local	37.029	1.334379	102.8429
Elementos			
Ag	1.0077	0.0000176	60.9085
Al	102.1997	0.1210808	1354.3950
As	3.0495	0.0000042	92.8748
Au	0.0304	0.0000004	0.4914
B	10.2444	0.0402906	201.0699
Ba	4.4209	0.0059199	41.3834
Be	0.0759	0.0000078	4.5176
Ca	45.5685	0.1024395	434.8298
Cd	0.1729	0.0000018	4.5255
Ce	0.0215	0.0000053	0.1692
Co	0.0212	0.0000010	0.2770
Cr	0.8708	0.0002315	21.1581
Cu	1.5590	0.0015757	27.9246
Dy	0.0017	0.0000007	0.0133
Er	0.0011	0.0000016	0.0081
Eu	0.0021	0.0000153	0.0198
Fe	38.4614	0.0034338	586.1184
Gd	0.0023	0.0000003	0.0211
Hf	0.0025	0.0000020	0.0202
Ho	0.0005	0.0000007	0.0029
Ir	0.0017	0.0000002	0.0269
K	199.3871	0.0742169	8631.1760
La	0.0149	0.0000023	0.1371
Li	0.2847	0.0000008	6.1113
Lu	0.0004	0.0000195	0.0015
Mg	13.6840	0.0064895	180.9458
Mn	1.5133	0.0001085	21.4496
Mo	0.1048	0.0000624	4.5661
Na	34.5749	0.2314847	619.8469
Nb	0.0063	0.0000012	0.2574
Nd	0.0115	0.0000046	0.0922
Ni	0.6782	0.0000360	14.7735
P	7.3982	0.0024780	129.1503
Pb	2.3439	0.0003740	69.8949
Pd	0.0572	0.0000074	2.7571
Pr	0.0033	0.0000016	0.0266
Pt	0.0014	0.0000001	0.0170
Re	0.0021	0.0000006	0.0427
Rh	0.0006	0.0000005	0.0060
Ru	0.0004	0.0000001	0.0047
S	25.7625	0.0001274	381.7800
Sb	0.9926	0.0004531	16.8660
Sc	0.1365	0.0003059	1.2331
Si	246.3017	0.2208995	6535.0700
Sm	0.0040	0.0000208	0.0216
Sn	0.5690	0.0001740	13.5714
Sr	0.7462	0.0000364	18.7331
Ta	0.0006	0.0000010	0.0029
Tb	0.0005	0.0000001	0.0031
Th	0.0022	0.0000002	0.0176
Ti	2.2408	0.0001733	21.1748
Tl	0.0032	0.0000011	0.0772
Tm	0.0003	0.0000002	0.0018
V	8.7948	0.0011274	116.5533
W	0.0075	0.0000002	0.0765
Y	0.0106	0.0000186	0.0868
Zn	12.6752	0.0453300	208.6086
Zr	0.4629	0.0001250	7.3205

Tabla 27. Concentración promedio de metales en dos temporadas

	Temporada seca-fría			Temporada seca-caliente		
	Nov.-Feb. (n=51)			Mar.-May (n=49)		
	Promedio	Mínimo	Máximo	Promedio	Mínimo	Máximo
PM2.5(µg/m³)	34.44169	1.334379	79.8838	39.72218	7.558997	102.8429
Elementos(µg/m³)						
Ag	1.9711	0.0000749	60.9085	0.0015	0.0000176	0.0177
Al	219.4918	0.2146783	1354.3950	0.9020	0.1210808	3.6580
As	8.3585	0.0011532	92.8748	0.0631	0.0000042	0.1290
Au	0.0589	0.0000016	0.4914	0.0001	0.0000004	0.0003
B	36.3762	0.1729884	201.0699	0.3724	0.0402906	3.7509
Ba	7.7223	0.0178001	41.3834	1.0348	0.0059199	17.1041
Be	0.1679	0.0000612	4.5176	0.0001	0.0000078	0.0001
Ca	88.5008	0.2437115	434.8298	0.7281	0.1024395	1.3997
Cd	0.3380	0.0000645	4.5255	0.0011	0.0000018	0.0056
Ce	0.0427	0.0001015	0.1692	0.0004	0.0000053	0.0014
Co	0.0404	0.0000091	0.2770	0.0003	0.0000010	0.0006
Cr	2.1896	0.0003918	21.1581	0.0191	0.0002315	0.0371
Cu	3.0757	0.0021871	27.9246	0.0107	0.0015757	0.0417
Dy	0.0031	0.0000112	0.0133	0.0000	0.0000007	0.0001
Er	0.0020	0.0000202	0.0081	0.0000	0.0000016	0.0001
Eu	0.0031	0.0000292	0.0198	0.0002	0.0000153	0.0016
Fe	77.1163	0.0353420	586.1184	0.6118	0.0034338	6.3949
Gd	0.0045	0.0000105	0.0211	0.0001	0.0000003	0.0002
Hf	0.0052	0.0000020	0.0202	0.0001	0.0000041	0.0001
Ho	0.0007	0.0000055	0.0029	0.0000	0.0000007	0.0000
Ir	0.0024	0.0000002	0.0269	0.0000	0.0000003	0.0001
K	470.4804	0.0742169	8631.1760	0.5854	0.1263629	4.5931
La	0.0293	0.0000679	0.1371	0.0003	0.0000023	0.0007
Li	0.8941	0.0005130	6.1113	0.0012	0.0000008	0.0028
Lu	0.0004	0.0000195	0.0015	0.0001	0.0000206	0.0001
Mg	28.6300	0.0180716	180.9458	0.0967	0.0064895	0.1929
Mn	2.9507	0.0006655	21.4496	0.0160	0.0001085	0.0676
Mo	0.2235	0.0000624	4.5661	0.0010	0.0000694	0.0089
Na	93.5758	0.2314847	619.8469	0.8602	0.2717087	8.0390
Nb	0.0130	0.0000012	0.2574	0.0001	0.0000014	0.0002
Nd	0.0233	0.0000782	0.0922	0.0003	0.0000046	0.0009
Ni	1.4287	0.0001396	14.7735	0.0042	0.0000360	0.0162
P	18.6514	0.0039101	129.1503	0.0491	0.0024780	0.0970
Pb	4.5320	0.0007536	69.8949	0.0191	0.0003740	0.0992
Pd	0.1200	0.0000074	2.7571	0.0002	0.0000239	0.0008
Pr	0.0065	0.0000144	0.0266	0.0001	0.0000016	0.0002
Pt	0.0016	0.0000001	0.0170	0.0001	0.0000001	0.0004
Re	0.0021	0.0000006	0.0427	0.0000	0.0000006	0.0000
Rh	0.0008	0.0000009	0.0060	0.0000	0.0000005	0.0000
Ru	0.0005	0.0000002	0.0047	0.0000	0.0000001	0.0000
S	62.6597	0.0001274	381.7800	0.1394	0.0943047	0.2763
Sb	1.9383	0.0011985	16.8660	0.0074	0.0004531	0.0269
Sc	0.2836	0.0003059	1.2331	0.0017	0.0010925	0.0027
Si	749.3253	0.2385636	6535.0700	1.2389	0.2208995	2.8452
Sm	0.0067	0.0000931	0.0216	0.0003	0.0000208	0.0023
Sn	1.1217	0.0004143	13.5714	0.0049	0.0001740	0.0156
Sr	1.4545	0.0062146	18.7331	0.0064	0.0000364	0.0215
Ta	0.0008	0.0000010	0.0029	0.0001	0.0000014	0.0009
Tb	0.0007	0.0000002	0.0031	0.0000	0.0000001	0.0000
Th	0.0039	0.0000102	0.0176	0.0001	0.0000002	0.0001
Ti	4.5073	0.0001733	21.1748	0.0246	0.0006837	0.0721
Tl	0.0062	0.0000028	0.0772	0.0000	0.0000011	0.0000
Tm	0.0004	0.0000068	0.0018	0.0000	0.0000002	0.0000
V	23.7719	0.0011274	116.5533	0.3296	0.0028614	0.5901
W	0.0131	0.0000002	0.0765	0.0001	0.0000212	0.0014
Y	0.0207	0.0000816	0.0868	0.0002	0.0000186	0.0006
Zn	24.0167	0.2218821	208.6086	0.5424	0.0453300	4.5235
Zr	0.8829	0.0001250	7.3205	0.0029	0.0002380	0.0067