

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIONES Y
ESTUDIOS SOBRE MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO.

(CIIEMAD)

**Especies iónicas y macromoleculares
asociadas a partículas atmosféricas urbanas
y su relación con contaminantes gaseosos**

**TESIS QUE PRESENTA
IQI. MARICELA MACIEL SANTOYO**

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN MEDIO AMBIENTE Y
DESARROLLO INTEGRADO

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MA. EUGENIA GUTIÉRREZ CASTILLO



MÉXICO, D. F., SEPTIEMBRE 2009



SIP-14

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 02 del mes de septiembre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIEMAD-IPN para examinar la tesis titulada:

"Especies iónicas y macromoleculares asociadas a partículas atmosféricas urbanas y su relación con contaminantes gaseosos"

Presentada por la alumna

MACIEL
Apellido paterno

SANTOYO
materno

MARICELA
nombre(s)

Con registro:

B	0	4	0	9	3	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: Maestro en Ciencias en Medio Ambiente y Desarrollo Integrado

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

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

DRA. MARÍA EUGENIA GUTIÉRREZ CASTILLO

DR. LUIS RAÚL TOVAR GALVEZ

DR. RUBÉN CANTÚ CHAPA

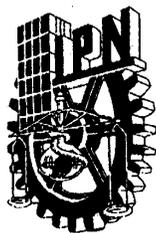
DR. VÍCTOR FLORENCIO SANTES HERNÁNDEZ

MIGUEL ALVARADO CARDONA

EL PRESIDENTE DE LA

DRA. NORMA PATRIGO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, Distrito Federal el día 4 de septiembre del año 2009, la que suscribe MARICELA MACIEL SANTOYO, alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Medio Ambiente y Desarrollo Integrado con número de registro B040933, adscrita al Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. María Eugenia Gutiérrez Castillo y cede los derechos del trabajo intitulado "ESPECIES IÓNICAS Y MACROMOLECULARES ASOCIADAS A PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS URBANAS Y SU RELACIÓN CON CONTAMINANTES GASEOSOS", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.x

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directora del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: mari_maciel_50@hotmail.com y uram59@yahoo.com.

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


MARICELA MACIEL SANTOYO
Nombre y firma

Créditos

El trabajo de investigación que sustenta esta tesis de Maestría fue realizado en el laboratorio de Monitoreo y Análisis Ambiental del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo de IPN, bajo la dirección de:

Dra. Ma. Eugenia Gutiérrez Castillo

Responsable del proyecto de investigación.

CIEMAD – IPN proyecto SIP número 20080469

Agradecimientos

La autora de este trabajo agradece:

Al CIEMAD ya que con su estructura física y humana hicieron posible el desarrollo del presente estudio.

A la Dra. Ma. Eugenia Gutiérrez Castillo, directora de este trabajo, por su gran aportación en mi formación académica y su invaluable ayuda en el desarrollo de este trabajo, sin la cual hubiera sido imposible llevarlo a cabo.

Al Dr. Luis Raúl Tovar Gálvez, M. en C. Miguel Alvarado Cardona, Dr. Cantú Chapa A I M en C. Manuel Olivos Ortiz y al Sr. Julio Arcos por su valioso apoyo en el laboratorio. A la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del IPN por las facilidades para realizar los cursos de Maestría.

Agradezco a todos los profesores de CIEEMAD su ayuda durante mi presencia en la maestría.

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

A mi compañero de camino

Gilberto Méndez Mendoza, siempre presente
en los momentos buenos y álgidos de mi vida.

A mis hijas Gabriela e Isadora, de quienes
recibí importantes enseñanzas. Dan luz y
alegría a mi vida.

A mi madre la Sra. Gloria Santoyo Sámano (qepd)
gran cómplice y apoyo en todos los momentos.
A mi padre el Sr, Luis Maciel Rodríguez que me
enseñó la perseverancia para alcanzar mis metas.

A mis hermanos Ana Lilia y Sergio y sus
familias que me han dado la fuerza y
sentido de pertenencia a un grupo cariñoso.

Índice

	Pág.
Créditos	4
Agradecimientos	4
Lista de figuras	7
Lista de tablas	8
Resumen y Abstract	9
Lista de acrónimos	11
Glosario	13
1. Introducción	17
Justificación	23
Hipótesis y objetivos del estudio	25
2. Marco teórico	25
2.1 Directrices y prioridades en investigación de partículas atmosféricas	25
2.2 Megaciudades, urbanismo y la contaminación atmosférica	28
2.3 Fuentes emisoras y composición química de las PA	31
3. Materiales y Métodos	51
3.1 Área de estudio	51
3.2 Diseño de estudio	53
3.3 Métodos	54
4. Resultados y discusión	59
5. Conclusiones y perspectivas futuras	77
6. Bibliografía	78

Lista de Figuras

Figura	Título	Pág
1	Estructuras probables de ácidos fúlvicos y húmicos a) estructura de un ácido fúlvico b) estructura de un ácido húmico	44
2	Rosas de viento promedio anual por temporada, 2004	52
3	Esquema del diseño experimental	55
4	Curvas de calibración de aniones acuosolubles (cloruros, nitratos y sulfatos) empleadas en el método CLAR.	57
5	Curva de calibración de proteínas en espectrofotómetro UV/Vis	58
6	Espectro UV/Vis de Hulis	58
7	Curva de calibración de Hulis en CLAR	58
8	Cromatograma de Hulis por CLAR: a) en dos y en tres dimensiones	59
9	Distribución de Aniones en PM ₁₀ y PM _{2.5} del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepantla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de volumen.	69
10	Distribución de Aniones en PM ₁₀ y PM _{2.5} del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepantla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de masa.	69
11	Distribución de Proteínas en PM ₁₀ y PM _{2.5} del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepantla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de volumen.	70
12	Distribución de Proteínas en PM ₁₀ y PM _{2.5} del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepantla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de masa.	71
13	Concentración de Ácidos húmicos 2002 (Seca fría) – 2003 (Seca caliente y fría) – 2004 (Húmeda) en unidades de volumen	72
14	Concentración de Ácidos Húmicos 2002 (Seca fría) -2003 (Seca caliente y fría) -2004 (Húmeda) en unidades de masa.	72

Lista de tablas

Tabla	Título	Pág
1	Fuentes de contaminación atmosférica y sus posibles y correspondientes perfiles químicos y marcadores químicos.	39
2	Propiedades de Ácidos Fúlvicos, Ácidos Húmicos y Humina.	43
3	Composición de Carbón orgánico en PM ₁₀ en aerosoles urbanos	48
4	Sustancias Húmicas en Partículas Atmosféricas	49
5	Concentración de contaminantes criterio en el AMCM en el periodo de estudio	61
6	Condiciones Meteorológicas en el AMCM en el periodo de estudio	64
7	Composición química del extracto acuoso soluble en las diferentes regiones del AMCM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	67
8	Composición química del extracto acuoso soluble en las diferentes regiones del AMCM ($\mu\text{g}/\mu\text{g PA}$)	68
9	Concentración de Ácidos Húmicos en PM _{2.5} de época seca fría 2003 y húmeda 2004.	71
10	Coefficientes de correlación de Spearman entre la concentración de las PA, las especies iónicas y macromoleculares acuoso solubles evaluadas y algunos contaminantes gaseosos.	75

Resumen

La mala calidad del aire en las ciudades es un persistente problema ambiental asociado fundamentalmente a la acelerada industrialización y urbanización de las regiones. La mayoría de los esfuerzos para su control se han enfocado en el desarrollo y aplicación de guías de calidad del aire que regulen los niveles máximos permisibles de contaminantes criterios por considerarlos de alto riesgo para la salud humana. El caso particular del estudio y control de las partículas atmosféricas (PA), se apoya en la evaluación de la concentración y tamaño de las PA, desestimando que las PA corresponden a una compleja mezcla que varía no solo en el tamaño y la morfología, sino también en sus características físicas, químicas y biológicas. Los aerosoles atmosféricos contienen una importante fracción de compuestos orgánicos, cuyo origen e identidad para la generalidad de los casos es desconocida; algunos de ellos son compuestos macromoleculares cuya estructura es semejante a los ácidos húmicos (HULIS) y a las proteínas repercuten en la formación de complejos de más alto peso molecular que afectan la visibilidad, son medio para iniciar reacciones químicas heterogéneas y acarreadores de sustancias tóxicas que se estabilizan al adsorberse en su superficie, incrementando su persistencia ambiental y por su toxicidad hacia el humano. En este trabajo se planteó el objetivo de identificar y evaluar la presencia de aniones y macromoléculas solubles en agua en PM_{10} y $PM_{2.5}$ del AMCM, colectadas distintas regiones y en distintos meses de los años 2002, 2003 y 2004 y analizar las posibles asociaciones con gases criterio que coexisten en el mismo tiempo y espacio. Los resultados muestran que los extractos acuosolubles de las PM_{10} y $PM_{2.5}$ contienen niveles variables de sulfatos, nitratos, cloruros, proteínas y sustancias similares a los ácidos húmicos particularmente la fracción soluble en agua que corresponde a los ácidos fulvicos; su distribución depende del tiempo y la región donde se muestrean las partículas. Las PA y los contaminantes gaseosos que las rodean comparten altas correlaciones, en vinculación con otras asociaciones menores de los compuestos acuosolubles evaluados, situación que sugiere cogeneración con fuentes emisoras similares o bien procesos de transformación atmosférica comunes.

Abstract

Poor air in cities is a persistent environmental problem associated mainly with the accelerated industrialization and urbanization of the regions. The most efforts for its control have been focused on the development and implementation of air quality standards to establish maximum permitted levels of regulated criteria pollutants as high risk to human health. The airborne particulate matter (PM) study and control has been concerted on the evaluation of PM concentration and size, depreciated that airborne PM is a complex mixture of particles that vary not only in size and morphology, but also in their chemical, physical, and biological characteristics. Atmospheric aerosols contain a significant organic compounds fraction of origin and identity commonly unknown; some of them are macromolecular compounds with a comparable structure to húmic acids (HULIS), other ones are proteins and both of them have impact on the formation of higher molecular weight complex that affect the visibility, participate on the induction of heterogeneous chemical reactions and on the transport and stabilization of toxic substances due they are adsorb on particulate surface, increasing its environmental persistence and toxicity towards the human being and ecosystems. The main purpose of this work was identify and assess the presence of anions and macromolecules soluble in water from PM₁₀ and PM_{2.5} collected at the Metropolitan Area of Mexico City (AMCM) in different regions and months of the 2002, 2003 and 2004 years and analyze the statistics associations with criteria gases that coexist at the same time and space. The data showed that water-soluble PM extracts contain varying levels of sulphate, nitrate, chlorides, proteins and substances similar to humic acids. Particularly, the humic acids water soluble fraction corresponded to fulvic acids; its distribution depended on time and the region where particles were collected. The PM and the surrounding gaseous pollutants shared high correlations, in connection with other minor association with the other water-solubles compounds evaluated. This outcome suggests cogeneration by similar emission sources either common air transformation processes.

Lista de acrónimos

Acrónimo	Término
AMCM	Área Metropolitana de la Ciudad de México
CFU	Colonias formando una unidad
CLAR	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
CO	Monóxido de carbono
(OC)	Carbón orgánico
CO ₂	Dióxido de carbono
COSA	Carbón orgánico soluble en agua
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica)
EUV/vis	Espectrofotometría Ultravioleta Visible
Hulis	Sustancias con comportamiento físico y químico semejante al de los ácidos húmicos
HPA's	Hidrocarburos poliaromáticos
HR	Humedad relativa
ININ	Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Mer	Merced
NIST	Nacional Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos)
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
O ₃	Ozono
OMS	Organización Mundial de la Salud (WHO)
Ped	Pedregal
PM _{2.5}	Partículas con un diámetro equivalente aerodinámico menor a 2.5µm
PM ₁₀	Partículas con un diámetro equivalente aerodinámico entre 2.5 y 10 µm
PST	Partículas suspendidas totales
ROS	Reactive oxygen species (Especies reactivas de oxígeno)
SEOC	Compuestos orgánicos extractables en solventes

SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico del Gobierno del Distrito Federal
SIO	Sales inorgánicas
SMA-GDF	Subsecretaría para el Mejoramiento Ambiental del Gobierno del Distrito Federal
SO ₂	Dióxido de azufre
SSA	Secretaría de Salud
Tlal	Tlalnepantla
TMP	Temperatura
µg/m ³	Expresión de concentración en masa del contaminante (microgramos) en un volumen de aire (metro cúbico)
Uma	Unidades de masa atómica
COV	Compuestos orgánicos volátiles
WHO	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)
Xal	Xalostoc
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México

Glosario

Aerosol.- Suspensión gaseosa de partículas finas de un sólido o un líquido.

Área Urbana.- Región geográfica con una concentración poblacional de más de 2500 personas.

Antropogenia.- De origen o por actividad humana.

Ambiente.- Es todo aquello que rodea a un individuo, donde existe una interacción de fenómenos físicos, químicos y biológicos que determinan circunstancias y condiciones

Atmósfera.- Envoltura gaseosa que rodea a la tierra.

Calidad del aire.- Condición de las concentraciones de los contaminantes en el aire que indican alteración en los niveles naturales aceptables.

Carcinógeno.- Se dice de un producto químico, radiación ionizante o virus que causan o promueven el desarrollo de un tumor maligno o cáncer, en el que las células de un cierto tipo tisular se multiplican o invaden el tejido circundante.

Clima.- Patrón general de condiciones atmosféricas o de temperie (tiempo), variaciones estacionales y extremos tempéricos en una región en un período largo, al menos de 30 años; condiciones promedio de la temperie de un área.

Combustible fósil.- Producto de la descomposición, parcial o completa de plantas y animales prehistóricos, que se encuentran como petróleo crudo, carbón, gas natural o aceites pesados, que se originaron como resultado de su exposición al intenso calor y alta presión bajo la corteza terrestre, durante millones de años.

Combustión.- Reacción química entre el oxígeno y un material oxidable y otros elementos halógenos, acompañada casi siempre de desprendimiento de energía en forma de incandescencia o llama.

Compuesto.- Combinación de átomos o iones con carga eléctrica opuesta, de dos o más elementos diferentes, que se mantienen unidos mediante fuerzas de atracción denominadas enlaces químicos.

Compuesto inorgánico.- Cualquier compuesto no clasificado como orgánico.

Compuesto orgánico.- Molécula que contiene átomos de carbono, por lo común combinados entre sí y con átomos de uno o más elementos distintos, tales como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, cloro y flúor.

Contaminante.- Toda materia o energía en cualquiera de los estados físicos y formas que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua y suelo o flora y fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural.

Contaminante criterio.- Condiciones de concentración para ciertos contaminantes conocidos como peligrosos para la salud humana presentes en el aire y que constituyen los principales parámetros de calidad del aire.

Contaminación Atmosférica.- Cualquier cambio en el equilibrio de los componentes naturales de la atmósfera que alteren las propiedades físicas y químicas del aire.

Contaminante primario del aire.- Sustancia que se agrega de manera directa al aire por eventos naturales o de actividades humanas, y que se presenta en una concentración peligrosa.

Contaminante secundario del aire.- Sustancia peligrosa que se forma en la atmósfera cuando un contaminante primario del aire reacciona con componentes normales del aire o con contaminantes de éste.

Delicuescente.- Propiedad de algunas sustancias sólidas de absorber la humedad del aire y de disolver en ella.

Elemento traza.- Elemento químico que se presenta y es requerido en pequeñas cantidades.

Epidemiología.- Ciencia de la salud que estudia la distribución y los determinantes de la frecuencia de las enfermedades de las poblaciones humanas.

Especie química.- Se usa comúnmente para referirse de forma genérica a átomos, moléculas, iones, radicales, etc. que sean el objeto de estudio.

Estación de monitoreo.- Conjunto de elementos técnicos diseñados para medir la concentración en el aire de forma simultánea, con el fin de calidad en un área determinada.

Estándares de calidad del aire.- Nivel de contaminantes establecido por los reglamentos que no debe superarse en un momento dado en una línea definida.

Fotoquímica.- Estudio de reacciones químicas provocadas o activadas por la luz.

Fuentes de emisión fijas.- Son aquellas que se encuentran establecidas en un lugar determinado y su emisión se produce siempre en este mismo lugar, pueden ser desde una industria en particular hasta un vertedero de basura o un área agrícola.

Fuentes de emisión móviles.- Son aquellas cambian su ubicación con respecto al tiempo.

Hidrocarburo.- Compuesto orgánico de átomos de carbono e hidrógeno.

Humedad relativa.- Contenido de vapor de agua en el aire a una temperatura concreta, expresado como un porcentaje del vapor de agua necesario para llegar a la saturación a esa misma temperatura.

Humina. - Tiene un peso molecular mayor a un millón de una, es negro e insoluble en agua.

Humus.- Residuo ligeramente soluble de material orgánico no digerido o parcialmente descompuesto, que se encuentra en el suprasuelo (o suelo superficial). Este material ayuda a retener agua y nutrientes solubles en agua, los cuales, pueden entonces ser capturados por las raíces de las plantas.

Inversión térmica.- Colocación de una capa de aire frío y denso, como atrapada bajo una capa de aire caliente menos denso. Esto impide el desarrollo de corrientes de aire ascendentes. En una inversión térmica prolongada, la contaminación en la capa de aire atrapada puede llegar a niveles peligrosos.

Ión.- Átomo o grupo de átomos con carga eléctrica positiva o negativa.

Ión Acuosoluble.- Ión soluble en agua.

Medio ambiente.- Espacio o lugar físico del planeta, ya sea aire, agua o suelo; donde la sociedad interactúa con la naturaleza en un contexto de relaciones socioeconómicas de producción, distribución, cambio y consumo; así como relaciones culturales y religiosas; y en un referente temporal con la finalidad de satisfacer las necesidades básicas o de lucro que permitan formar una mejor calidad de vida.

País desarrollado.- País altamente industrializado y con un PNB elevado por persona.

País en vías de desarrollo.- País con un grado de industrialización y con un PNB por persona de bajo a moderado. La mayor parte de estos países se encuentran principalmente en África, Asia y América Latina.

Partes por millón.- Número de partes de un producto o sustancia que se encuentran en un millón de partes de un gas, un líquido o en un sólido particular.

Partículas suspendidas.- Minúsculos trozos de materia (líquida o sólida) flotando en el aire, cuyo diámetro oscila entre 0.01 y 100 μm . No corresponden a un solo contaminante, sino a una mezcla de muchas subclases de contaminantes que a su vez representan una amplia gama de sustancias química y físicamente muy diversas, cuyo origen es otro.

Sustancias biogénicas.- Son todas aquellas sustancias químicas producidas y transformadas por los seres vivos.

Sustancia tóxica.- Agente exógeno, xenobiótico que produce efectos adversos en los organismos vivos.

1. Introducción

Los seres humanos han construido su entorno a expensas del medio ambiente, historias recientes muestran que la evolución de la civilización cultural y los avances tecnológicos ha conducido a la expansión de la destrucción ambiental. La actividad humana contemporánea y su impacto sobre el ambiente natural son consecuencia básicamente del desarrollo de la civilización dirigido por necesidades primarias humanas que han aumentado la habilidad del hombre de explotar los recursos naturales y han crecido bajo el paradigma de producción y consumo. Es evidente que la complejidad del desarrollo moderno; que integra el crecimiento industrial y económico, no se hubiera consumado sin el correspondiente costo ambiental. El desarrollo ha sido analizado históricamente como sinónimo de progreso, sin embargo, éste ha traído paralelamente, la crisis ambiental contemporánea que se refleja en la interrupción de los ciclos hidrogeoquímicos y en el flujo de contaminantes hacia los sistemas naturales (Khalaf, 2003).

Existen varios eventos en la historia que han documentado cómo la contaminación atmosférica ha llevado a las poblaciones a estados de emergencia, incluso a la muerte de algunos individuos, tal es el caso de: a) el humo negro en Londres en diciembre de 1952 donde se estimó que el incremento en la concentración de humo negro y de dióxido de azufre en el aire fue excesiva; situación que condujo a 4,000 muertes; b) la presencia de partículas de carbón y de SO₂ en Bélgica en 1930 y en Donora Pensilvania en 1948. Como respuesta al problema de salud pública se iniciaron fuertes avances en la delimitación del tipo y concentración máxima permisible de contaminantes a la atmósfera (Ghio *et al.*, 1999).

La contaminación del aire y su impacto en la salud humana es un problema que se sigue manifestando principalmente en las megaurbes, de forma diferencial entre regiones dependiendo del desarrollo económico, político y tecnológico, así como de factores climáticos, topográficos, de la naturaleza y calidad de las fuentes energéticas disponibles (Fenger, 1999). No obstante, existen una serie de características que comparten las distintas regiones del mundo, como se sabe es ampliamente conocido que el grado de industrialización que acompaña a un país que

se desarrolla, va de la mano del incremento dramático de las emisiones a la atmósfera, esta situación se ha presentado en diversas ciudades de países desarrollados (Avakian *et al.*, 2002) que se vieron en la necesidad de disminuir y controlar la emisión de sus fuentes fijas y móviles. Algunos casos son más graves que otros, sobre todo, porque países industrializados con legislaciones ambientales estrictas, transfieren su tecnología a megaciudades emergentes con nulos o incipientes cuadros normativos, que además enfrentan altas tasas de crecimiento y densidades poblacionales, expansiones urbanas no planificadas, aumento en el número de viajes persona/automóvil y la consecuente expansión del parque y del tránsito vehicular y sistemas de pavimentación entre otros factores. El Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) es uno de estos casos graves que hay que estudiar, entender y resolver.

En el mundo industrializado, desde la década de los 70, la calidad del aire se ha venido valorando a través del monitoreo continuo y automatizado de contaminantes atmosféricos criterio (dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas atmosféricas y algunos otros productos derivados de la quema de combustibles fósiles), realizado vía redes especializadas de monitoreo atmosférico. La dimensión del problema, en países en vías de desarrollo o en algunos países con economías en transición, es limitada y los datos históricos de su evolución en el tiempo son escasos (Fenger, 1999). Hay países donde la evaluación de los inventarios de emisiones ha servido como base en la estimación de la tendencia general y regional de la calidad del aire y en la delimitación de fuentes emisoras y su impacto en la contaminación del lugar, a través de estos bancos de datos se sabe que la quema de combustibles fósiles y el tránsito vehicular contribuyen con la formación primaria o secundaria de contaminantes (Zheng y Fang, 2000).

Sin embargo, a través de la información que proporcionan los inventarios de emisiones es difícil pronosticar el impacto de la contaminación en sus vecindades, es decir, de sus variaciones espaciales (patrones de transporte y dispersión de contaminantes) y la aparición de otros contaminantes sobre todo los de tipo secundario. La contrastación de los inventarios con las bases de datos generadas por las redes de monitoreo posibilitará el entendimiento del grado de contribución de

las actividades humanas a la contaminación atmosférica. Con los datos existentes, la valoración actual del problema de la contaminación atmosférica muestra que, por lo menos siete megaurbes del mundo exceden diaria o anualmente, los niveles máximos permisibles para la protección a la salud, de tres o más de los contaminantes criterio o críticos (Cd. de México, Beijing, Los Ángeles, São Paulo, Moscú, El Cairo y Yakarta). Casi siempre uno de estos contaminantes corresponde a las partículas atmosféricas (Avakian *et al.*, 2002).

Específicamente, el problema de la contaminación por (PA), ha recibido en los últimos años particular interés, debido a que, la exposición de las poblaciones urbanas a altas concentraciones de dichas partículas, se ha relacionado con efectos adversos a la salud y porque se trata de un componente ubicuo del aire, cuyo entendimiento y control son limitados. El manejo de la contaminación por PA requiere del desarrollo de estrategias de control, que a su vez, dependen del conocimiento de los componentes que las integran y las fuentes responsables. La mayor parte de estudios epidemiológicos que evidencian los efectos adversos a la salud humana por exposición a contaminantes atmosféricos, así como los estándares que gobiernan actualmente las emisiones de este tipo de contaminantes, se han fundamentado en la evaluación de la concentración y tamaño, dejando al margen la composición química de esta compleja mezcla (Harrison y Yin, 2000).

Por cuestiones técnico-económicas y por su conocida toxicidad, se evalúan permanentemente las concentraciones de distintos tamaños de PA, partículas suspendidas totales (PST), partículas menores de 10 μm (PM_{10}) y partículas iguales o menores a 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Las más pequeñas son predominantemente de origen antropogénico, tienen mayor persistencia en el aire, tienen alta probabilidad de que su composición química se modifique en la atmósfera y de llegar a las partes más profundas del sistema respiratorio (Harrison y Yin, 2000), por lo que son más tóxicas. En tanto que en las PA más grandes son frecuentemente de origen natural y tienen un menor impacto en la salud humana, ya que se depositan en la parte superior del tracto respiratorio, donde más fácilmente pueden ser expectoradas y por consecuencia tener una menor toxicidad.

En la atmósfera de zonas urbanas y suburbanas, el estudio de la distribución de tamaños de PA muestra cambios más pronunciados en la fracción fina que en la fracción gruesa, sin embargo, el conocimiento que se tiene de las partículas menores es limitado sobre todo para la descripción de sus características químicas (Fang *et al.*, 2002). Esta situación ha intensificado la evaluación de esta fracción sobre todo en países desarrollados y con el propósito final de entender la contribución de factores como fuentes emisoras, condiciones geográficas y meteorológicas, etc., y cuyo conocimiento puede contribuir al diseño de estrategias para su control y consecuente impacto a la salud. Sin el detalle de la composición química de las PA, es casi imposible identificar con precisión las fuentes de contaminación y su relativa abundancia.

La información existente en lo que se refiere a composición química de las PA, muestra que los constituyentes inorgánicos como los sulfatos, los nitratos, el amonio y la sal de mar han sido el foco de atención de los investigadores, por esta razón se tiene un mayor conocimiento de ellos. La caracterización física y química de la fracción orgánica ha recibido menor atención porque es más difícil evaluarla debido a que su grado de complejidad es mayor; por este motivo existe una menor cantidad de información al respecto. A través de cientos de compuestos separados e identificados por cromatografía de gases- espectrofotometría de masas, la masa total de todos los compuestos individuales sólo se ha cuantificado de 10-20% del carbón orgánico total. La información de los compuestos orgánico solubles en agua aún es menor, se estima que sólo representa una fracción significativa entre el 28-77% del total orgánico dependiendo de la localización de la muestra (Varga *et al.*, 2001).

Al ser la atmósfera una unidad de procesamiento de compuestos orgánicos es importante entender la complejidad física y química de los procesos a los que son sometidos los contaminantes derivados de fuentes naturales y antropogénicas, siendo de gran relevancia lo que ocurre en la atmósfera de zonas urbanas. En virtud de que esta situación tiene influencia en su transformación química, transporte, dispersión y deposición. Adicionalmente, el tipo y cantidad de compuestos asociados con la fracción orgánica de las PA depende del tamaño de la partícula y de factores espacio-temporales, como ejemplo, se sabe que en el año de 1997 en la Ciudad de

México se reportó un alto contenido de carbón orgánico (aproximadamente el 50% de la masa) en la fracción fina de las PA (Mazurek, 2002).

La caracterización de los de los compuestos orgánicos es difícil por la gran diversidad de fuentes de emisión y de las innumerables vías de formación que pueden seguir. Un grupo de singular complejidad corresponde a las macromoléculas integradas en las PA, dado que muchas de ellas pueden ser de naturaleza biogénica, aunque también pueden provenir de reacciones en la atmósfera, como sucede con los compuestos orgánicos volátiles (COV) que pueden ser oxidados a compuestos multifuncionales con bajas presiones de vapor tendientes a condensar, para formar partículas o bien pueden reaccionar con otros constituyentes y aumentar su peso molecular, disminuir su volatilidad e incrementar así su tendencia a condensar (Barsanti y Pankow, 2006).

Desde hace 4 décadas y una vez que se generó un mayor conocimiento del contenido orgánico en las PA, se sugirió que compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles emitidos de fuentes primarias pueden producir polímeros secundarios de alto contenido de carbón, al mismo tiempo están involucrados en la formación de las gotas de las nubes y neblina. Actualmente, se estima que una gran proporción de la fracción orgánica soluble en agua (por arriba del 59 %) se relaciona con compuestos que incluyen proteínas y sustancias que se comportan como ácidos húmicos. En algunos países se ha reportado que las proteínas y sus derivados se cuentan en ~10 % del carbón orgánico soluble en agua (COSA), de las PA. Su presencia adquiere importancia atmosférica porque pueden actuar como surfactantes, reaccionar con gases traza como el ozono u óxidos de nitrógeno y afectan la salud pública como alérgenos (Mikhailov *et al.*, 2004).

Otro estudios, han mostrado que partículas derivadas de ambientes rurales y urbanos (Havers *et al.*, 1998; Decesari *et al.*, 2001; Samburova *et al.*, 2005; Dinar *et al.*, 2006), las provenientes de neblina y de muestras de ambientes marinos, así como de aerosoles derivados de la quema de biomasa contienen entre el 20-70% de peso de la fracción de COSA, esta fracción está constituida básicamente por ácidos carboxílicos de alto peso molecular (Graber y Rudich, 2006; Dinar *et al.*, 2006).

Por otra parte, se tiene conocimiento de que la fracción orgánica de alto peso molecular puede contener compuestos con complejas estructuras aromáticas de heterogéneos grupos funcionales como los fenólicos y los ácidos (Decesari *et al.*, 2001; Varga *et al.*, 2001; Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Dinar *et al.*, 2006), que tienen cierta similitud con las sustancias húmicas provenientes de fuentes terrestres y acuáticas. Sin embargo, su origen es incierto dado que pueden corresponder a la síntesis secundaria de materia orgánica atmosférica vía foto oxidación de precursores primarios biogénico- antropogénicos o pueden ser resultado de la erosión eólica, de fracciones de vegetación o provenir de la emisión directa de la quema de biomasa y hollín del escape de los automóviles (Gao *et al.*, 2004; Samburova *et al.*, 2005; Dinar *et al.*, 2006). A este grupo de compuestos se les ha denominado HULIS (compuestos orgánicos con comportamiento físico y químico similar al de los ácidos húmicos).

La presencia de las macromoléculas como los Hulis, término introducido por primera vez por Havers *et al.*, 1998, se ha inferido de mediciones realizadas en aerosoles completos o en la fracción acuosoluble de los mismos. Su determinación cuantitativa está todavía sujeta a grandes incertidumbres conceptuales y experimentales (Puxbaum *et al.*, 2005) dado que se trata de compuestos ubicuos y su determinación está sujeta a la aplicación de distintos métodos analíticos aún en discusión.

En México existen incipientes estudios que describen la composición química de las PM₁₀ y PM_{2.5}, la mayor parte de la investigación que se han realizado en el AMCM ha sido con un enfoque predominante hacia la evaluación de especies inorgánicas y muy poco se ha analizado el comportamiento de especies orgánicas, como las macromoléculas. Algunos de ellos reportan evaluaciones de hidrocarburos poliaromáticos (HPA's), constituyentes de importancia genotóxica y carcinogénica (Gutiérrez, 2005), así como del inicio de la evaluación de proteínas y ácidos húmicos (Olivos, 2005).

En el contexto de lo expuesto queda claro que existen muchas interrogantes con relación a la caracterización química de la fracción orgánica y particularmente de la fracción orgánica soluble en agua, motivo por el cual nuestro grupo de trabajo ha

situado ésta fracción como un punto de prioridad para su estudio, partiendo de esta premisa el estudio se orientó hacia la evaluación del contenido de iones solubles, proteínas y sustancias tipo HULIS en el extracto acuoso de PA de diferentes tamaños provenientes de distintas regiones del AMCM y se analizaron las interrelaciones entre estos solutos y sus asociaciones con otras variables del medio como la concentración de contaminantes criterio que coexisten con ellas. El propósito final del trabajo es aportar información relacionada con la composición química de las PA para que en futuros trabajos se oriente la caracterización de las principales fuentes emisoras y que coadyuve a la toma de decisiones acerca de la prioridad de su control.

Justificación

Existen numerosas razones que soportan la pertinencia de investigaciones relacionadas con la caracterización de la composición química de las PA en regiones urbanas, a continuación citaremos algunas de ellas:

1. Persistente y severa contaminación por PA en megaregiones como es el caso del AMCM en la que coinciden peculiares características.
 - a. Segunda megaurbe más poblada del mundo, con condiciones fisiogeográficas particulares como: cuenca semicerrada, clima poco favorable para la dispersión de contaminantes, situada a una gran altitud, con vulcanismo y gran incidencia de incendios forestales y vulnerabilidad a desastres tanto naturales como provocados por el hombre (Bravo *et al.*, 2002).
 - b. Ampara la quinta parte de la población nacional, que está expuesta de manera cotidiana a altos niveles de contaminación, con bajos niveles de atención médica formal, con una gran proporción de subsectores más susceptibles (29% niños entre 0 – 14 años y 7% adultos tercera edad \geq 60 años).
 - c. Con datos de monitoreo atmosférico formal, pero con necesidades crecientes de complementación sobre todo en lo que se refiere a la

composición química y particularmente a la fracción orgánica asociada a las PA. Información determinante para una mejor toma de decisiones, evolución de normatividad y control de la contaminación.

2. La contaminación por partículas es un tópico prioritario de estudio tanto en países desarrollados, como en países en vías de desarrollo, sobre todo por su asociación con: a) la incidencia de enfermedades cardiorrespiratorias agudas y crónicas, b) el incremento de los índices de mortalidad. Entre los hallazgos más relevantes se encuentra que ante incrementos de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2.5}$ hay un aumento de 1.6% en las muertes diarias de las personas mayores de 65 años y de 6.9% en la mortalidad infantil (menos de 1 año de edad) y que un aumento de la misma magnitud en las PM_{10} , se asocia con un incremento de 4% de las muertes totales diarias (SMA-GDF, 2006).
3. La composición química de la fracción orgánica de las PA es un área de investigación emergente, multi e interdisciplinaria por varias razones:
 - a. Aportaría información relacionada con las fuentes emisoras de las PA, situación necesaria para establecer estrategias de control.
 - b. Se trata de una fracción orgánica en donde cerca del 20% de la masa ha sido estudiada cuali y cuantitativamente como componentes individuales para algunas ciudades de países desarrollados. El 80% remanente de la masa aún no ha sido dilucidada y puede contener especies químicas de impacto ambiental.
 - c. La perspectiva química de las PA continúa al presente siendo un desafío, dada la gran asociación de moléculas y las variaciones en la concentración asociadas a esta compleja mezcla orgánica. El protocolo analítico debe ser robustecido y cuantificar las varias formas de compuestos orgánicos, (grupos funcionales y clases de compuestos) (Mazurek, 2002).

Hipótesis y objetivo del estudio

Hipótesis

El contenido de macromoléculas en las PA urbanas es dependiente de la región y tiempo de colección y guarda relación con el contenido de algunos componentes inorgánicos y con gases circundantes.

Objetivo General

Evaluar la presencia de aniones y macromoléculas solubles en agua en PM_{10} y $PM_{2.5}$ del AMCM, colectadas en cuatro regiones y en distintos meses de los años 2002, 2003 y 2004; así como analizar la relación estadística entre ellas y con gases criterio que coexisten en el mismo tiempo y espacio.

Objetivos específicos

1. Evaluar la concentración de cloruros, sulfatos, nitratos, proteínas y sustancias con comportamiento físico y químico similar al de los ácidos húmicos, asociadas a PM_{10} y $PM_{2.5}$ colectadas en diferentes Merced, Pedregal, Tlalnepantla y Xalostoc en las épocas seca fría 2002-2003, caliente 2003 y húmeda 2004.
2. Estimar factores de correlación y/o relaciones moleculares entre los distintos componentes de las PM_{10} y las $PM_{2.5}$.
3. Contrastar los resultados con lo reportado en estudios previos.

2. Marco teórico

2.1 Directrices y prioridades en materia de investigación de partículas atmosféricas.

Los investigadores preocupados por las consecuencias de la contaminación ambiental, han encontrado que son variados los factores que afectan la salud tanto de los seres humanos, como de los ecosistemas, la mayoría de esos conocimientos han sido derivados de estudios de epidemiología ambiental, donde un punto de

acuerdo es la relación existente entre la exposición humana a los peligros ambientales y a la salud, tratando de amortiguar los efectos dañinos de la exposición a los contaminantes ambientales, se han establecido directrices y prioridades en la investigación de las PA en todo el mundo (Wcislo *et al.*, 2002).

Hay varias interrogantes que aún no han podido ser contestadas, como son la relación que hay entre las partículas atmosféricas y la salud pública, lo que ha estimulado a algunas organizaciones preocupadas, incluyendo a la EPA y WHO para analizar y recomendar necesidades prioritarias de investigación y mejorar los estándares de calidad en materia de partículas atmosféricas.

Para poder dar respuesta a esas preguntas se han establecido prioridades como son:

- a) Determinar los mecanismos que expliquen la mortalidad y morbilidad asociados con altos niveles de partículas en el ambiente,
- b) Establecer relación entre los efectos en las partículas con otros contaminantes,
- c) Asociar la emisión de las partículas con diferentes responsables biológicos,
- d) Determinar las fuentes de emisión,
- e) Evaluar la composición química y las propiedades físicas para explicar la relación entre las concentraciones ambientales monitoreadas y los promedios de exposiciones personales.

Estas son algunas de las incertidumbres que se requiere responder a través del análisis de bases de datos tan amplias como para crear modelos o nuevas técnicas y equipo adecuado y así poder diagnosticar los efectos de la exposición a contaminantes para los estudios enfocados a dar una descripción más abundante del origen y fuentes de emisión, morfología, propiedades físicas y químicas, así como de sus propiedades termodinámicas (Husar y Husar, 1996). Algunas partículas son líquidas, otras son sólidas; otras más contienen el centro rodeado por líquidos, y algunas más son cadenas de aglomerados. Con toda esta variedad de incertidumbres es necesario tomar en cuenta tanto el tamaño de la partícula al igual

que la composición química como factores importantes para determinar los potenciales impactos en la salud humana (Allen *et al.*, 2001).

A diferencia de otros contaminantes críticos, las PA corresponden a una entidad no bien definida, no tienen fórmula química específica. El término de PA, es más bien genérico que se usa para describir minúsculos trozos de materia (líquida o sólida) flotando en el aire (Obot *et al.*, 2002). Los diámetros de las partículas se extienden en cuatro órdenes de magnitud, desde unos pocos nanómetros hasta un ciento de micrómetros. Las partículas generadas por la combustión, como las de plantas de generación de energía, de automóviles y hasta humo de tabaco, pueden ser tan pequeñas como $0.01\mu\text{m}$ y tan grandes como $1\mu\text{m}$. Las partículas producidas en la atmósfera por procesos fotoquímicos tienen un diámetro de 0.05 a $2\mu\text{m}$. Las cenizas producidas por combustión de carbón tienen un rango de $0.1\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$. Los polvos que transporta el viento, pólenes, fragmentos de plantas y polvos de cemento son generalmente de un diámetro mayor a $2\mu\text{m}$. El tamaño es uno de los parámetros más importantes que determinan el tiempo de vida en la atmósfera, la deposición, y las propiedades ópticas de las partículas. El tamaño de partícula tiene una fuerte influencia en la visibilidad y el balance de radiación solar en la atmósfera (Husar y Husar, 1996).

Las fuentes de emisión, los mecanismos de formación y la composición química de las partículas clasificadas como finas y gruesas representan dos modos de aerosol diferentes, con patrones espaciales y temporales también diferentes. En el modo grueso, las partículas de polvo tienden a ser más variables en el espacio y en el tiempo y pueden ser suspendidas a través de actividades naturales o inducidas por los humanos. Las partículas finas son mayormente de origen secundario y su patrón espacio temporal es regional (Husar y Husar, 1996).

Para fines técnicos no se consideran como un solo contaminante, sino más bien una mezcla muy compleja de agregados de diferentes tamaños así como de composición, derivadas de múltiples orígenes, incluyendo emisiones primarias naturales (biogénicas) y antropogénicas (sintéticas y pirogénicas); al igual que la formación secundaria de aerosoles provenientes de transformaciones de gases a

partículas (Ej. condensación de compuestos semivolátiles) y de reacciones químicas atmosféricas (Ej. oxidación de SO₂ a sulfatos) (Obot *et al.*, 2002), que a su vez pueden tener tanto orígenes inorgánicos como orgánicos.

2.2 Megaciudades, urbanismo y contaminación atmosférica

El Área Metropolitana de la Ciudad de México presenta algunas limitaciones que frenan su desarrollo económico; como son: su elevada concentración demográfica, contaminación ambiental, escasez de recursos naturales, desequilibrio hidráulico, centralismo político y falta de coordinación entre los responsables del gobierno y su administración; enfatizando en el proceso de urbanización y los retos sociales y económicos. El proceso de urbanización incrementó los asentamientos humanos precarios con tendencia al aumento de la mancha urbana y la conurbación creándose la llamada megalópolis (metrópoli de metrópolis) (Iracheta, 2004).

Desde la década de los 80, en medio de la crisis económica y del ajuste estructural neoliberal, la configuración territorial del AMCM ha estado sometida a un proceso de cambio, caracterizado por un patrón de crecimiento y estructuración urbana regido por la iniciativa privada, el libre mercado, la desregulación y el debilitamiento de la política estatal. (SMA.GDF. 2006). Este espacio fue el de mayor dinamismo económico nacional, tanto en la sustitución de importaciones como en el desarrollo del mercado interno con la protección gubernamental; sin embargo, las políticas nacionales situaron la economía en el exterior y la búsqueda de estabilidad financiera, con la consecuente pérdida de crecimiento y empieza a predominar el sector servicios en detrimento de las industrias más débiles, principalmente las pequeñas y micro empresas (Iracheta, 2004).

La siguiente etapa de expansión territorial de la ciudad de México, se inicia con la década de los 90; corresponde a un fenómeno que se denomina megalopolización. El proceso se lleva a cabo en la Región Centro, integrada por las capitales de las entidades federativas, casi todas ellas capitales de Hidalgo, México, Morelos, Puebla, Tlaxcala y D.F. constituyendo un nivel cuantitativo y cualitativamente distinto de la concentración urbana (SMA-GDF, 2006).

En el escenario demográfico del AMCM para el año 2020 tendrá 21,8 millones de habitantes (UNPD, 2009), por lo que urge el cumplimiento del Programa de Ordenación de AMCM. Con la aplicación de estrategias de descentralización, retención de la población dentro del D.F. y de la distribución del crecimiento demográfico en las ciudades que forman la Región Centro (Iracheta, 2004).

El crecimiento demográfico previsto para el Distrito Federal hasta el 2025 requiere de la construcción de alrededor de 7,600 viviendas nuevas, anuales. Para satisfacer esta demanda se necesitarían alrededor de 16,000 ha de terreno, considerando que la densidad poblacional se duplique es decir, pase de 120 a 300 hab/ha. Esta demanda es un reto para cualquier gobierno, si se quiere evitar que el suelo de conservación continúe perdiéndose. En el período 2001-2006, el GDF habrá construido cerca de 60 mil viviendas nuevas y llevado a cabo anualmente 15 mil acciones de mejoramiento y ampliación de casas-habitación (SMA-GDF, 2006).

La metrópolis se ha expandido siguiendo los ejes de comunicación, absorbiendo poblados y devorando casi todos los espacios, sin tomar en cuenta las necesidades de áreas abiertas y ambientales. Este proceso ha provocado la conurbación de viejos pueblos ubicados en las delegaciones del Distrito Federal y en los municipios del Estado de México; y nuevas conurbaciones, a partir de la acción del mercado ilegal de suelo y como producto de la acción de los desarrolladores o en muchos casos, del propio Estado, cuando con el afán de reducir los costos de suelo, se han construido más proyectos habitacionales en lugares de la periferia. La urbanización metropolitana ha sido un proceso que se ha desarrollado en buena parte al margen de las normas y orientaciones establecidas en los planes de desarrollo urbano. Esto ha permitido que sean fuerzas distintas al Estado las que conduzcan la urbanización. Al mismo tiempo de la urbanización informal, el proceso más o menos formal de urbanización se orienta a formar espacios urbanos unifuncionales, así como una urbanización de baja densidad (espacios residenciales para las clases medias y altas y asentamientos precarios para los grupos de menores ingresos). Hay un olvido de las áreas centrales; disminuye la densidad de población y se transforman los usos del suelo; experimentándose una degradación urbana que ayuda a incrementar el crecimiento de la periferia. Como resultado se expanden los marcos espaciales de

actividades urbanas, se aumenta la demanda de transporte y el consumo de combustibles, y con ello, la degradación de la calidad del aire, mientras se subutiliza la infraestructura urbana construida que con costos crecientes de las redes de servicios (Iracheta, 2004).

El problema fundamental de la contaminación atmosférica en el AMCM es resultado de la sobrecarga de un recurso común ambiental como es la cuenca atmosférica; que está a la vez asociado con la demanda sobre otro recurso común, como lo es la capacidad de la infraestructura vial y, en general, de los recursos territoriales. Dicha sobrecarga puede ser explicada en función de la demanda por kilómetros recorridos en vehículo privado, el número de vehículos en circulación, el congestionamiento vehicular, la superficie del área metropolitana ocupada por vialidades y la eficiencia energética de los vehículos, así como por el volumen, tipo y calidad de los combustibles que se utilizan y el control de emisiones en relación a las particularidades geográficas, climáticas y demográficas de la zona (SMA-GDF, 2006).

El alto consumo de combustibles de los vehículos automotores, lo obsoleto del parque vehicular, y los patrones inadecuados de movilidad urbana son las causas de las emisiones contaminantes que afectan a la zona metropolitana. El parque vehicular ha crecido de forma persistente durante los últimos años, considerándose que el 71% son vehículos privados y el resto taxis, colectivos, autobuses y vehículos de carga. Se estima que en la actualidad circulan 3 millones de automotores, y de ellos, sólo un 45% tiene más de 10 años de uso, complicando el problema de la contaminación. Problemas que son causados por la estructura de los viajes, en donde se observa que la mayoría de ellos se lleva a cabo en vehículos de baja calidad ambiental y, muy pocos, en sistemas colectivos eficientes de baja emisión de contaminantes; se estima que actualmente se realizan alrededor de 36 millones de viajes/persona/día siendo el automóvil particular utilizado en el 21.4% de los mismos y los microbuses en más del 55%. Desde el punto de vista social, el uso del automotor es poco justificable ya que sólo la quinta parte de la población viaja habitualmente en ellos (SMA-GDF, 2006).

Se puede considerar que el uso del automóvil es causa y resultado de la creciente expansión de la mancha urbana, que conduce a la necesidad de viajar distancias cada vez más largas aumentando la demanda total de kilómetros recorridos, además, debe reconocerse que hay una gran cantidad de costos externos ocasionados por el uso del automóvil que son asumidos por toda la sociedad y no sólo por los propietarios de vehículos automotores; entre los que destacan los gastos por enfermedades debidas a la contaminación (hospitalización, medicinas, etc.), depreciación inmobiliaria por deterioro atribuible a vialidades y congestionamiento, la disminución y/o pérdida de productividad, la pérdida de horas/hombre en los congestionamientos, la pérdida de vidas humanas por accidentes, el daño a bosques y cultivos causados por los oxidantes fotoquímicos y costos de oportunidad por el uso del espacio y la infraestructura pública (SMA-GDF, 2006).

2.3 Fuentes emisoras y composición de las PA

2.3.1 Fuentes de origen natural y antropogénico

Las emisiones naturales son el resultado de procesos debidos a la erosión del suelo, el vulcanismo y los vientos dominantes en un sitio determinado, así como también los incendios forestales y los océanos. La estimación de las fuentes naturales es incierta ya que en escala global la superficie de los polvos resuspendidos hacen una gran contribución al total de las emisiones naturales, mientras que la actividad volcánica también contribuye con algunos contaminantes en la región. Los aerosoles marinos generados por la brisa marina y la acción de las olas pueden contribuir alrededor de un 10% del total de las emisiones de los elementos metálicos, mientras que los que contienen aerosoles biológicos son importantes en las regiones forestales. Otros más están contenidos en las emisiones de combustión de biomasa (Allen *et al.*, 2001).

Los aerosoles emitidos por actividad antropogénica están en relación a su fuente de emisión y exhiben características relevantes de (tamaño, concentración y densidad) diversas especies químicas, que contienen algunas entidades inorgánicas y muy complejas mezclas de componentes orgánicos que pueden ofrecer identificación inequívoca de su fuente (Del Borghi *et al.*, 1999). Se considera que la combustión de combustibles fósiles es una fuente principalmente antropogénica de Be, Co, Hg, Mo,

Ni, Sb, Se, y V, también una gran contribución de As, Cr, Cu, Mn y Zn. Mientras que los procesos industriales metalúrgicos producen grandes emisiones de As, Cd, Cu, Ni y Zn. Las emisiones de la combustión de gasolina y diesel de los automóviles contienen cantidades variables de Pb, Fe, Cu, Zn, Ni y Cd y hule de la abrasión de las llantas que es una fuente de Zn (Allen *et al.*, 2001).

2.3.2 Fuentes de origen de componentes inorgánico y orgánico

Hasta hace poco tiempo los componentes inorgánicos fueron el principal foco de atención (los aniones, los cationes y sal de mar), con los datos que este conocimiento ha generado, se puede considerar que estas especies han quedado relativamente conocidas. Dentro de los componentes inorgánicos conocidos ampliamente por los datos que se tienen de las siguientes especies son: Al, Ca, Mg, Pb, Na⁺, V, Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄⁼, Br⁻, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, K⁺, Ba, Cu, As, Be, Hg, Cr y CE (carbón elemental) y algunos más (Zeng y Fang, 2000).

Respecto a la evaluación de la composición química de la fracción orgánica algunos estudios practicados a los aerosoles urbanos han demostrado que uno de los componentes que se encuentra en proporción apreciable es el material carbonáceo, tanto en forma elemental como orgánica, de ahí que la combinación de ellos proporcione tal cantidad de compuestos orgánicos que aún no se han podido determinar y surgen gran cantidad de interrogantes acerca de su composición. Entre los compuestos orgánicos que se han identificado en muestras de PM₁₀, se incluyen alcanos, alquenos, HPA's, hidrocarburos oxidados incluyendo ácidos, aldehídos, quinonas, fenoles, ésteres y compuestos orgánicos con nitrógeno y azufre (Carnelley y Le, 2001).

Los compuestos orgánicos en los aerosoles son ampliamente usados como indicadores para analizar las fuentes de emisión, tanto en el aire intramuros como en el de las zonas urbanas. La investigación de la contaminación intramuros y la de zonas urbanas han reportado literatura en la que se han aplicado trazadores orgánicos e inorgánicos, por lo que hay que continuar mejorando los programas de investigación del cambio global y los trazadores moleculares son un aspecto muy importante. Se han hecho progresos en definir nuevos trazadores orgánicos en los

aerosoles, debido principalmente al desarrollo de la sensibilidad de los instrumentos y las aplicaciones de los compuestos biomarcadores elucidados en los registros geológicos por compuestos orgánicos geoquímicos, la caracterización de compuestos naturales por productos químicos y los compuestos sintéticos por la industria química (Simoneit, 2004).

Se ha demostrado que los compuestos orgánicos constituyen una fracción importante, de 10 a 70% del total de la masa del aerosol (Zapoli *et al.*, 1999; Decesari *et al.*, 2001), encontrándose que la mayor contribución que se puede identificar en las $PM_{2.5}$ es de carbón orgánico (OC), entre los que se han identificado se encuentran la combustión de madera, diesel, cocción de alimentos y motores de gasolina de vehículos, como también pequeña contribución de gas natural al quemarse, polvo de caminos pavimentados y desechos de vegetación (Zheng *et al.*, 2002).

2.3.3. Composición química de las PA.

Tomando como base lo descrito previamente, es evidente que la composición química de las PA está fuertemente influenciada por las fuentes primarias de emisión de las mismas, no obstante esta misma composición depende también de reacciones secundarias, es decir de reacciones a las que están sujetos los componentes una vez emitidos y que dependen de las condiciones atmosféricas como gases circundantes, humedad y radiación entre otras.

La mayor parte de los estudios realizados en materia de composición química de las PA reportan la presencia de iones sulfato, amonio y nitratos, así como del ión hidrógeno; además de carbón elemental (CE), compuestos orgánicos diversos y metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y algunos de los considerados como pesados. Algunas de estas especies químicas son predominantes de la fracción fina en tanto que otras lo son de la fracción gruesa. Se ha observado que el Ca, Al, Si, Mg y Fe son abundantes en la fracción gruesa y se sugiere tienen origen eólico, algunos otros materiales primarios como el polen, esporas, plantas y desechos de animales se han reportado también como componentes importantes de la fracción gruesa. Especies del tipo potasio, cloruros y nitratos se han encontrado en ambas

fracciones (finas y gruesas), pero se sugiere que su origen no es común y depende de diversas fuentes, se especula que el potasio en las partículas gruesas proviene del suelo, en tanto que la presencia de esta misma especie química en las partículas finas se considera tienen su origen en emisiones derivadas de la combustión de biomasa, como sucede con la combustión de madera o cocinado de alimentos (USEPA, 2004).

El problema principal de la determinación de la composición química de las PA es su dependencia de la estación del año, de las actividades locales y regionales y de las condiciones meteorológicas. Por lo que es muy importante partir de que son variadas las propiedades químicas que se han estudiado, entre las que se cuentan la acidez, H^+ ; SO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , los componentes inorgánicos (sales, óxidos de metales), compuestos orgánicos (HPA's y sus derivados), componentes biológicos (alergenos y endotoxinas) y la interacción con otros contaminantes gaseosos (O_3 , SO_x , NO_x , CO) (Dreher *et al.*, 2000).

Actualmente, hablar de composición química de las PA requiere de entender la abundancia relativa de la mayoría de los componentes; algunos de los que se han mencionado son:

- 1.- Sulfatos: son derivados predominantemente de la oxidación en la atmósfera de SO_2 , que es oxidado muy lentamente (Harrison y Yin, 2000).
- 2.- Nitratos: están formados principalmente de la oxidación del NO_2 atmosférico y en mayor forma de nitrato de amonio, que está en equilibrio en la atmósfera, es precursor de gases de amonio y vapores de ácido nítrico. En algunos ambientes predomina el nitrato de sodio porque de NO_2 oxida mucho más rápido que el SO_2 , pero en forma menos uniforme (Harrison y Yin, 2000). Cuando los nitratos y los sulfatos son formados en la atmósfera por oxidación de NO_2 y SO_2 respectivamente, se dice que con toda seguridad tuvieron su origen en sus ácidos fuertes, ácido nítrico y ácido sulfúrico. El ácido nítrico es un vapor, el cual sólo puede ser incorporado a las partículas por una significativa degradación, por pérdida de su acidez y a través del desplazamiento del ácido clorhídrico de la sal de mar de las partículas para formar nitrato de sodio, o por neutralización del amonio para formar nitrato de amonio

(Harrison y Yin, 2000). En el caso de ácido sulfúrico, el ácido es no volátil y una vez formado es inmediatamente incorporado a las partículas, las cuales son subsecuentemente neutralizadas por el ión amonio atmosférico. En ambientes con bajas concentraciones de amonio las partículas reflejan una apreciable cantidad de ácidos fuertes o ácido sulfúrico no neutralizado.

3.- Ión amonio: el ión amonio en la atmósfera proviene de la reacción del amoniaco natural con el vapor de agua, mismo que es neutralizado progresivamente por la presencia de otros ácidos fuertes como el sulfúrico y el nítrico, para formar las correspondientes sales de amonio, sulfatos y nitratos (Harrison y Yin, 2000).

4.- Cloruros: la principal fuente de cloruros es la brisa marina que llega tierra adentro desde muy lejos de la costa. Los cloruros entran a las partículas como resultado de la neutralización del amoniaco de ácido clorhídrico vapor, el cual es emitido de fuentes tales como incineradores y plantas productoras de energía.

5.- Carbón elemental (CE) y carbón orgánico (OC): provienen de procesos de combustión, principalmente del tránsito vehicular, emitiendo partículas de hollín que contienen carbón en el centro en forma sólida (carbón elemental negro), con una superficie cubierta de compuestos orgánicos semi-volátiles debidos a la quema de gases (Harrison y Yin, 2000). Además el OC puede ser incorporado a las partículas como resultado de procesos fotoquímicos en la atmósfera lo que produce baja volatilidad de los compuestos del carbón (Harrison y Yin, 2000).

6.- Materiales biológicos: ha podido realizarse la caracterización del material de origen biológico que incluye pequeños organismos como polen, bacterias, esporas, excreciones y fragmentos de celulosa de las plantas (Harrison y Yin, 2000). Con la excepción de algunos virus, que hay generalmente en la fracción gruesa, y otras veces se ha caracterizado como OC separado del material biológico.

7.- Materiales de la corteza terrestre: incluyen polvo del suelo y de la erosión de los suelos y rocas con sus consecuentes derivados (sílice, hierro, etc.) que reflejan sus características y las condiciones de la superficie. Su concentración depende del clima, tanto como de los procesos que las suspenden en la atmósfera y que tienden a ser favorecidos por superficies secas y fuertes vientos (Harrison y Yin, 2000).

Al intensificarse las investigaciones sobre el origen y la composición molecular de las diferentes fracciones de compuestos químicos que integran a las PA y se ha intentado encontrar un número de marcadores moleculares que pueden ser indicativos su origen (como marcadores individuales o como patrones característicos de marcadores múltiples); la concentración del marcador puede también dar indicio de la magnitud de la fuente (Simoneit, 2004). Dentro de los compuestos que conforman las PA, existe un número importante de especies químicas que son características de ciertos tipos de fuentes; de aquí que, en lugar de regular todas las especies químicas, se puede hacer uso de algunos marcadores químicos, que están relacionados con sus precursores; su forma química proporciona información acerca de fuentes de emisión y determina su relación con otros contaminantes atmosféricos. Existe una clara sobreposición de fuentes que contribuyen a la presencia de una misma especie en las PA, lo que hace difícil de identificar las fuentes específicas que puedan ser responsables. Para subsanar esta dificultad se han empleado trazadores de la contaminación que pueden dar mucha información. Un trazador es un componente (compuesto químico) de las partículas que va a indicar la presencia de determinado contaminante presente en el aire, así como su distribución y su trayectoria porque ha sido incorporado a la atmósfera por procesos naturales y antropogénicos (Zheng y Fang, 2000).

Se ha demostrado que los trazadores inorgánicos pueden proveer información de las fuentes de la corteza terrestre, marina y fuentes antropogénicas, mientras que los marcadores orgánicos pueden dar información adicional de emisiones de combustión, actividad microbiana, y contribución biogénica de plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos (Zheng y Fang, 2000). Los siguientes elementos pueden ser escogidos como trazadores para un tipo de fuente específico: Cu para combustión de combustóleo de industria pesada, Pb para tránsito, Cd y Zn para plantas incineradoras de desechos y Cd y Cu para la industria cementera (Del Borghi *et.al.*, 1999). Los procesos industriales también guardan relación con la producción de polvo de aerosoles, el calentamiento residencial, las industrias cementeras y las fundidoras. Estas fuentes de emisión son junto con el tránsito los principales responsables de los trazadores de metales en relación con el tamaño del polvo

emitido, encontrando que la concentración de más elementos aumenta con el decremento en el tamaño de las partículas de polvo, mostrando una alta afinidad de metales pesados con las partículas más pequeñas. Los trazadores metálicos son incorporados a la atmósfera durante la combustión de combustibles fósiles y madera, así como de la incineración de basura (Del Borghi *et al.*, 1999).

La utilización de compuestos orgánicos de partículas como trazadores ha servido para entender la contribución de fuentes primarias de partículas finas y de concentraciones de OC en lo referente a la variabilidad estacional, por lo que los compuestos orgánicos pueden ser tratados como marcadores moleculares. Las partículas finas son una mezcla de muchos componentes que provienen de una gran variedad de fuentes. El conocimiento de la concentración en masa de las partículas finas no provee un claro y completo entendimiento de la naturaleza química y origen de contaminación local o regional del aire por lo que hay que continuar trabajando en la asociación entre las PA y la salud (Zheng *et al.*, 2002).

Se han identificado y cuantificado alrededor de 170 compuestos orgánicos en aerosoles extractables en solventes (SEOC), que son los más comúnmente usados en la identificación de fuentes. La materia orgánica en aerosoles se deriva de dos grandes fuentes: desechos biogénicos (residuos de plantas, bacterias, etc.) y emisiones antropogénicas (aceites, hollín, etc.). En general alcanos, alcoholes y HPA's, y ácidos grasos, así como compuestos trazadores, son las principales familias de SEOC en aerosoles y cada uno posee información característica de la fuente. De forma análoga los HPA's son conocidos por ser productos de procesos de combustión a alta temperatura, y ácidos grasos insaturados y la mayoría de los n-ácidos grasos (<C20) son de fuentes bacterianas. Los biomarcadores están presentes en los aerosoles y son muy usados para señalar compuestos pentacíclicos no aromáticos de la combustión de coníferas y HPA's policíclicos de residuos de petróleo (Zeng *et.al.*, 2002).

Se conoce que hay estudios y contribuciones de fuentes orgánicas e inorgánicas separadas y también se sabe que hay pocos estudios combinados, al mismo tiempo se ha investigado que algunos compuestos orgánicos e inorgánicos pueden ser

emitidos por la misma fuente, lo que lleva a deducir que hay una estrecha correlación entre ambas fuentes y de su estudio se puede obtener más información. Al mismo tiempo, la combinación de dos técnicas, deberá proporcionar más información de la misma fuente. Al ser más efectivo el conocimiento que aportan las fuentes y usando la combinación de los datos, se puede ampliar la información de la dinámica de la contaminación del aire (Zheng y Fang, 2000).

Como resultado de esos estudios se ha encontrado que algunas de las especies químicas que se asocian con las PA pueden servir como indicadores de algún tipo de fuente y/o región como Al, Ca y Mg que pueden ser empleados para estimar la contribución por aerosol mineral, otros elementos como el SO_4^- , Zn, Ni, V, K pueden ser empleados como trazadores de fuentes antropogénicas y combustión de biomasa. Algunas especies guardan relaciones características entre ellas, como el potasio y sodio (K/Na) y el cloruro y sodio (Cl/Na) que presentan una relación molar característica cuando la fuente de contribución es de tipo natural (el mar o el suelo), pero cuando tiene lugar la quema de biomasa de origen vegetal se excede considerablemente la concentración de K en la atmósfera, modificándose con esto la relación molar entre estas dos especies químicas, en cambio cuando se modifica la relación molar entre Cl/Na, pudo haber tenido lugar una disminución de cloruro por su reacción con ácidos nítrico o sulfúrico formados en la atmósfera, lo que sugiere la contribución de otras fuentes adicionales a la contaminación por PA (Venkataraman *et al.*, 2002). En la Tabla 1 se presenta un resumen de las especies químicas que se sugiere pueden ser marcadores químicos de ciertas fuentes de contaminación.

2.3.4 Compuestos macromoleculares en las PA

El caso de la caracterización de compuestos orgánicos asociados a las PA de origen biológico es singular, ya que se conoce muy poco y su estudio no ha sido de mucho interés. Su determinación puede emplearse como un indicador de contaminación biogénica y su presencia puede modificar el comportamiento higroscópico de las partículas atmosféricas, tal es el caso de las proteínas y ácidos húmicos (AH) que tienen probada afinidad por el agua.

Se sabe que los AH son transportados a la atmósfera por la acción del viento; este grupo de compuestos lo conforman la humina, el ácido húmico (AH) y el ácido fúlvico (AF) que tienen su origen en la descomposición de restos animales y vegetales realizado por las enzimas segregadas por los microorganismos y macroorganismos

Tabla 1. Fuentes de contaminación atmosférica y sus posibles y correspondientes perfiles químicos y marcadores químicos.

Fuente emisión	Marcador
Suelo	Al, Ca, Ti, Mn, Sc, , Si, Fe
Mar	Na Cl
Concreto	Ca, Mg
Motores vehiculares Ligeros	Br, Zn Sb, SO₂, SO₄⁻² Pb
Incineradores	Br, Cl, Cr, K, Na, Sb, ,Zn, Ag, In, As, SO₂, SO₄⁻²
Fundidoras metales	Pb, Hg, Fe, Cu, As,
Plantas generadoras de energía que emplean:	
Carbón	Al, Ce, Se, W, Ti, As, , S, SO₂, SO₄⁻²
Aceite residual	Ce, Co, La, V, Ni, Zn, SO₂, SO₄⁻²
Quemado madera	Ca, K, Mn, Carbón elemental, SO₂, SO₄⁻²
Cocinado	Cl, NO₃⁻, SO₄⁻², NH₄⁺, Na⁺, Mg, K, Ca, SO₂, SO₄⁻²
Pinturas	Ti, Fe, Br, Al, Se
Refinadoras de petróleo	Ce, La, Al, Co

Elaborado con datos de: Suarez y Ondov, 2002. EC Carbón Elemental

presentes en la biomasa y que generan la materia orgánica del suelo. El resultado final tras el proceso continuo de transformación química o bioquímica de los residuos y sustancias vegetales y animales es la formación del mantillo o humus, que se origina a partir de la degradación de la materia orgánica presente en el suelo. La fuente principal del humus la constituyen los restos orgánicos de origen animal, ya que se degrada más rápidamente que la materia de origen vegetal, que puede necesitar varios años, aunque ciertos vegetales en suelos neutros pueden cumplir el proceso en menos de un año. Durante el proceso de humificación, se requiere ventilación, calor y humedad, se originan unas sustancias orgánicas denominadas AH y AF; más de un 5% es considerado suelo rico en humus. Por otro lado, la presencia de proteínas adsorbidas a las partículas o formando parte de ellas puede

ejercer impacto en las PA, sobre el medio ambiente y la salud; resulta también de singular interés ya que pueden ser un indicador de aerosoles de origen biológico provenientes de bacterias, virus, hongos, esporas, polen; por lo que su determinación es de importancia (Olivos, 2005).

El material biológico también es ubicuo en los aerosoles atmosféricos. Al analizar el material biológico de los aerosoles se encontraron proteínas y celulosa. La concentración de proteínas en la atmósfera se calcula alrededor de $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas alpinas y arriba de $1.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas urbanas. (Romero, 2006). También se han encontrado concentraciones entre $50\text{-}400\text{ pg}/\text{m}^3$ para aminoácidos libres disueltos sobre el Océano Pacífico. Los aminoácidos de origen biológico más abundantes son la glicina y valina, que al cuantificarse se encontró que correspondían del 3-8% de la masa de COSA. Se determinaron aminas alifáticas (metilamina, etilamina y etanolamina) en todas las muestras estudiadas. Las aminas alifáticas conforman de 0.3-0.6% de la masa de COSA, con los datos obtenidos de la concentración se estableció correlación con los aminoácidos indicando que las aminas alifáticas y los aminoácidos se originan en la misma fuente biológica (Yu, 2002).

La influencia de la composición química en las PA se hace evidente en el efecto que causan los componentes solubles e insolubles. Un trabajo de investigación reportó que una gran fracción de COSA se encontraba presente en la neblina, y se cuantificó como especie macromolecular (polimérica) de naturaleza orgánica y composición indefinida, la cual se podría derivar de la fase aerosol. Tales sustancias fueron reportadas por tener características químicas muy similares a los AH (Zappoli *et al.*, 1999).

Debido a que sólo unas pocas sales inorgánicas (SIO) constituyen la mayor parte de la fracción inorgánica del aerosol, su comportamiento se ha simplificado a sales puras o aerosoles compuestos de dos o más especies SIO. Sin embargo, recientes mediciones de campo, indican que los componentes orgánicos de la fracción fina de los aerosoles tenían un rango de $\sim 20 - 90\%$ peso dependiendo de la localización y de la fuente (Dinar *et al.*, 2006), así que al ampliar la investigación de los aerosoles

atmosféricos se demostró que contienen una fracción significativa de componentes orgánicos, (arriba de 50% en masa) (Zappoli *et al.*, 1999; Samburova., *et al* 2005); los reportes de esos estudios han identificado cientos de compuestos, pero la naturaleza química de una vasta mayoría aún permanece desconocida. Se ha postulado que los componentes de grandes moléculas contribuyen significativamente a la masa del aerosol, con características químicas similares a los AH encontrados en aguas naturales y el suelo (Samburova *et al.*, 2005). Los AH son un tipo de sustancias muy abundantes en el medio terrestre, donde producen efectos benéficos al suelo, son encontrados también en el tracto intestinal, en la sangre de humanos y animales y son metabolizados por el hígado. Tienen una fuerte afinidad por algunos cationes metálicos, propiedades que se cree está relacionada con algunas enfermedades de tipo cancerígeno (Vivas-Reyes *et al.*, 2007).

Las moléculas orgánicas extraídas de las partículas de los aerosoles atmosféricos y aislada de nubes de agua, neblina y smog se les dio el nombre de **HULIS**, (Humic-Like Sustances) a propuesta de Havers *et al.*, (1998) debido a que tienen cierto parecido a los AH y AF terrestres y acuáticos. Sin embargo, se acumuló evidencia que sugiere que los hulis atmosféricos difieren sustancialmente de ellos. Las mayores diferencias incluyen bajo peso molecular promedio, bajo contenido de fracciones de sustancias aromáticas, gran actividad en el área superficial de la partícula, mejor habilidad para producir actividad en las gotas de agua. Se encontró que las sustancias húmicas desempeñan un papel importante en la adsorción, formación de complejos y solubilización de los contaminantes en los compuestos orgánicos en el suelo y en los ambientes acuosos anticipan que los hulis pueden ejercer igual función en las PA, ya que las reacciones secundarias dan como resultado la formación de nuevos constituyentes de alto peso molecular, y no son resultado del rompimiento de los compuestos orgánicos originales (Graber y Rudich, 2006). Los hulis al ser monómeros iónicos tienen una concentración de saturación de 2-3 g/l, y su solubilidad incrementa con la concentración los hulis totales a 4 g/l, lo cual es explicado por la formación de agregados de hulis. La solubilidad aumenta linealmente de aproximadamente de 5 a 20 g/l de concentración de hulis disueltos (Salma, 2008).

Los materiales húmicos se han dividido en tres fracciones operacionales basadas en su solubilidad en soluciones acuosas a diferentes valores de pH. Los AF que son definidos como la fracción de sustancias húmicas solubles en todas las condiciones de pH; los AH se definen como la fracción de sustancias húmicas que no son solubles en agua bajo condiciones ácidas, pero se solubilizan a pH alto, y la humina es definido como la fracción de sustancias húmicas que no son solubles en agua a ningún valor de pH. Los AF tienen el más alto contenido carboxílico de las tres fracciones dando como resultado una alta solubilidad en agua; además tienen el peso molecular promedio más bajo. Los AH tienen bajo contenido carboxílico y mucho mayor peso molecular que los AF, lo que los hace insolubles en condiciones ácidas. Sólo en condiciones básicas o neutras son completamente solubles en agua cuando un gran número de grupos ácidos es ionizado. El peso molecular reportado para los AH varía ampliamente. La humina representa más del 50% del carbono orgánico total del suelo y es la fracción menos estudiada por la dificultad de separarlo de la matriz inorgánica y su insolubilidad en soluciones acuosas (Kahalaf, 2003).

Los AF tienen un peso molecular en el rango de 500-5000 uma; son de color amarillo claro a amarillo oscuro y son solubles en agua a todos los valores de pH. Los AH tienen un peso molecular en el rango de 5 000 a cerca de un millón de uma; son de color café oscuro a gris-negro y son solubles en agua a un $\text{pH} > 2$. La humina tiene un peso molecular mayor a un millón de uma, es negro e insoluble en agua a todos los valores de pH (Tabazadeh, 2005), en la Figura 1 se resumen algunas de las propiedades de las sustancias húmicas.

Muchos investigadores creen que todas las sustancias húmicas coloreadas oscuras forman parte de un sistema relacionado con sólo polímeros no totalmente idénticos entre los AH y los AF; se pueden explicar por variaciones en peso molecular, números del OH funcional de los grupos (carboxilo, fenólico) y el grado de la polimerización (Drozd *et al.*, 1997). Al hablar de materia orgánica se incluyen los tejidos vegetales y animales, los productos de la descomposición parcial, el suelo y la biomasa; por lo tanto, este término se refiere a los que pueden ser identificables, de alto peso molecular, materiales orgánicos como los polisacáridos y proteínas, a

sustancias más simples como los azúcares, aminoácidos y otras moléculas pequeñas y a las sustancias húmicas. Se ha visto que el carbón, los contenidos en

Propiedades de las sustancias húmicas (polímeros pigmentados)				
Ácido fúlvico		Ácido húmicos		Humina
Amarillo claro	Amarillo café	Café oscuro	Gris negro	Negro
<p>— incremento en intensidad de color —→</p> <p>----- incrementa en el grado de polimerización —→</p> <p>2000 — incrementa en el peso molecular —→ 300 000 ?</p> <p>45% ----- incrementa en contenido de carbón —→ 62%</p> <p>48% — disminuye el contenido de oxígeno —→ 30%</p> <p>1400 ----- disminuye la carga ácida —→ 500</p> <p>— disminuye el grado de solubilidad —→</p> <p>(Stevenson 1962)</p>				

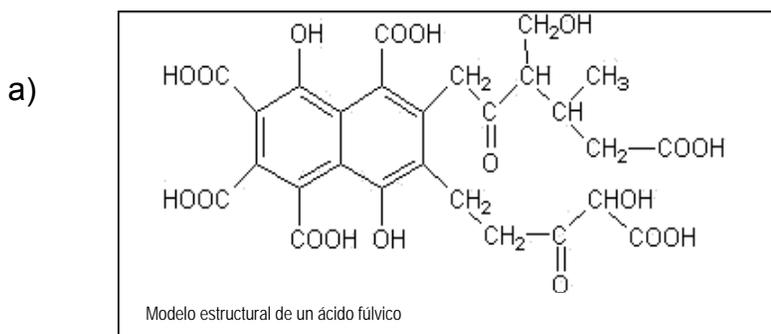
Fuente: Drozd *et al* 1997

Tabla 2. Propiedades de Ácidos Fúlvicos, Ácidos Húmicos y Humina.

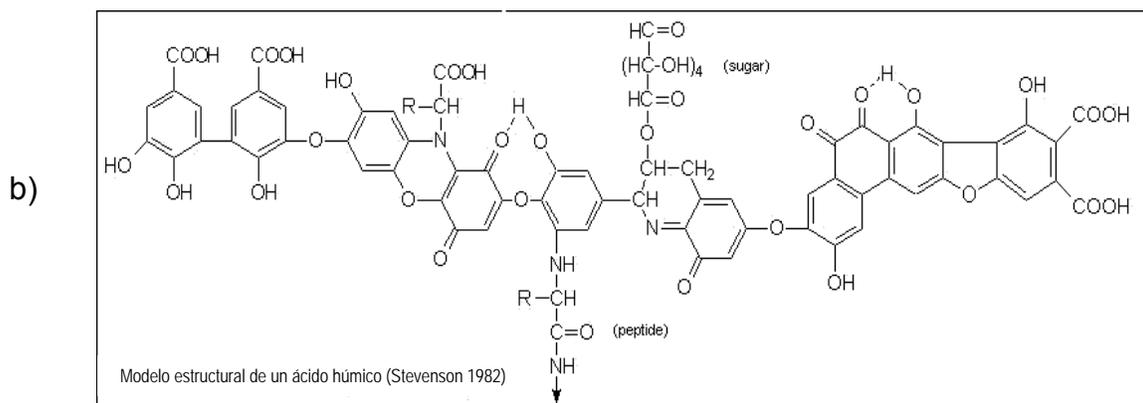
oxígeno, la acidez y el grado de polimerización, cambian sistemáticamente con el aumento de peso molecular. Los AF de poco peso molecular tienen más alto contenido de oxígeno, pero más bajo contenido de carbón que los AH de peso molecular elevado. Los AF contienen más grupos funcionales de naturaleza ácida, COOH particularmente. La acidez total de los AF (900-1400 meq/100g) son considerablemente más altas que para los AH (400- 870 meq/100g). Otra diferencia importante es que mientras que el oxígeno en AF se puede explicar en gran parte en los grupos funcionales (COOH, OH, C=O), una alta porción de oxígeno en AH aparece como componente estructural del núcleo como se muestra en la Figura 1a.

Es evidente que las sustancias húmicas consisten en una mezcla heterogénea de compuestos para los cuales ninguna fórmula estructural será suficiente. Se piensa que los AH puedan ser macromoléculas aromáticas (poliméricas) complejas con los aminoácidos, azúcares, amino, péptidos, compuestos alifáticos implicados en acoplamiento entre los grupos aromáticos. La estructura hipotética para el AH,

mostrada en la Figura 1b, contiene libremente los grupos de OH, las estructuras de la quinona, nitrógeno y oxígeno fenólico encadenados como las unidades del puente y los grupos de COOH puestos en varios anillos aromáticos (Drozd *et al.*, 1997).



Fuente: Weber y Drozd 1978



Fuente: Drozd *et al.* 1997

Figura 1. Estructuras probables de ácidos fúlvicos y húmicos a) estructura de un ácido fúlvico b) estructura de un ácido húmico

La principal diferencia que tienen por unidad de peso los AH contaminados y los AF es el contenido mayor de N, S y H, pero pocos grupos CO₂H y hay más alifáticos que en muestras no contaminadas. Inusualmente los altos contenidos de N y S parecen ser los más valiosos indicadores de contaminación. Los AH son preferidos sobre los fúlvicos como indicadores de contaminación porque son fácilmente separados y purificados (Kerndorff y Schnitzer, 1979).

Debido a la poca información del rango del peso molecular y la concentración de los compuestos de alto peso molecular en los aerosoles, Zappoli *et al.*(1999) estimó la

concentración de hulis por métodos de cromatografía por exclusión por tamaño (SEC); con detección UV/VIS y encontró de 0.6-2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de hulis en aerosoles con un límite superior de 3 000 Da usando AH como estándar. (Da es la unidad de masa definida como un doceavo de la masa de un átomo de ^{12}C , $1 \text{ Da} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$) (Feng y Möller, 2004).

Los investigadores han desarrollado gran variedad de métodos para conocer la composición orgánica de los aerosoles. Los métodos típicos a nivel molecular necesitan de la extracción de la muestra con solventes orgánicos, seguida de análisis por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS), cromatografía de gases/transformadas de Fourier, espectroscopia infrarroja/espectrometría de masas (GC/FTIR), cromatografía de líquidos de alta resolución/espectrometría de masa (CLAR/MS) y otras técnicas. La cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) acoplado al espectrómetro o a un detector de arreglo de diodos parece ser especialmente aprovechable para el análisis de compuestos orgánicos polares (Alves, 2008); (Zappoli *et al.* 1999) mostró que una parte sustancial del aerosol orgánico no es soluble en agua y en solventes orgánicos, indican que los componentes no solubles son de gran tamaño molecular y de acuerdo con el conocimiento que se tiene corresponde a hulis. Existen diferentes procedimientos de extracción y métodos de detección; como son los métodos de espectrofotometría ultravioleta, fluorescencia, o espectroscopia infrarroja, que han sido los más usados para caracterizar la fracción de masa orgánica. La conclusión a la que llegó este grupo de investigadores con los resultados de solubilidad fue que la fracción soluble del aerosol fue muy alta en los sitios estudiados (65-75%); el sitio está caracterizado por una gran fracción de COSA con respecto de la fracción total del aerosol, mientras que en áreas rurales y sitios continentales sólo representan el 20% del material soluble en agua; y un poco más del 70% de los compuestos orgánicos en el aerosol fino, en todos los sitios estudiados fueron de naturaleza polar.

A pesar de la gran cantidad compuestos detectados con los métodos de espectrometría de masas y debido a las propiedades químicas de esos compuestos aún desconocidas es difícil determinar su concentración o la distribución de su peso molecular (Alves, 2008). Tradicionalmente la caracterización química del OC en las

partículas se ha determinado usando simples o múltiples extracciones de las muestras seguido del análisis con GC/MS, pero como se ha podido ver en estos trabajos experimentales una porción significativa de los compuestos orgánicos oxigenados polares aún permanece desconocida.

En el laboratorio y en estudios de modelado se ha hecho énfasis en la importancia de las propiedades de la fracción orgánica y la función que desempeñan en varios procesos atmosféricos. Los efectos de la fracción orgánica en las interacciones aerosol-vapor de agua dependen principalmente de tres parámetros: 1) solubilidad en agua, 2) grado de disociación en soluciones acuosas y 3) efecto sobre la tensión superficial (TS).

En los estudios enfocados al efecto de la fracción orgánica sobre los núcleos de condensación demuestran que los compuestos con superficie activa de más alto peso molecular (200 uma) tienen mayor potencial de incrementar la concentración del número de nubes (velocidades más bajas que la corriente ascendente de aire) y por lo tanto un potencial mayor de alterar sus propiedades. Los estudios de la activación de los núcleos de las nubes hidrofílicas o hidrofóbicas de mezclas de multicomponentes orgánicos-inorgánicos tienen como resultado efectos positivos y negativos en la activación dependiendo del sistema estudiado. No obstante, son los compuestos orgánicos los que más alteran las propiedades físicas de los aerosoles, produciendo un mayor efecto en los límites de solubilidad y sobre la TS, situación que a su vez es dependiente del tamaño y estructura molecular de estos compuestos (Dinar *et al.*, 2006). La solubilidad y los efectos de la tensión superficial de los hulis abren importantes preguntas acerca de los procesos de formación de nubes y las fuerzas climáticas (Tabazadeh, 2005), se encontró un significativo decremento en la TS del agua de nubes/niebla a las concentraciones de agua esperadas en gotas cerca su diámetro crítico. Una reducción en la TS aumenta la actividad de núcleos de condensación de nubes y puede iniciar un incremento en la formación de gotas y por lo tanto en nubes y tiempo de vida. Se dice que la fuerte actividad de núcleos de condensación impactan directamente en las propiedades de las nubes, mientras que y el humo de biomasa puede perturbar el balance de radiación al modificar la microfísica de las nubes. Las PA tienen importancia en la

modificación del balance de radiación y el ciclo hidrológico en regiones con mucha influencia de la quema de biomasa (Mayol-Bracero *et al.*, 2002).

Otra de las características de las moléculas orgánicas polares, es que son capaces de formar coloides en soluciones acuosas, lo cual es importante en muchas áreas científicas y tecnológicas que incluyen sistemas biológicos, medicina, detergentes, recubrimientos de petróleo crudo, alimentos, farmacéutica y cosméticos (Tabazadeh, 2005). Dado que la atmósfera es un medio oxidante y la mayoría de los condensados orgánicos en los aerosoles están compuestos de componentes polares oxigenados, algunos de ellos son capaces de formar coloides en solución; por lo que se concluye que se desconoce el papel los agregados orgánicos cuando alteran las propiedades físicas y químicas de los aerosoles atmosféricos (Decesari *et al.*, 2005).

Al investigar las fuentes de sustancias orgánicas macromoleculares en aerosoles terrestres, de la combustión de biomasa y productos de la degradación de las plantas (Graber y Rudich, 2006), y compuestos orgánicos de alto peso molecular presentes en los aerosoles marinos (Tabazadeh, 2005), se supo que la fuerza marina tiene grandes cargas de sodio y cloruro, así como de calcio y magnesio, en forma de sales de mar, sin embargo, hay otros compuestos presentes como el succinato que denotan la presencia de ácido succínico en el aire marino, muestras de nubes de agua marina y de lluvias marinas remotas. En recientes publicaciones se han reportado los análisis de la composición química del humo de madera, que incluyen las mediciones de chimeneas y PA; encontrando cientos de compuestos presentes, como algunos compuestos fenólicos y levoglucosan (1,6-anhidro- β -D-glucopiranosas) que ha sido sugerido como potencial marcador molecular. Estos compuestos son únicos de la combustión de biomasa, además de ser relativamente estables como trazadores. (Simpson *et al.*, 2004). La carga negativa de la glucosa y levoglucosan (1,6-anhidro- β -D-glucopiranosas) sugieren la presencia de carbohidratos. Otros trabajos muestran que el levoglucosan es emitido a altas concentraciones de la quema de biomasa y que es estable durante varios días, por lo que puede ser usado como un muy buen trazador de quema de biomasa (una fuente de aerosoles hidrofóbicos) (Crahan *et al.*, 2004).

Las sales de ácidos grasos y los materiales húmicos son aniones surfactantes. Tales materiales son conocidos como agregados orgánicos o coloides en solución a muy bajas concentraciones acuosas. En otros tipos de partículas, donde está presente la combustión de biomasa, biogénica, polvo del suelo y aerosoles urbanos, existen hulis en suficientes cantidades en solución, que demuestran la formación de agregados limitando la habilidad de la superficie activa de los aerosoles orgánicos y reduciendo la TS de una partícula debajo de 10 dinas/cm (Tabazadeh, 2005).

La Tabla 3 muestra la composición de carbón orgánico (OC) en PM₁₀ de aerosoles urbanos en distintas estaciones (invierno y verano).

Tabla 3. Composición de Carbón orgánico en PM₁₀ en aerosoles urbanos

	Invierno		Verano	
	µg/m ³	% de (OC)	µg/m ³	% de (OC)
C-Ácidos orgánicos *	0.2	4	0.1	3.5
C-Levoglucosan	0.1	2	0.03	1
Otros AH-C	0.01	0.2	0.004	0.1
Hulis-C	1.8	35	0.7	23
Desechos orgánicos-C	0.2	3	0.3	10
Microorganismos	0.05	1	0.1	3
Total de sustancias identificadas (%)		45		41

AH: Azúcares anhidros * Excluyendo resinas y ácidos terpénicos. (OC) Carbón orgánico
Fuente: Linz. Compilación de datos y estimados. No publicado.

Con toda la información que se ha podido analizar en algunos lugares del mundo, se piensa en utilizar la presencia de algunos compuestos como trazadores o marcadores de determinado tipo de contaminación; como es la celulosa que puede emplearse como marcador de desechos de vegetación, el levoglucosan como biomarcador de quema de biomasa y los hulis como marcadores de humo y fuentes secundarias.

La Tabla 4 incluye algunos polímeros encontrados en la atmósfera de lugares remotos como las zonas muy frías y zonas tropicales.

Como se ha dicho con anterioridad, la naturaleza química de las PA desempeña un papel determinante en diversos aspectos relacionados con la química y física de la atmósfera, con la salud humana y con las propiedades mismas del ambiente; debido

Tabla 4. Sustancias Húmicas en Partículas Atmosféricas.

Aerosol Comportamiento Estacional	Carbón orgánico OC	Hulis C/OC %	Desechos de Vegetación C/OC%	Autor
NIST 1648	11.6 %	6.5 EA	---	Havers et al., 1998
Partículas urbanas		+8.6 humus		
Dortmund prim/ver	14 %	11 EA	---	Havers et al., 1998
Sauerland prim/ver	22 %	9 EA	---	Havers et al., 1998
Hungría verano	5 µg/m ³	10 EAq	---	Zappoli et al., 1999
Italia otoño	6 µg/m ³	7 EAq	---	Zappoli et al., 1999
Valle del Po invierno	11 µg/m ³	24 EAq	---	Facchini et al., 1999
Sudáfrica otoño	7 µg/m ³	-----	3	Puxbaum et al., 2000
Kierling At primavera	3.4 µg/m ³	-----	7	Twaroch 1999
Kierling At otoño	10 µg/m ³	-----	2	Twaroch 1999
Sonnblík At primavera	2.2 µg/m ³	-----	3	Twaroch 1999
Linz At verano	3 µg/m ³	23 EA	11	CTA New Data
Linz At invierno	5 µg/m³	35 EA	5	CTA New Data

Fuente: Twaroch 1999. Tesis Austria, Viena. Compilación Puxbaum 2000. Hulis: EAq: extracto acuoso; EA: extracción en álcali; Cont. de carbón: celulosa 44.4%, Ácido húmico 45%, Desechos de vegetación: celulosa x 2

a que interactúan con el medio en diversas formas, ya sea que reaccionen con oxidantes atmosféricos (gases traza), con las radiaciones solares y con las moléculas de agua alterando así los patrones de transferencia de radiaciones y los ciclos de vida de las nubes, producen variaciones en la visibilidad y juegan un papel fundamental en la acidificación de nubes, lluvia y smog; además de que sirven como un excelente medio para iniciar reacciones químicas heterogéneas, constituyen efectivos núcleos de condensación y/o acarreadores de sustancias tóxicas que se emiten al aire en forma de vapor y se estabilizan al adsorberse en su superficie, incrementando así su persistencia ambiental. Puede decirse que la visibilidad está marcadamente influenciada por el tamaño, concentración y la composición química de las PA. Una reducida visibilidad se atribuye principalmente a altas concentraciones de aerosoles secundarios de tipo sulfato y nitrato (Wang *et al.*, 2002).

La formación de ácido nitroso (HONO) en la atmósfera es importante, ya que es el mayor precursor de radicales hidroxilos en la atmósfera en las capas más bajas de la tropósfera. En recientes mediciones atmosféricas la que muestra mayor relevancia es la formación de HONO durante el día, lo cual es inconsistente con los mecanismos de formación de la fase gaseosa conocida, debido a que las emisiones directas y los procesos heterogéneos ocurren durante la noche. Sin embargo, en estudios previos ha mostrado que el dióxido de nitrógeno (NO_2) es reducido a HONO en superficies activadas con luz que contienen AH, en el suelo o una selección de compuestos aromáticos sintéticos. La relación de la conversión de $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}$ en superficies de suelos irradiados en contacto con concentraciones moderadas de NO_2 se ha encontrado que es suficiente para explicar las altas concentraciones de HONO en muestras de suelo. Basados en los estudios sobre la fotoreactividad de las películas de AH y superficies de suelo, también fueron extendidos a los AH de las partículas de aerosol, ayudando a investigar el comportamiento de dichas partículas de compleja composición orgánica en los aerosoles y sus procesos en atmósferas oxidantes; lo que provee una estimación de la significancia de esos procesos para la formación de HONO en los aerosoles (Stemmler *et al.*, 2006).

Muchos de los estudios enfocados a la caracterización del material orgánico complejo (hulis) se basan en las muestras de diferentes ambientes y la determinación del origen de dichos materiales (Graber y Rudrich, 2006). Tales materiales se parecen en muchas de sus propiedades a los materiales húmicos encontrados en los ambientes terrestres y acuáticos, pero dependiendo de los métodos de aislamiento y del tipo de caracterización analítica se tienen diferencias entre las sustancias húmicas terrestres y acuáticas y los aerosoles de sustancias húmicas. El material húmico de las PA parece ser de bajo tamaño molecular, con baja aromaticidad y pequeña absorción de luz en el rango visible comparado con los AH terrestres y acuáticos. Como resultado de estos estudios, se llegó a la conclusión de que sólo en lugares con excepcionalmente alta contaminación por aerosoles orgánicos y óxidos de nitrógeno como la combustión de biomasa o en megaciudades puede ocurrir la formación fotoquímica de HONO de aerosoles orgánicos (Stemmler

et al., 2007). En forma general se puede remarcar que la composición química de las PA tiene un impacto determinante en el ambiente del planeta.

3. Materiales y Métodos

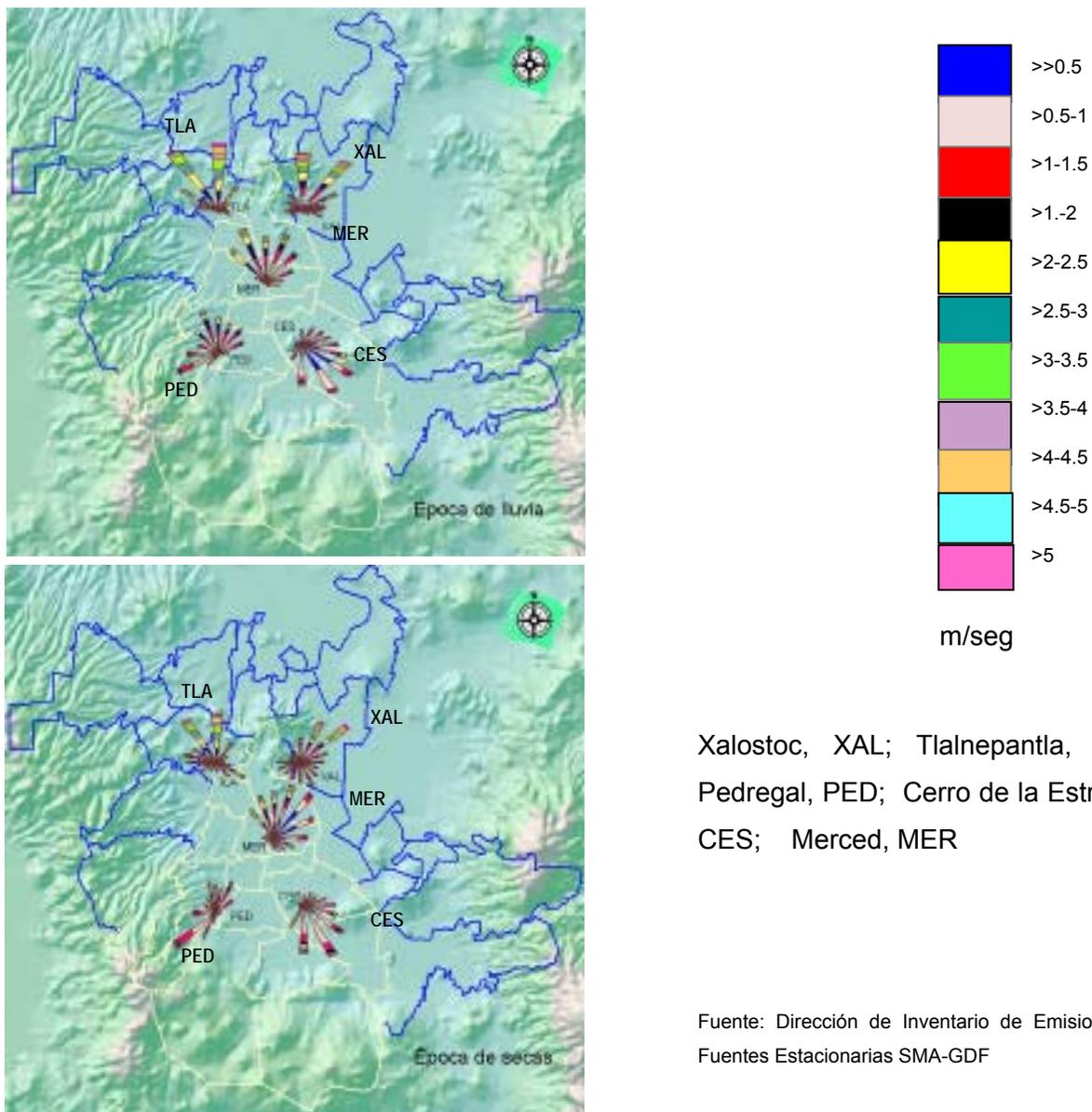
3.1 Área de estudio

El área de estudio es el Área Metropolitana de la Ciudad de México, es una megaurbe con una población de cerca de 17.6 millones (SMA-GDF. 2002) de habitantes cuya población representa cerca del 17% del total nacional y donde se encuentran instaladas 300 000 industrias y alrededor de 4 millones de vehículos; está situada en una cuenca, a una altura de 2,240 msnm, con una superficie de 9,560 km², rodeada de una cadena montañosa que alcanza su nivel más alto hacia al oriente con más de 5,000 msnm, mientras que en el norte la altura máxima es de 3,000 msnm y el lago de Texcoco (seco) localizado al este de la ciudad lo que provoca gran cantidad de polvo. El área de estudio se encuentra conformada por 59 municipios del Estado de México con un ritmo de crecimiento superior al del D.F. (16 delegaciones políticas) e inclusive al del promedio nacional, su tasa de crecimiento promedio anual fue de 2.2%, mientras que en el D.F. fue de 0.4% (en el período 1995-2000). Del total de industrias alrededor del 90% de estas son micro industrias, el 6% son pequeñas industrias, el 3% mediana y sólo menos del 1% son industrias grandes, lo que indica que las industrias medianas y grandes son las potencialmente más importantes en niveles de emisión y en conjunto suman menos de 4% (SMA-GDF. 2002).

La entrada principal del viento troposférico al Valle de México se ubica en la zona norte donde el terreno es llano a excepción de la pequeña Sierra de Guadalupe. Las masas de viento de los sistemas meteorológicos interactúan con la orografía de la Cuenca para producir flujos, confluencias, convergencias y remolinos que provocan el arrastre, la remoción o la acumulación de los contaminantes del aire (CAM, 2002).

En la Figura 2 se presentan las Rosas de Viento de cinco estaciones del Sistema de Monitoreo Atmosférico para el año 2004 (Tlalnepantla, Xalostoc, Merced, Cerro de la Estrella y Pedregal). En ellas se puede observar que la dirección preponderante del viento tiene una componente principal del Norte y que sólo en la estación Cerro de la

Estrella los vientos dominantes presentan una fuerte componente del sur, debido a la cercanía de las cadenas montañosas.



Xalostoc, XAL; Tlalnepantla, TLA
Pedregal, PED; Cerro de la Estrella,
CES; Merced, MER

Fuente: Dirección de Inventario de Emisiones y
Fuentes Estacionarias SMA-GDF

Figura 2. Rosas de viento promedio anual por temporada, 2004.

Las características geoclimáticas, son factores muy importantes para la acumulación o dispersión de los contaminantes generados por procesos antropogénicos debido a la ausencia de vientos y masas estacionarias del aire frío de invierno lo que permite reconocer dos estaciones: la húmeda con lluvias) y la seca con bajos contenidos de humedad, sin embargo, las variaciones de temperatura de hasta 15°C que se presentan en esta última estación permiten dividirla en dos: seca-caliente (Mar a

mayo) y seca-fría (noviembre a febrero), además, las inversiones térmicas son agravadas por las montañas que la circundan. La temporada de lluvias, de humedad relativa alta, se presenta desde mediados de mayo, volviéndose más evidente entre junio y octubre, descendiendo con ello los niveles de algunos contaminantes, principalmente por el efecto de lavado troposférico que provocan las precipitaciones. Los niveles más altos de precipitación se registran en las zonas montañosas y los más bajos en la zona oriente (noreste principalmente) (SMA-GDF. 2006).

Por la altura a la que se encuentra el AMCM, el contenido de oxígeno del aire es aproximadamente 23% menor que al nivel del mar, lo que contribuye a que la combustión sea menos eficiente emitiendo mayor número de contaminantes. Por estar en una latitud de 19° 36' 22"N recibe más energía solar acelerando la formación de ozono y la formación fotoquímica de contaminantes atmosféricos combinados con altos niveles de partículas primarias resultado de emisiones del gran parque industrial y vehicular, además de estar instaladas dos plantas termoeléctricas en la cuenca (SMA-GDF. 2006).

Para determinar la cantidad de emisiones contaminantes de la zona de estudio se cuenta con lo que constituye el SIMAT. En este estudio sólo se consideraron las zonas representativas de diferentes ambientes urbanos y por ser las de mayor excedencia histórica en los registros de O₃ y PM₁₀; las estaciones de Xalostoc (noreste) y Tlalnepantla (noroeste), con complejos industriales, intenso tránsito y escasa vegetación; La Merced (centro) localizada en una zona de alta densidad poblacional, intenso tránsito vehicular y comercial y Pedregal (suroeste) que representa una zona residencial con moderado flujo vehicular (Gutiérrez *et al.*, 2005).

3.2 Diseño del estudio

Para poder analizar el comportamiento de los aniones, las proteínas y los ácidos húmicos (hulis) en las PA se diseñó un procedimiento, que se muestra en la Figura 3, lo cual permitió cumplir con los objetivos propuestos, y probar la hipótesis establecida con anterioridad. El procedimiento se llevó a cabo en las siguientes etapas: se recibieron las muestras de cuatro regiones del AMCM y se solubilizaron en agua,

para después evaluar la concentración de partículas de aniones, proteínas y ácidos húmicos, también se obtuvieron de la base de datos del SIMAT los correspondientes a los contaminantes criterio gaseosos (O_3 , CO, NO_x , NO_2 , SO_2).

Tradicionalmente las PA han sido muestreadas con dispositivos manuales y automáticos en filtros de fibra de vidrio con un sistema de Sierra Andersen de alto volumen, operado a flujo constante de $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ durante 24 h, el total de aire que pasa por cada filtro es de 1630 m^3 . La concentración de las partículas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) se obtuvo al pesar los filtros, antes y después de su colecta, previa estabilización a temperatura y humedad relativa ($23 \pm 2^\circ \text{ C}$ y $50 \pm 5\% \text{ HR}$, respectivamente) en las instalaciones del SIMAT.

3.3 Métodos

3.3.1 Muestras de partículas

Las muestras de partículas atmosféricas fueron colectadas por nuestro equipo de trabajo en cooperación con el SIMAT para su análisis y fueron: La Merced, Tlalnepantla y Pedregal durante la época seca fría de 2002; en la seca caliente de 2003 se les agregó Xalostoc; en la época seca fría de 2003 se estudiaron Xalostoc y La Merced en filtros de fibra de vidrio; la Dra. Francisca Aldape del Instituto de Investigaciones Nucleares (ININ) proporcionó 24 filtros de teflón; de los cuales sólo se analizaron los ácidos húmicos, ya que fueron filtros muy pequeños. Los filtros estudiados fueron de la época seca fría de 2003 en la estación de monitoreo de la Merced y en la época húmeda de 2004 en las estaciones de Tlalnepantla y Xalostoc,

3.3.2 Preparación de muestras acuosolubles.

a) Cada cuarta parte de cada filtro se cortó finamente; de allí los pedazos de cada fracción se depositaron y agitaron con 50 ml de agua doblemente deionizada de Milli-Q (ADD) en un baño ultrasónico Brandson. Las muestras se centrifugaron durante 10 minutos a 2500 rpm. El sobrenadante fue filtrado otras dos veces usando nylon y membranas filtrantes de politetrafluoroetileno hidrofílico de 0.45 y $0.2 \mu\text{m}$; los extractos fueron separados y congelados para su almacenamiento a -10° C hasta su posterior análisis químico (Frampton *et al.*, 1999; Salonen *et al.*, 2000).

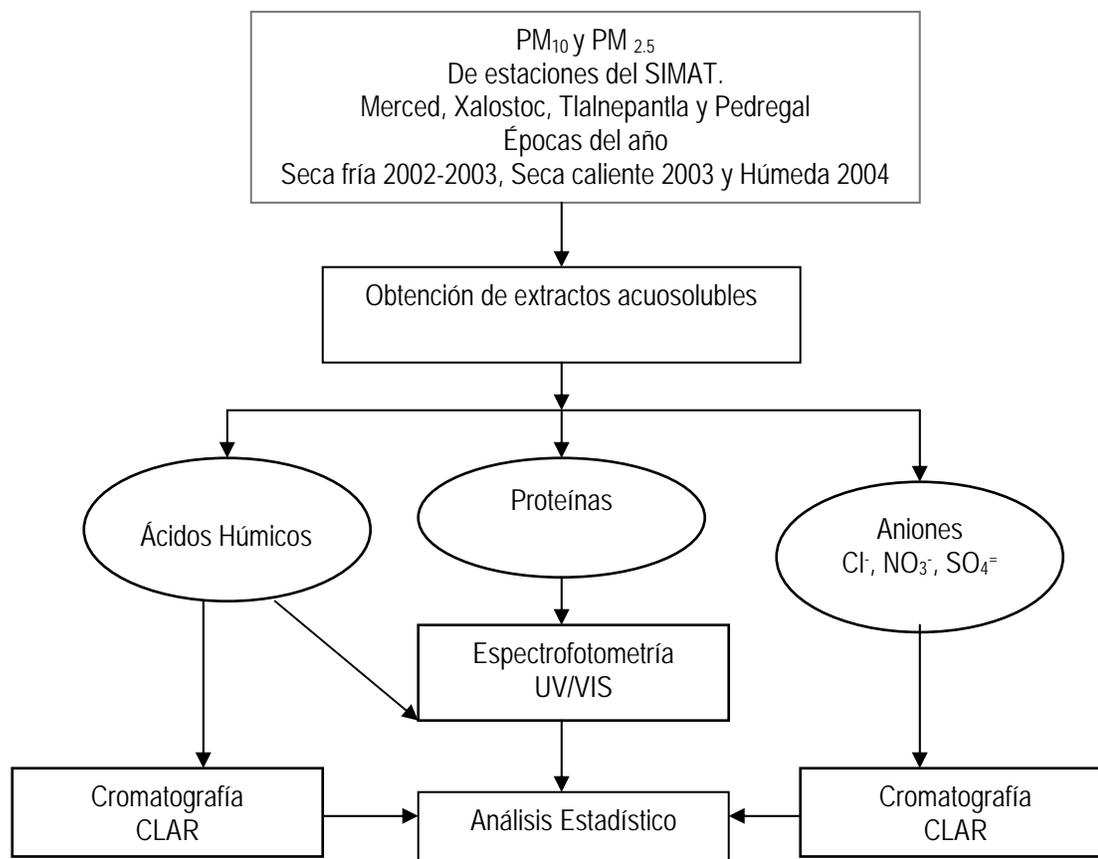


Figura 3. Esquema del diseño experimental.

3.3.3 Evaluación de la concentración en las PA de aniones, proteínas y ácidos húmicos (acuosolubles).

a) Determinación de aniones acuosolubles por CLAR (Cromatografía de líquidos de alta resolución, Método EPA 600/4-86-024) (USEPA, 1999).

Para la evaluación de aniones (cloruros, nitratos y sulfatos) acuosolubles se empleó un cromatógrafo de líquidos Perkin Elmer acoplado a un detector de conductividad (Alltech 550) con una columna Alltech Anion/R10 μ m (250 mm x 4.1 mm \varnothing), un puerto de inyección manual (100 μ l); la fase móvil utilizada fue ácido p-hidroxibenzoico 4 mM con 2.5% de metanol, el pH se ajustó a 12.5 con una solución buffer (NaOH), a un flujo de 1.5 ml/seg, una presión de trabajo de 1960 psig a temperatura ambiente de 35 °C, detector de conductividad de 550, rango de 50 a 10 y polaridad positiva (Gutiérrez *et al.*, 2005).

En la calibración del equipo se emplearon curvas de calibración tipo de estándares de referencia de nitrato, sulfato, y cloruro (Alltech) a un mínimo de cinco niveles de concentración (en inyecciones por triplicado) de tres soluciones independientes, en la Figura 4 se presentan las respectivas curvas. Los extractos acuosos provenientes de las PA se evaluaron en las mismas condiciones que los estándares y comparando los resultados con las curvas tipo de los compuestos de estándares de referencia certificados y estándar NIST de partículas atmosféricas.

b) Determinación colorimétrica de proteína acuosoluble por el método de Bradford (Bradford, 1976; Sapan *et al.*, 1999). Para determinar la proteína total usando reactivo de Bradford se tomaron alícuotas de 800 μl de los extractos acuosos de PA y se les agregaron 200 μl del reactivo de Bradford concentrado (Azul Coomassie Brillante G-250, Bio-Rad), se homogenizan en el vórtex, se dejaron reposar durante 10 min (el color es estable durante 60 min) y se tomaron las lecturas en absorbancia a 595 nm en un Espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 20, la determinación se realizó contra una curva estándar de albúmina sérica de bovino cuyo rango lineal incluyó 2, 4, 6, 8 y 10 $\mu\text{g/ml}$, se empleó como blanco una mezcla del reactivo y agua ultra pura Milli-Q. Todas las muestras se analizaron por triplicado (Figura 5).

c) Determinación de derivados de ácidos húmicos (hulis) acuosolubles por Espectrofotometría Ultravioleta Visible (Zappoli *et al.*, 1999).- Se determinó el espectro ultravioleta (200-400 nm) de los extractos acuosos de partículas en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20 (Figura 6).

Una vez que se determinó la presencia de los ácidos húmicos con el espectrofotómetro, se procedió a cuantificarlos con cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR) acoplado a un detector de arreglo de diodos (Figura 7).

d) Determinación de ácidos húmicos acuosolubles por CLAR (Szabó, 2004).

Para la evaluación de ácidos húmicos se empleó un Cromatógrafo de líquidos (CLAR) de alta resolución acoplado a un detector de arreglo de diodos, la columna fue C 18 5u (150 mm x 4.6 mm \O), la fase móvil empleada fue ácido fosfórico-trietilamina 20 mM a una presión de operación de 960 psig, un volumen de inyección

40 μl a un flujo de 1.0 ml/min, y temperatura ambiente de 30-60°C, con un detector arreglo de diodos, la detección se hizo a 215 nm (Figura 8).

Para la calibración del equipo se emplearon curvas tipo de estándares de referencia de ácidos húmicos (Figura 7). Los extractos orgánicos provenientes de las PA se evaluaron en las mismas condiciones que los estándares y comparando los resultados con los espectros de estándares de referencia PHC Humex WS y estándar NIST de partículas atmosféricas, todas las muestras se analizaron por triplicado. Todos los resultados obtenidos se expresaron tanto en unidades de volumen, como de masa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire y $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ de PA),

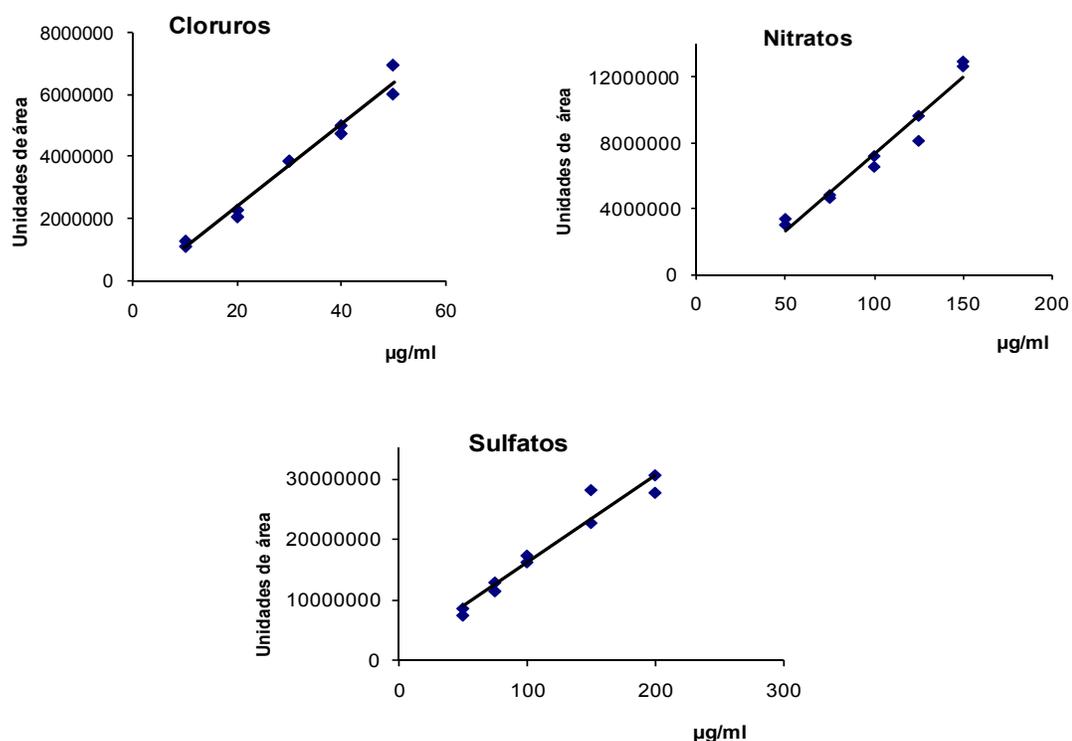


Figura 4. Curvas de calibración de aniones acuosolubles (cloruros, nitratos y sulfatos) empleadas en el método CLAR.

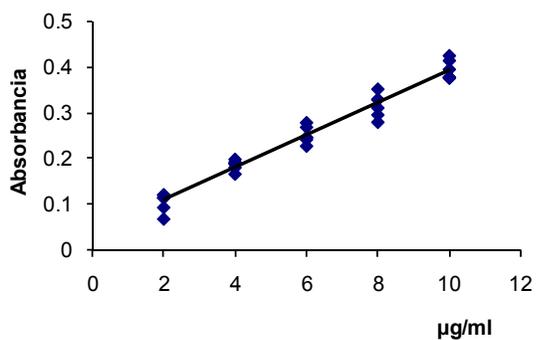


Figura 5. Curva de calibración de proteínas en espectrofotómetro UV/Vis

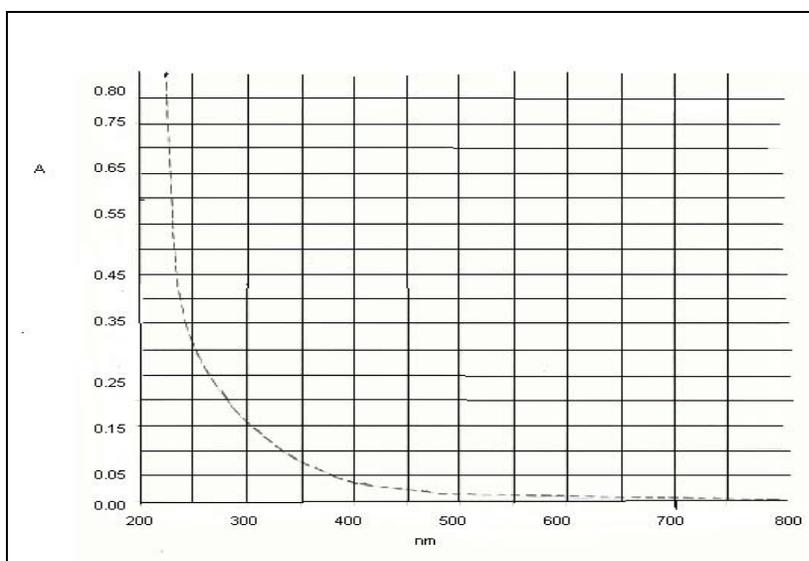


Figura 6. Espectro UV/Vis de Hulis

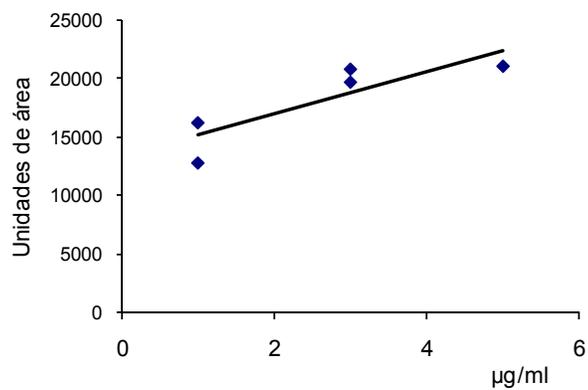


Figura 7. Curva de calibración de Hulis en CLAR

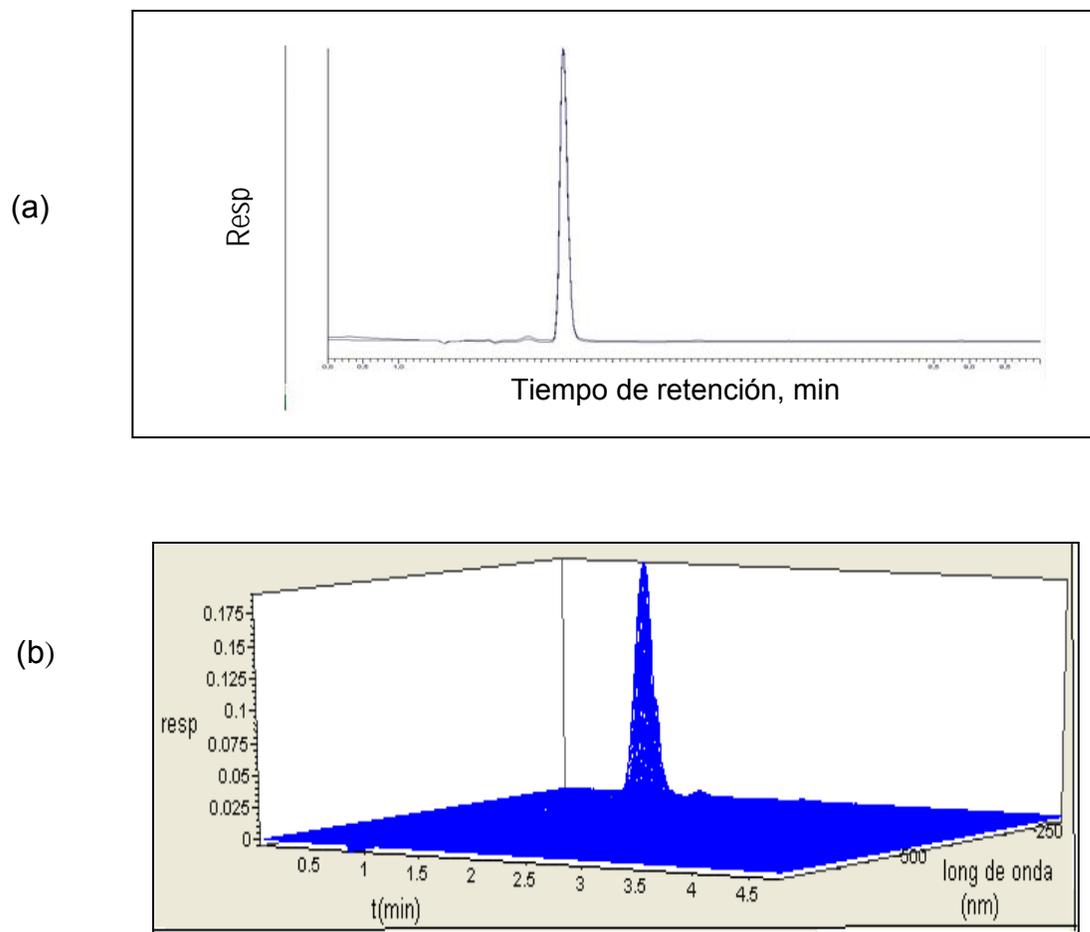


Figura 8. Cromatograma de Hulis por CLAR: a) en dos y en tres dimensiones.

4. Resultados y Discusión

4.1 Concentración de partículas, contaminantes gaseosos y condiciones meteorológicas en el AMCM.

En la Tabla 5 se presentan las concentraciones de $PM_{2.5}$ y PM_{10} de las muestras colectadas en las diferentes regiones en los tres periodos de estudio (noviembre y diciembre en 2002, abril, mayo, noviembre y diciembre en 2003 y septiembre en 2004). Así mismo se incluyen los datos de O_3 , CO , NO_2 y SO_2 registrados por el SIMAT en los días de muestreo.

Para el análisis de los datos las muestras se separaron en dos grupos:

- 1) El primer grupo está integrado por muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$ provenientes de Xalostoc, Tlalnepantla, Merced y Pedregal que fueron colectadas simultáneamente en un período continuo de 24 horas. en: a) la época seca fría en 2002 los días 26 de noviembre, 2, 14 y 20 de diciembre; b) época seca caliente del 2003 los días 25 de abril y 1, 7, y 13 de mayo; c) época seca fría del 2003 para los días 19, 20, 21,22, 25, 26, 28 y 29 de noviembre.
- 2) El segundo grupo está integrado solo por muestras de $PM_{2.5}$ provenientes de Xalostoc, Tlalnepantla y Merced (24 muestras) proporcionadas por la Dra. Francisca Aldape del Instituto de Investigaciones Nucleares (ININ) y que fueron colectadas los días 3, 6, 9, 12, 15,18, 21, 24, 27 y 30 de diciembre en 2003 (época seca fría) en Merced y los días 12, 15, 18, 21, 24, 27, y 30 de septiembre en 2004 (época húmeda) en las estaciones de Xalostoc y Tlalnepantla.

Los valores más altos para partículas atmosféricas se presentaron al norte del AMCM precisamente en las estaciones Tlalnepantla y Xalostoc, no obstante solo se excedieron los límites máximos permisibles para los días 2 y 20 de diciembre en 2002 y 25 de abril en 2003 en Tlalnepantla y el día 1º de mayo en 2003. Los periodos con mayores niveles de partículas corresponden a las épocas seca-fría y seca caliente. Ningún otro contaminante criterio excedió los estándares de calidad del aire en los periodos de estudio. Sin embargo, de acuerdo a los datos anuales reportados por el SIMAT-GDF, en 2002 se excedió la norma para PM_{10} en 22 % de los días muestreados, 29 % en el año 2003 y solo 5 % en el año 2004, lo que representaría una excedencia en 80, 106 y 19 días/año respectivamente (SMA, 2004).

En la Tabla 6 se describe la información relacionada con las condiciones meteorológicas prevalecientes en los periodos de estudio. Se observa que tanto en 2002 como en 2003 los valores de mayor humedad relativa se presentaron en diciembre en las estaciones de Tlalnepantla, Pedregal, en tanto que para Merced en ambos años los valores mayores se presentaron en las épocas seca caliente y seca

Tabla 5. Concentración de contaminantes criterio en el AMCM en el periodo de estudio

Contaminante	2002 Seca-Fría				Norma * ppm o �g/m ³
	Mer	Tla	Ped	Xal	
	26 nov	2 dic	14 dic	20 dic	
PM _{2.5}	41	74	40	94	65
PM ₁₀	107.0	78.7	71.3	171	150**
PM _{2.5} /PM ₁₀	0.383	0.940	0.561	0.54	---
CO	3.33	2.48	1.74	3.3	11
SO ₂	0.034	0.005	0.025	0.042	0.13
O ₃	0.016	0.011	0.024	0.034	0.11
NO ₂	0.062	0.062	0.021	0.047	0.21

Conta - minante	2003																						Norma * ppm o �g/m ³
	Seca Caliente				Seca-Fría																		
	Tlal	Xal	Mer	Ped	Xal								Mer										
	abr	mayo			noviembre								diciembre										
	25	1	7	13	19	20	21	22	25	26	28	29	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	
PM _{2.5}	65.2	65.7	51.3	33.4	---	---	---	---	41.3	49.2	28.5	60.2	35.0	21.4	62.7	48.0	42.2	55.3	66.4	57.8	63.0	47.3	65
PM ₁₀	68	143	102	61	75.1	111.1	127.3	120.2	72.4	69.0	54.3	88.0	58.1	33.6	106.0	80.2	106.0	106.0	105.0	92.7	95.0	78.6	150**
PM _{2.5} /PM ₁₀	0.958	0.460	0.503	0.547	---	---	---	---	0.570	0.071	0.525	0.684	0.600	0.630	0.590	0.590	0.390	0.520	0.630	0.620	0.630	0.600	---
CO	1.91	1.51	2.03	1.28	1.0	1.5	2.5	2.8	1.3	1.4	---	---	1.2	0.750	2.2	2.6	3.3	3.0	2.9	3.0	3.2	3.0	11
SO ₂	0.023	0.012	0.007	0.008	0.006	0.025	0.028	0.034	0.007	0.004	---	---	0.016	0.002	0.010	0.010	0.011	0.040	0.058	0.014	0.014	0.013	0.13
O ₃	0.04	0.043	0.045	0.051	0.025	0.031	0.021	0.017	0.037	0.037	0.019	0.035	0.018	0.021	0.037	0.022	0.027	0.020	0.030	0.028	0.035	0.011	0.11
NO ₂	0.056	0.042	0.056	0.032	0.015	0.035	0.045	0.032	----	----	---	---	0.045	0.037	0.070	0.055	0.068	0.082	0.071	0.065	0.078	0.056	0.21

Tabla 5. Con't Concentración de contaminantes criterio en el AMCM en el periodo de estudio

Conta - minante	2004														Norma * ppm o µg/m ³
	Septiembre (época húmeda)														
	Tla							Xal							
	12	15	18	21	24	27	30	12	15	18	21	24	27	30	
PM _{2.5}	nr	27.5	24.7	17.3	30.4	25.8	32.4	nr	65						
PM ₁₀	nr	34.0	42.2	47.8	49.6	37.8	46.9	25.2	89.0	46.2	65.2	73.3	60.2	65.4	150**
PM _{2.5} /PM ₁₀	nr	0.090	0.580	0.0360	0.610	0.680	0.690	nr	---						
CO	nr	1.5	1.4	1.5	1.2	1.9	1.7	0.800	2.00	1.6	1.2	1.1	1.6	1.6	11
SO ₂	nr	0.011	0.005	0.008	0.020	0.009	0.006	nr	0.030	0.014	0.010	0.012	0.009	0.009	0.13
O ₃	nr	0.021	0.030	0.017	0.024	0.012	0.019	0.20	0.026	0.026	0.018	0.024	0.014	0.017	0.11
NO ₂	nr	0.033	0.031	0.026	0.029	0.033	0.039	0.017	0.043	0.029	0.029	0.031	0.032	0.040	0.21

*Límite de exposición aguda (Normas Oficiales Mexicanas, SMA-GDF-2002). Datos proporcionados por el SIMAT.

**Anteriormente los valores establecidos eran de 150µg/m³, según la NOM-025-SSA-1993 modificada el 25 de Septiembre de 2005 es de 120 µg/m³ para PM₁₀. nr no hay registro.

fría, además, se tiene información de que en la estación Merced se presentó la temperatura más alta en 2003, en contraste, con la época húmeda de 2004 en los días 15 de septiembre en Tlalnepantla y Xalostoc que presentan valores mayores de temperatura y de humedad relativa el 27 de mismo mes que en la época seca fría en 2002-2003, precisamente por ser la época de mayor humedad de acuerdo a los datos registrados para las muestras de estudio. Por otra parte, los valores más altos de la velocidad del viento en la época seca fría en 2002 y 2003 se presentaron en Xalostoc y Merced y en la época húmeda en 2004 en Tlalnepantla.

Adicionalmente, la relación $PM_{2.5}/PM_{10}$ en la mayoría de los casos es mayor de 0.5, lo que indica una mayor contribución de la fracción fina en las PM_{10} de las regiones estudiadas, lo que lleva a pensar en la influencia de la gran densidad vehicular en estas zonas.

4.2 Distribución de aniones y macromoléculas en las PA

Se evaluó la concentración de cloruros, sulfatos, nitratos y proteínas para las muestras de PA colectadas en la época seca fría 2002 y en la seca-caliente y seca-fría del 2003. En tanto que el contenido de HULIS se valoró para algunas de las muestras de la época seca fría del 2002 y la seca caliente del 2003 y para todas las muestras colectadas en la seca fría del 2003 y de la húmeda del 2004. Las tablas 7 y 8 presentan el detalle de los distintos niveles de concentración encontrados. En la tabla 7 la concentración se expresa en unidades de volumen es decir en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en tanto que la tabla 8 presenta la distribución de las especies acuosolubles en unidades de masa o sea en $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ PA.

La tendencia de la concentración de aniones se puede observar en las Figuras 9 y 10, en estos gráficos se evidencia la mayor concentración de sulfatos en la fracción fina de las PA de la época seca fría del 2002 y seca caliente del 2003 para todas regiones estudiadas. En tanto que en la época seca fría del 2003 mostró una mayor variación en el contenido de sulfato en las fracciones finas y gruesa de las dos regiones estudiadas, aunque con una tendencia hacia mayores concentraciones en las PM_{10} .

Tabla 6. Condiciones Meteorológicas en el AMCM en el periodo de estudio

Parámetro	2002 Seca-Fría			
	Mer	Tla	Ped	Xal
	26 nov	2 dic	14 dic	20 dic
Temperatura (C�)	14.7	16.0	12.3	12.2
Humedad relativa (%)	39.5	56.7	58.6	68.9
Dirección de viento (A�)	157	245	173	160
Velocidad de viento (m/s)	1.4	1.4	0.9	0.9

Parámetro	2003																					
	Seca Caliente				Seca-Fría																	
	Tla	Xal	Mer	Ped	Xal								Mer									
	abr	mayo			noviembre								diciembre									
	25	1	7	13	19	20	21	22	25	26	28	29	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Temperatura (C�)	21.8	22.3	24.5	20.0	15.8	14.8	17.1	17.5	16.8	17.2	12.3	11.7	12.9	12.2	13.4	16.0	12.3	10.9	11.6	11.0	15.3	12.2
Humedad relativa (%)	37.2	35.0	45.0	43.3	47.5	43.0	39.9	40.2	49.0	49.0	53.5	57.0	59.9	61.0	58.3	58.0	34.0	27.6	32.0	43.7	39.4	47.8
Direc. de viento (A�)	204	119	98	180	85.8	154	116.2	105.0	89.8	136.7	235.8	99.3	128.3	257.8	84.0	120.0	65.1	151.2	165.8	92.8	86.5	184.0
Velocidad de viento (m/s)	1.4	1.3	1.3	1.6	2.9	1.2	1.2	1.0	0.690	0.610	2.0	0.580	1.0	1.7	0.448	0.623	0.480	1.1	0.898	0.602	0.600	0.863

Tabla 6. Con't Condiciones Meteorológicas en el AMCM en el periodo de estudio

Parámetro	2004													
	Septiembre (época húmeda)													
	Tlal							Xal						
	12	15	18	21	24	27	30	12	15	18	21	24	27	30
Temperatura (°C)	nr	18.3	17.2	17.2	17.2	15.5	16.1	16.2	18.9	17.2	17.2	17.5	16.0	16.2
Humedad Relativa (%)	nr	68.4	75.2	66.1	68.6	81.6	79.4	72.0	61.5	70.5	60.6	63.4	76.8	73.8
Dirección del viento (A°)	nr	252.6	220.5	171.2	189.1	186.6	203.6	164.7	114.9	116.5	104.3	90.1	113.3	200.8
Velocidad del viento m/seg	nr	1.9	1.4	2.6	2.7	1.4	1.6	1.9	1.2	1.0	1.7	1.6	1.2	1.1

* Límite de exposición aguda (Normas Oficiales Mexicanas, SMA-GDF-2002). Datos proporcionados por el SIMAT; nr -no hay registro.

La variación, entre tamaños y regiones, de los niveles de concentración de los nitratos es menos pronunciada que para el caso de los sulfatos. Esto indica un mayor efecto del tiempo y del espacio de recolección, en el proceso de formación de los aerosoles de sulfatos. Los mayores niveles de este anión se presentaron en la estación Merced y en la época seca-fría del 2003. Si analizamos de forma particularizada las regiones podemos observar que en la época seca caliente de 2003 los valores de los nitratos y los sulfatos permanecieron cercanos a la mitad de los valores registrados en 2002, sin embargo, en la época seca fría de 2003 los sulfatos disminuyeron en las estaciones de Xalostoc y Merced y tuvieron valores mayores para los nitratos, teniendo un valor récord el 25 de noviembre en Merced para las $PM_{2.5}$ siguiéndole Xalostoc el 29 de noviembre en el mismo tamaño de partícula. En la estación del Pedregal para $PM_{2.5}$ se presentó el mayor valor de sulfatos en 2003 (seca caliente) y en Merced el de nitratos.

La presencia de sulfatos y nitratos en las PA da evidencia de la importancia de la química de los aerosoles secundarios que tiene lugar como consecuencia de la reacción atmosférica de los gases que rodean a las partículas (ej. SO_2 y NO_2).

Con relación a las macromoléculas acuosolubles evaluadas, se puede ilustrar que las proteínas significaron muy poco de la masa de las PA en comparación de los otros componentes acuosolubles analizados (tablas 7 y 8). Los mayores niveles de proteínas se presentaron en la fracción fina de la época seca-caliente del 2003 y particularmente para la estación Merced. Menores variaciones en los contenidos de proteínas entre la fracción fina y gruesa de las PA se observaron en la época seca fría en 2003, aunque con valores mayores hacia la región de Xalostoc (Figuras 11 y 12). En el caso específico de las proteínas del 7 de mayo que correspondió al máximo valor de proteína encontrada coincidió con el mayor valor de temperatura y humedad registradas. El contenido y la distribución de este tipo de macromoléculas están muy probablemente ligados al crecimiento bacteriano que se ve favorecido por la temperatura.

Tabla 7. Composición química del extracto acuoso en las diferentes regiones del AMCM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Especie $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Seca fría 2002								Seca caliente 2003							
	Mer		Tla		Ped		Xal		Mer		Ped		Tlal		Xal	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀						
	26 nov		2 dic		14 dic		20 dic		7 mayo		13 mayo		25 abr		1º mayo	
Cloruros	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Sulfatos	8.805	0.05	7.888	0.1	8.263	0.04	6.94	0.10	5.9	4.294	6.683	4.908	4.429	3.067	4.44	3.067
Nitratos	8.805	4.54	2.161	2.9	2.066	5.24	7.85	3.77	2.9	6.748	4.428	4.939	3.544	3.589	4.5	4.736
Proteínas	0.275	0.186	0.657	0.008	0.619	0.177	0.270	0.185	1.449	0.342	0.678	0.251	0.695	0.162	0.95	0.792
Ác. Húm	1.346	----	1.085	----	1.895	----	----	----	----	0.944	1.042	3.276	3.416	0.902	---	----
Seca fría 2003																
	Xalostoc								Merced							
	19 nov		20 nov		21 nov		22 nov		25 nov		26 nov		28 nov		29 nov	
Cloruros	2.140	1.412	1.499	1.800	1.752	1.069	1.185	1.189	1.821	1.550	0.622	1.685	3.193	1.297	1.150	1.160
Sulfatos	----	0.683	1.647	3.601	1.905	2.761	3.228	3.292	2.542	3.572	3.503	1.059	1.561	1.117	1.623	3.735
Nitratos	4.629	4.100	7.231	7.413	6.271	6.796	6.125	6.037	9.771	7.604	6.727	6.222	6.475	6.080	8.747	7.555
Proteínas	0.165	0.290	0.309	0.334	0.281	0.293	0.349	0.324	0.153	0.176	0.178	0.178	0.161	0.140	0.178	0.178
Ác. Húm	15.56	14.51	31.01	29.00	35.50	41.02	25.92	38.86	21.96	44.48	21.08	26.72	24.83	42.32	23.62	20.39

Tabla 8. Composición química del extracto acuoso soluble en las diferentes regiones del AMCM ($\mu\text{g}/\mu\text{g}$ PA)

Especie $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ PA	Seca fría 2002								Seca caliente 2003							
	Mer		Tlal		Ped		Xal		Mer		Ped		Tlal		Xal	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀						
	26 nov		2 dic		14 dic		20 dic		7 mayo		13 mayo		25 abr		1º mayo	
Cloruros	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Sulfatos	0.210	0.0005	0.250	0.001	0.250	0.0007	0.18	0.02	0.11	0.040	0.200	0.080	0.070	0.050	0.067	0.020
Nitratos	0.210	0.04	0.030	0.04	0.050	0.07	0.08	0.001	0.06	0.070	0.130	0.080	0.050	0.050	0.067	0.050
Proteínas	0.007	0.002	0.003	0.0001	0.015	0.002	0.003	0.001	0.037	0.003	0.020	0.004	0.011	0.002	0.014	0.006
Ác. Húm	0.033	----	0.015	----	0.047	----	----	----	----	0.009	0.098	0.02	0.052	0.013	----	----
Seca fría 2003																
	Xalostoc								Merced							
	19 nov		20 nov		21 nov		22 nov		25 nov		26 nov		28 nov		29 nov	
Cloruros	----	0.018	----	0.016	----	0.008	----	0.010	0.044	0.021	0.013	0.02	0.11	0.02	0.02	0.012
Sulfatos	----	0.009	----	0.032	----	0.022	----	0.027	0.06	0.049	0.03	0.02	0.06	0.02	0.027	0.042
Nitratos	----	0.053	----	0.067	----	0.053	----	0.050	0.24	0.105	0.14	0.09	0.23	0.11	0.15	0.086
Proteínas	----	0.004	----	0.003	----	0.002	----	0.003	0.004	0.002	0.004	0.01	0.01	0.01	0.003	0.002
Ác. Húm	----	0.188	----	0.261	----	0.322	----	0.323	0.53	0.614	0.43	0.40	0.87	0.78	0.39	0.232

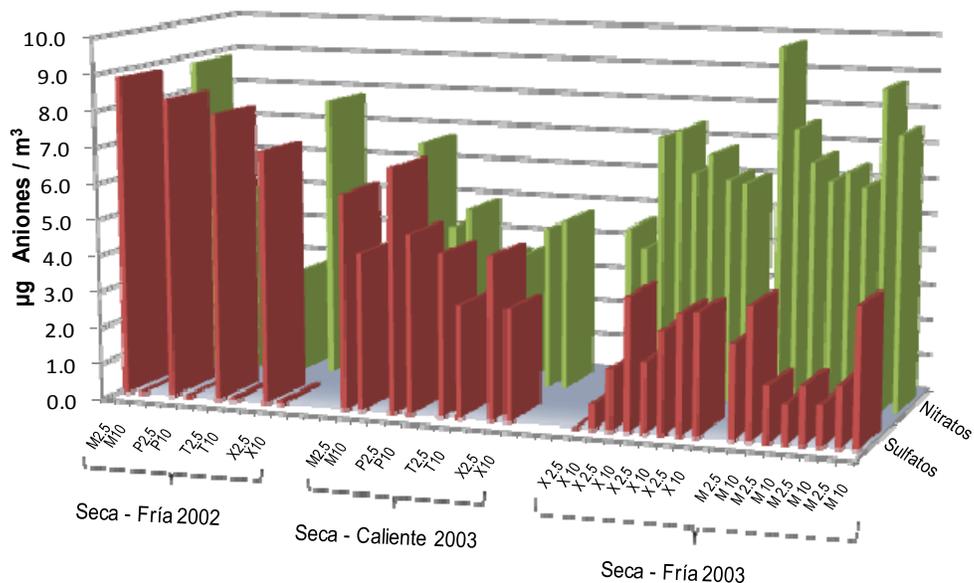


Figura 9. Distribución de Aniones en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepanitla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de volumen.

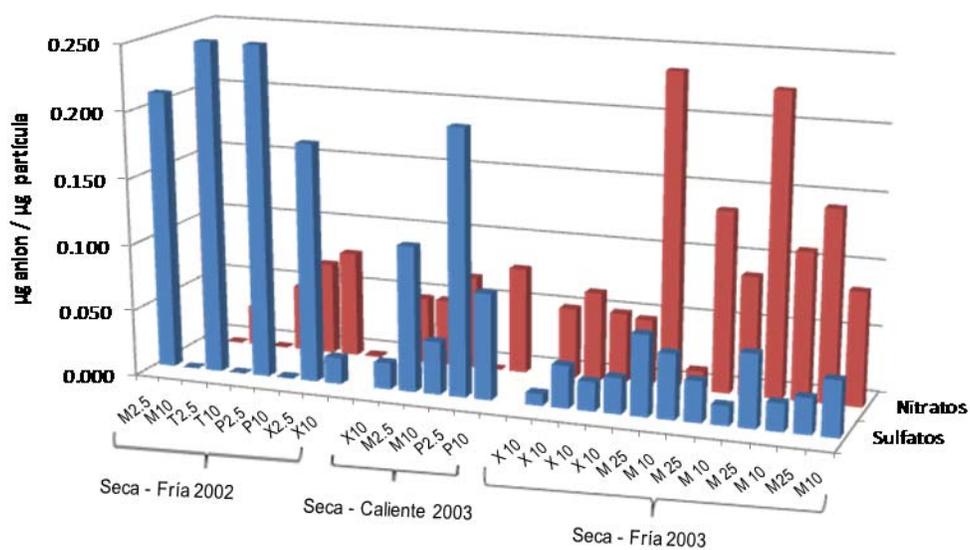


Figura 10. Distribución de Aniones en PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepanitla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de masa.

La existencia de proteínas en los extractos acuosolubles sugiere, además de la participación de fuentes comunes de material biológico primario, la promoción de asociaciones entre estos biopolímeros con las PA. Los datos de la abundancia de las proteínas en las PA de otras regiones del mundo son limitados, se ha reportado que en Los Ángeles, CA existe una alta variabilidad y que sus concentraciones oscilan en el intervalo de 0.006 a 1.3 mg/m³ o bien pueden ser tan altas como 5 mg/m³ (Miguel et al., 1999; Hüglin y Gehrig, 2000). Es importante señalar que el material proteínico presente en las PA puede ser fácil y rápidamente inhalado pudiendo causar reacciones alérgicas.

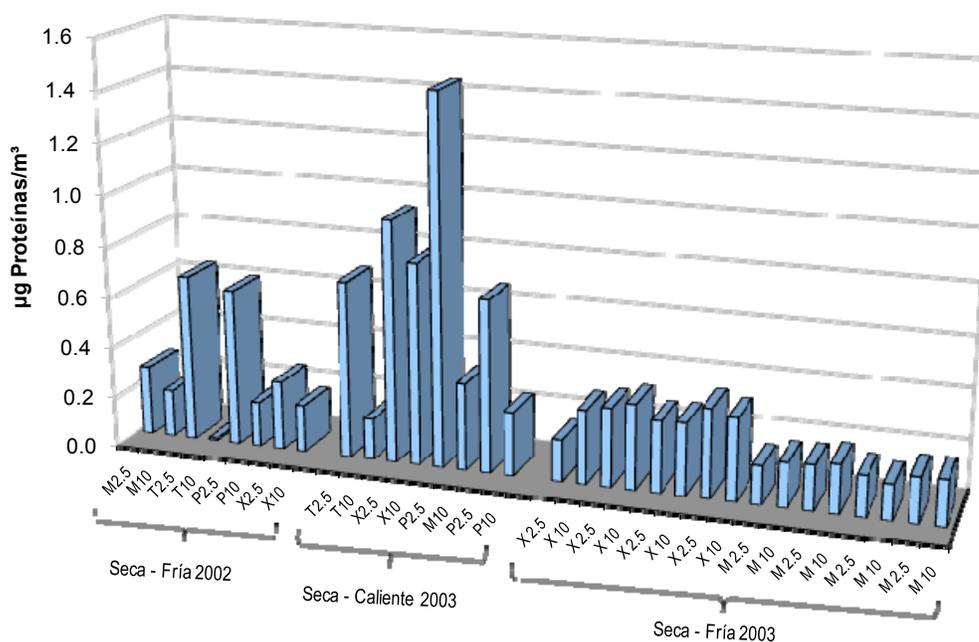


Figura 11 Distribución de Proteínas en PM₁₀ y PM_{2.5} del AMCM. M (Merced), P (Pedregal), T (Tlalnepantla) y X (Xalostoc), expresadas en unidades de volumen.

La presencia de macromoléculas orgánicas tipo ácidos húmicos en las partículas atmosféricas de regiones urbanas ha sido poco discutida, dado que su identificación estaba relacionada básicamente con fuentes eólicas, sin embargo como se discutió en la parte del marco teórico actualmente, existen evidencia de la posible formación de estas especies en el ambiente atmosférico. La evaluación de la fracción acuosoluble de las PA por CLAR acoplada a arreglo de diodos permitió demostrar que el espectro UV de la fracción separada corresponde a ácidos fúlvicos (figura 8).

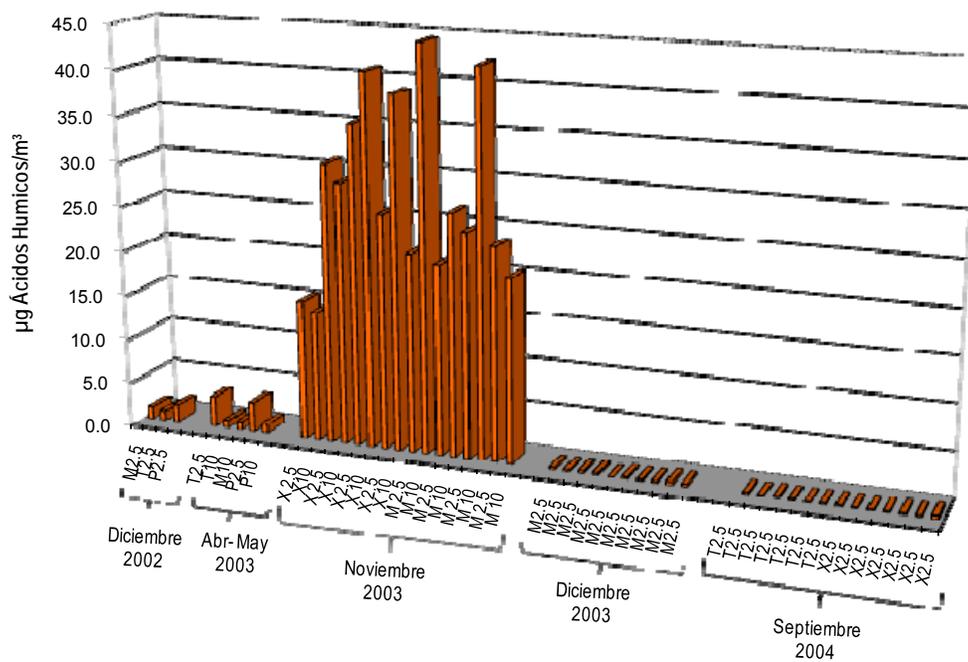


Figura 13. Concentración de Ácidos húmicos 2002 (Seca fría) – 2003 (Seca caliente y fría) – 2004 (Húmeda)

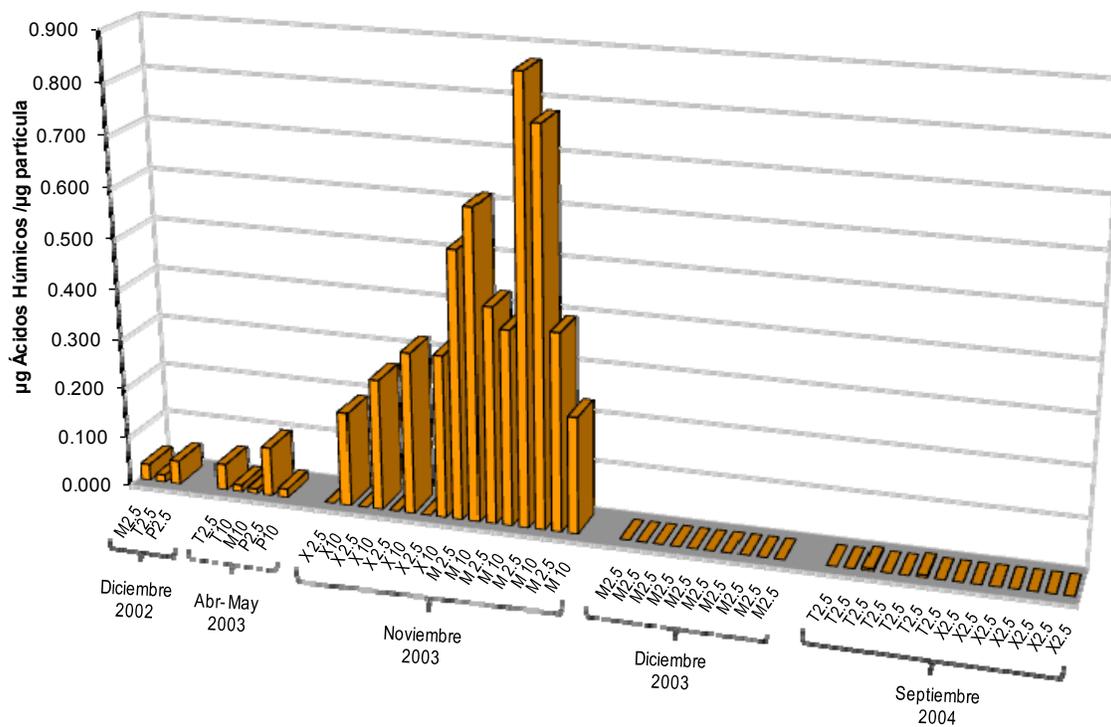


Figura 14. Concentración de Ácidos Húmicos 2002 (Seca fría) -2003 (Seca caliente y fría) -2004 (Húmeda).

Un mayor nivel de concentración se presentó en la época seca fría 2002 para la fracción de PM_{10} , particularmente para la región de Merced y valores bajos e incluso incipientes para las PA de diciembre del 2003 y septiembre 2004 (Tablas 9 y Figuras 13 y 14).

Una recapitulación de la información presentada hasta el momento permite fortalecer y contrastar el conocimiento que se tiene de la composición química de la fracción acuosoluble de las PA del Área Metropolitana de la Ciudad de México. Los resultados del estudio muestran que las $PM_{2.5}$ y las PM_{10} de distintas regiones y épocas del año integran en su composición aniones del tipo cloruros, los nitratos y los sulfatos, material proteínico y compuestos estructuralmente similares a los ácidos húmicos, situación que coincide con lo reportado en estudios similares (Gutiérrez et al., 2005, 2006 y Olivos, 2005) manifestando variaciones estacionales y regionales. La presencia de especies macromoleculares de presunto origen biogénico (ej. proteínas y ácidos húmicos) que se integran a la fracción orgánica de las PA corresponde a una proporción importante de su peso (Gutiérrez et al., 2005 y 2006). La presencia de las proteínas es más notoria en la época seca caliente y en las $PM_{2.5}$; por lo que se presume su origen biogénico, pudiendo provenir del polen o las bacterias y ser agentes causales de efectos adversos a la salud (Obot *et al.*, 2002).

En esta investigación fue posible comprobar que la fracción acuosoluble y ópticamente coloreada contiene básicamente ácidos fúlvicos dado que el espectro UV de la fracción analizada exhibe un máximo hacia la zona que corresponde a la estructura de estos compuestos, no obstante es necesario dar continuidad al estudio y aplicar una evaluación por resonancia magnética nuclear que da mayor certeza de la identidad de los compuestos, estos hallazgos son coincidentes con lo reportado por Alves (2008), quien ha estudiado el contenido de HULIS en PA encontrando niveles similares a los observados en las muestras de noviembre del 2003.

La presencia de hulis en las partículas atmosféricas es significativa sobre todo porque han sido identificados como la mayor fracción de los componentes orgánicos de los aerosoles y la parte de ellos que es soluble en agua está compuesta principalmente de ácidos fúlvicos (Feczko *et al.*, 2007), como es el caso de las muestras que se

analizaron, lo que las hace de gran interés para la investigación, particularmente por la influencia primaria y secundaria de los aerosoles biogénicos de origen orgánico que tienen sobre la formación de nubes y las propiedades físicas y químicas que ejercen en ellas (ej. modifican la TS, superficies activas y solubles en agua). Afectan la visibilidad, modifican las fuerzas climáticas y la calidad del aire. Además del transporte de contaminantes volátiles y no volátiles que dan origen a reacciones aún desconocidas y que originan los hulis atmosféricos y que aún son materia de especulación (Havers *et al.*, 1998; Zappoli *et al.*, 1999; Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Alves, 2008). El origen de los HULIS se encuentra en intensa discusión, algunos autores consideran que su origen puede ser de naturaleza eólica, otros sugieren que los AH no son necesariamente de origen terrestre y postulan que la mayor fuente puede ser de derivados primarios de la combustión de biomasa y dado que son de naturaleza poliácida, se podía esperar que cualquier hulis soluble en agua se encontraría en las PA (Mayol-Bracero *et al.*, 2002).

4.3 Análisis de correlación entre especies iónicas y macromoleculares acuosolubles y contaminantes gaseosos.

Para examinar la interacción entre gases criterio (O_3 , SO_2 , NO_2 , etc.) con las especies iónicas y macromoleculares acuosolubles asociadas a las partículas atmosféricas, se calcularon los coeficientes de correlación no paramétricos entre ión-ión, ión-gas, macromolécula - macromolécula, macromolécula-ión y macromolécula-gas. En la Tabla 10 se presenta la matriz de correlaciones que contiene los datos de las asociaciones que fueron estadísticamente significativas.

Ambos tamaños de PA comparten correlaciones positivas estadísticamente significativas, algunas de ellas tienen un mayor significado porque explican la contribución de ciertas especies químicas en los aerosoles secundarios a) PM_{10} - NO_3^- y PM_{10} - NO_2 , b) PM_{10} - SO_2 y PM_{10} - SO_4^{4-} . Algunas otras correlaciones, particularmente las de mayor valor, posibilitan la reflexión de fuentes emisoras compartidas, así por ejemplo PM_{10} con CO, NO_2 y SO_2 y $PM_{2.5}$ con CO.

Resulta sobresaliente que las especies macromoleculares presentaron importantes niveles de correlación con diversos contaminantes criterio, como se observó las concentraciones de proteína correlacionaron con CO, SO_2 , PM_{10} y $PM_{2.5}$ en tanto que

Tabla 10. Coeficientes de correlación de Spearman entre la concentración de las PA, las especies iónicas y macromoleculares acuosolubles evaluadas y algunos contaminantes gaseosos.

	Prot	AH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	CO	O ₃	NO ₂	SO ₂	PM ₁₀	PM _{2.5}
Proteína	-					0.7			0.67	0.74	0.7
ÁH		-	0.7	0.4		0.6		0.6	0.6		
PM ₁₀				0.5	0.5	0.7		0.9	0.9	-	0.8
PM _{2.5}						1.0	0.8				-
NO ₃ ⁻				-	0.54		0.5				
NO ₂								-	0.9		
CO						-		0.9	0.8		
SO ₂					0.65		-0.8		-		

Prueba no paramétrica de Spearman, solo se presentan los datos con $p < 0.05$. En negritas los coeficientes positivos ≥ 0.6 . AH Ácidos húmicos.

la fracción acuosoluble de los ácidos húmicos comparten correlación positiva con las concentraciones de cloruros, nitratos y con gases del tipo CO, NO₂ y SO₂. Despierta particular interés los datos de las correlaciones de Spearman entre los HULIS y los cloruros y gases derivados de la combustión, dado que se ha reportado que la presencia de estas macromoléculas en las PA está asociada con emisiones biogénicas derivadas de la quema de biomasa (Mayol-Bracero et al., 2002; Puxbaum, 2005; Graber y Rudrich, 2006).

Algunas otras correlaciones calculadas que resultaron ser estadísticamente significativas y que no se incluyen en la tabla corresponde a las concentraciones de algunos gases y especies químicas acuosolubles con ciertas condiciones meteorológicas, tal es el caso de la correlación entre los niveles de proteína con la temperatura de 0.4, aunque no es muy alta sí coincide con el hecho de que el máximo valor de proteína se presentó el día con mayor valor de temperatura (7 mayo en 2003), esta situación indica que el contenido y la distribución de este tipo de macromoléculas están muy probablemente ligados al crecimiento bacteriano que se ve favorecido por la temperatura. Los nitratos y el ozono correlacionaron con la velocidad del viento de manera negativa (-0.62 y -0.6 respectivamente), así como las PM₁₀ y el SO₂ con la humedad (-0.75 y -0.84 respectivamente).

Los resultados muestran asociaciones entre las especies químicas acuosolubles de las partículas y contaminantes primarios. Esta situación es indicativa de que la formación y/o existencia de las especies acuosolubles pueden compartir fuentes de emisión similares y/o reacciones y por tanto transformaciones atmosféricas. Los valores negativos altos y significativos de correlación como sucede con las proteínas con AH, cloruros y nitratos. Una posible razón es que la formación secundaria de ozono puede modificar las condiciones oxidantes en el aire y variables como el tiempo, acumulación, dilución y otros factores ambientales que juegan un papel importante en la dispersión de contaminantes y en la consecuente formación de sales solubles de metales (Kim et al., 2002; Mantis et al., 2005).

Por último se compararon las diferencias significativas entre tamaños de partículas y regiones de muestreo por la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis encontrándose que existen diferencias significativas en la masa y contenido de proteínas entre tamaños y la comparación entre regiones muestran mayores diferencias dado que difieren en el contenido de proteína, cloruros, nitratos y ácidos húmicos.

En múltiples estudios se discuten las altas correlación de las PM y los contaminantes gaseosos que las rodean, por ejemplo se han reportado elevadas correlaciones lineales positivas entre la concentración de partículas atmosféricas con contaminantes gaseosos del tipo CO, SO₂ y NO₂ y particularmente con la fracción fina de las PA que presenta un mayor grado de toxicidad (USEPA, 2001). Especial interés han despertado el estudio de correlaciones entre fuentes emisoras y los contaminantes monitoreados, debido a que el diseño y aplicación de estrategias de reducción de uno de estos contaminantes puede tener efecto benéfico en la reducción de las PM contaminante criterio de gran complejidad debido a que son muy diversos los factores que determinan su origen y comportamiento físico, químico y biológico, y a que existen muchas preguntas sin contestar, algunas ocupan un lugar prioritario como el tipo, cantidad, toxicidad e impacto ambiental de compuestos asociados con las PA y no regulados, así como las correlaciones de estos compuestos orgánico con el resto de los contaminantes gaseosos.

Se ha documentado la importancia que tiene, para la salud pública de regiones urbanas, la evaluación de la calidad del aire en términos del monitoreo rutinario de contaminantes criterio $PM_{2.5}$, PM_{10} , CO, SO_2 , O_3 y NO_2 . El seguimiento del comportamiento espacial y temporal de estos contaminantes en zonas urbanas, ha demostrado la necesidad de trabajar intensamente en la restricción de los umbrales permisibles de emisión tanto de sustancias reguladas como de las tóxicas no reguladas, particularmente en los contaminantes orgánicos y inorgánicos que se asocian a las PA puesto que sus concentraciones dependen del tamaño de la partícula y de factores espacio-temporales que deben conocerse en mayor detalle.

Se ha podido observar que la composición química suele ser más importante que su concentración debido a que algunos componentes químicos aumentan su solubilidad, lo que a su vez aumenta su biodisponibilidad y por lo tanto su potencial de toxicidad (Frampton *et al.*, 1999; Gutiérrez *et al.*, 2005).

Para tener posibilidades de apoyar los instrumentos de calidad del aire implementados por SMA es necesario hacer aportaciones más allá de sólo el conocimiento de los contaminantes criterio, implementar políticas y legislaciones para mejorar la calidad de vida de los habitantes del AMCM con un mayor conocimiento del problema al que nos enfrentamos en lo que se refiere a la composición química, el origen de las fuentes, sus variaciones estacionales y regionales, influenciadas por las condiciones climáticas (Voutsas y Samara, 2002).

5. Conclusiones y perspectivas futuras

Los resultados obtenidos en el estudio permitieron demostrar:

1. La hipótesis de trabajo, la cantidad de componentes macromoleculares acuosolubles asociados a las partículas tienen variaciones en el espacio y el tiempo de recolección y guardan correlaciones cercanas con algunos iones inorgánicos y gases circundantes, lo que sugiere comparten fuentes emisoras.
2. La PA del AMCM contienen compuestos macromoleculares del HULIS, particularmente del tipo ácido fúlvicos solubles en agua cuyos orígenes pueden

ser compartidos entre fuentes eólicas y de combustión probablemente de biomasa.

3. La carga de los contaminantes asociados depende del tamaño de las PA y de su concentración sobre todo cuando se expresan en unidades de concentración de μg de componente / μg partícula, esto es particularmente relevante en estudios de exposición y por tanto de evaluación de toxicidad.

Perspectivas

1. Análisis de ácidos fúlvicos y proteínas de las PA por técnicas que proporcionen una mayor precisión de la composición de este tipo de macromoléculas para tener una mejor certeza de las fuentes de las que provienen.
2. Monitoreo de PA en regiones con alta incidencia de incendios forestales para determinar la importancia de la quema de biomasa en la concentración y calidad de las PA que se emiten.

6. Bibliografía.

1. Allen A, Nemitz E, Shi J, Harrison R and Greenwood J. 2001. Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmos Environ.* 35:4581-4591.
2. Alves C. 2008. Characterization of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *An. Acad. Bras. Cienc.* 80(1): 21-82.
3. Avakian M, Dellinger B, Fiedler H, Gullet B, Koshland C, Marklund S, Oberdörster S, Sarofim A, Smith K., Schwartz D and Suk W. 2002. The origin, fate and health effects of combustion by-products: a research framework. *Environ. Health Perspect.* 110 (11): 1155-1161.
4. Barsanti K and Pankow J. 2006. Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions-Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids. *Atmos Environ.* 40: 6676–6686.

5. Bradford M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle-dye binding. *Anal. Biochem.*, 72: 248-254.
6. Bravo A, Sosa E, Sánchez A, Jaimes P, Saavedra R. 2002. Impact of wildfires on the air quality of Mexico City, 1992-1999. *Environ. Pollut.* 117: 243-253.
7. CAM (Comisión Ambiental Mexicana) 2002. "Programa para Mejorar la Calidad del Aire en la Zona Metropolitana del Valle de México. 2002-2010" (PROAIRE).
8. Carnelley T and Le X. 2001. Correlation between chemical characteristics and biological reactivity of particulate matter in ambient air. Pub. No: T/602. Technical report of Environmental Sciences Division of University of Alberta, Canada.
9. Crahan K, Hegg D, Covert D, and Jonsson H. 2004. Speciation of organic aerosols and their relationship to light scattering during red. *J. Atmos. Sci.* 61(21): 2544-2558.
10. Decesari S, Facchini M, Matta E, Lettini F, Mircea M, Fuzzi S, Tagliavini E, Putaud J-P. 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmos. Environ.* 35: 3691-3699.
11. Del Borghi A, Solisio C, Perego P and Genon G. 1999. Identification of emission sources by trace metal concentration. Cement Industry as case study". *Air Pollution 99*, San Francisco, 27-29 Luglio, 435-443.
12. Dinar E, Taraniuk I, Graber E, Katsman S, Moise T, Anttila T, Mentel T, and Rudich Y. 2006. Cloud condensation nuclei properties of model and atmospheric Hulis. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6:1073-1120.
13. Dreher K. 2000. Particulate matter physicochemistry and toxicology. In search of causality- critical perspective. *Inhal. Toxicol.* 12:3: 45-57.
14. Drozd J, Weber J, Licznar M and Dradrach A. 1997. Characteristics of soil humic substances of degraded dwarf mountain pine ecosystem in the Sudety

- Mountains. "13 International Symposium on environmental biogeochemistry", Monopoli (Bari). Italy, abstract 83.
15. Fang G, Chang C, W Y, Fu P, Yang C, Chen C, Chang S. 2002. Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998-2001. *Atmos. Environ.* 36:1921-1928.
 16. Feczko T, Puxbaum H, Kasper-Giebl A, Handler M, Limbeck A, Gelencsér A, Pio C, Preunkert S and Legrand M. 2007. Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna Hulis analyzer in samples from six background sites in Europe. *J. Geophys. Res.* 112:D23S10.doi:10.1029/2006JD008331.
 17. Feng J and Möller D. 2004. Characterization of water-soluble macromolecular substances in cloud water. *J. Atmos. Chem.* 48: 217-233.
 18. Fenger J. 1999. Urban air quality. *Atmos. Environ.* 33:4877-4900.
 19. Frampton M, Ghio A, Samet J, Carson J, Carter J and Devlin R. 1999. Effects of aqueous extracts of PM₁₀ filters from the Utah Valley on human airway epithelial cells. 1999. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol.* 277(5) 960- 967.
 20. Gao Y, Nelson E, Field M, Ding Q, Li H, Sherrel R, Gigliotti C, Van Ry D, Glenn T, Eisenrich S. 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM particulate matter over New York-New Jersey harbor estuary. *Atmos Environ.* 36:1077-1086.
 21. Ghio A, Stonehuerner J, Dailey L, Carter J. 1999. Metals associated with both the water-soluble and insoluble fractions of an ambient pollution particle catalyze an oxidative stress. *Inhal. Toxicol.* 11:37-49.
 22. Graber E and Rudrich Y. 2006. Atmospheric Hulis: how humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys.* 6:729-753.
 23. Gutiérrez M, Olivos M, De Viscaya R, Cebrián M. 2005. Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM₁₀ from Mexico City during 2000. *Chemosphere.* 61(5)701-710.

24. Gutiérrez MEC. 2005. Características químicas de las partículas atmosféricas del Área Metropolitana de la Ciudad de México y su relación con el daño al ADN en células A549. Tesis Doctoral. CINVESTAV - IPN.
25. Harrison R and Yin J. 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci. Total Environ.* 249:85-101.
26. Havers N, Burba P, Lambert J, Klockow D. 1998. Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Chem.* 29(1) 45-54.
27. Hüglin C and Gehrig R. 2000. Report Nr. 801.683.d. "Anteil des Strassenverkehrs an den PM₁₀ and PM_{2.5}-Immissionen" NFP41/C4.
28. Husar R and Husar J. 1996. Air pollution emissions, atmospheric and effects on visibility. Lecture notes for Air and Ecosystem Management Training Course. Center for Air Pollution Impact and Trend Analysis (CAPITA). Washington University. USA
29. Iracheta A. 2004. Gobernabilidad en la Zona Metropolitana del Valle de México-ZMVM. Ciudad y Territorio Estudios Territoriales. Ministerio de Vivienda. XXXVI (141-142): 543-560.
30. Kerndorff H and Schnitzer M. 1979. Humic and fulvic acids as indicators of soil and water pollution. 12: 319-329. JWASP.
31. Khalaf M. 2003. Effect of the fractionation and immobilization on the sorption properties of humic acid. Thesis Doctoral. University of Düsseldorf. Germany.
32. Kim KH, Lee JH, Jang MS. 2002. Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea. *Environ Pollut* 118: 41-51.
33. Mantis J, Chaloulakou A, Samara C. 2005. PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59:593-609.
34. Mayol-Bracero OL, Guyon P, Graham B, Roberts G, Decesari S, Facchini MC, Artaxo P, Maenhault W, Köll and Andreae MO. 2002. Water-soluble organic

- compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.* 107(D20)8091 doi: 10.1029/2001JD000522.
35. Mazurek M. 2002. Molecular identification of organic compounds in atmospheric complex mixtures and relationship to atmospheric chemistry and sources. *Environ. Health Perspect.* 110(6)995-1003.
 36. Miguel AG, Cass GR, Glovsky MM, Weiss J. 1999. Allergens in paved road dust and airborne particles. *Environ Sci Technol.* 33: 4159-4168.
 37. Mikhailov E, Vlashenko S, Niesser R and Pöschl U. 2004. Interaction of aerosol particles composed of protein and salt with water vapour: hygroscopic growth and microstructural rearrangement *Atmos. Chem. Phys.* 4: 323-350.
 38. Molina AM. 2007. Metales en las partículas atmosféricas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Características, origen y distribución. Tesis de Maestría. CIIEMAD-IPN. México.
 39. Obot C, Morandi M, Beebe T, Hamilton R and Holians A. 2002. Surface components of airborne particulate matter induce macrophage apoptosis through scavenger receptors. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 184:98-106.
 40. Olivos M. 2005. Importancia ambiental de componentes orgánicos y macromoleculares acuosolubles en las partículas atmosféricas de la ZMVM. Tesis de Maestría. CIIEMAD-IPN. México
 41. Puxbaum H, Gelencsér A, Johnston M and Clarke L. (2/2005). Unexplained and unresolved mass. Humic- like substances (hulis) in the atmosphere. International workshop on organic speciation in atmospheric aerosol research. Summary report. (6)44-55.
 42. Romero F. 2006. Structure elucidation of the water-soluble organic carbon fraction in atmospheric aerosols by mass spectrometry. Tesis Doctoral. Basel University. Switzerland.
 43. Salma I, Ocskay R and Láng G. 2008. Properties of atmospheric humic-like substances-water system. *Atmos. Phys.* 8:1981-2011.

44. Salonen R, Pennanen A, Hälinen A y Hirvonen M. 2000. A chemical and toxicological comparison of urban air PM₁₀ collected during winter and spring in Finland. *Inhal. Toxicol.* 12(2):95-103.
45. Samburova V, Kalberer M, Zenobi R. 2005. Characterization of molecular weight compounds in urban atmospheric particles. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5:437-454.
46. Sapan C, Lundbland R and Price N. 1999. Colorimetric protein assay techniques. *Biotechnol. App. Biochem.* 29:99-108.
47. Simoneit B. 2004. Characterization of novel organic tracers in aerosols by mass spectrometry. An international state of the science workshop on Organic Speciation in atmospheric aerosol research. Abstract-Topic 2:30-36.
48. Simpson C, Dills R, Katz B and Kalman D. 2004. Determination of levoglucosan in atmospheric fine particulate matter. *J Air Waste Manage Assoc.* 54:689-694.
49. SMA. 2004. Informe del Estado de la Calidad del Aire y Tendencias 2004.
50. SMA.GDF. 2002. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. Inventario de emisiones de Cd. de México 2002. www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/inventario.
51. SMA.GDF. 2006. El aire de la Ciudad de México. Inventario de emisiones. Gestión ambiental del aire en el Distrito Federal 2000-2006.
52. SMA.GDF. 2006. El aire de la Cd. de México. Estado y tendencias de los contaminantes atmosféricos en ZMVM 1990-2005. Gestión Ambiental del Aire en el DF 2000-2006.
53. Stemmler K, Ammann M, Donders C, Kleffman J, and George C. 2006. Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature.* 440:195-198.
54. Stemmler K, Ammann M, Elshorbany Y, Kleffman J, Ndour M, D'Anna B, George C, and Bhon B. 2007. Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous

- acid on submicron humic acid aerosol. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7:4035-4064.
55. Suarez A and Ondov J. 2002. Ambient aerosol concentrations of elements resolved by size and by source: contributions of some cytokine-active metals from coal- and oil-fired power plants. *Energy and Fuels.* 16(3)562-568.
56. Szabó P. 2004. Characterization of alginate humic acid content. *Desalination.* 163:85-91.
57. Tabazadeh A. 2005. Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles. *Atmos Environ.* 9:5472-5480.
58. UNPD (United Nations Population Division). 2009. World urbanization prospects, the 2007 revision.
www.un.org/esa/population/publications/wup2003/2003WUPHighlights.pdf.
59. USEPA. 1999. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. Compendium method IO-3 United States Environmental Protection Agency EPA 600/4-86-024.
60. USEPA. 2001. Air Quality Criteria for Particulate Matter. United States Environmental Protection Agency Vol 1. Washington, DC:U.S.EPA Office of Research and Development. EPA/600/P-65/001aF.
61. USEPA. 2004. Air quality criteria for particulate matter. EPA/600/P-99/002aF.
62. Varga B, Gyula K, Ganszky I, Gelencsér, Krivácsy Z. 2001. Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta.* 55:561-572.
63. Venkataraman C, Reddy C, Josson S, Reddy M. 2002. Aerosol size and chemical characteristics at Mumbai, India during the INDOEX-IFP. 1999. *Atmos Environ.* 36:1979-1991.
64. Vivas-Reyes R, Argüello E and Ayazo H. 2007. Estudio teórico de la afinidad de los ácidos húmicos por los cationes Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y CH_3Hg^+ . *Rev. Real Acad Cienc. Zaragoza.* 62:99-117.

65. Voutsas D and Samara C. 2002. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmos Environ.* 36: 3583-3590.
66. Wang G, Huang L, Gao S, Gao S and Wang L. 2002. Characterization of water soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China. *Atmos Environ.* 36:1299-1307.
67. Wcislo E, Dutkiewicz T and Konczalik J. 2002. Indicator-based assessment of environmental hazards and health effects in the industrial cities of upper Silesia, Poland. *Environ. Health Perspect.* 110(11)1133-1140.
68. Yu J. 2002. Chemical characterization of water soluble organic compounds in particulate matters in Hong Kong. Technical report of the Provision of Service to the Environmental Protection Department, HKSAR. Hong Kong University of Science and Technology. Hong Kong.
69. Zappoli S, Andracchio A, Fuzzi S, Facchini M, Gelencsér A, Kiss G, Krivácsy Z, Molnár Á, Mészáros E, Hansson H, Rosman K and Zebür Y. 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos Environ.* 33: 2733-2743.
70. Zheng M and Fang M. 2000. Correlation between organic and inorganic species in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2721-2726.
71. Zheng M, Cass G, Schauer J and Edgerton E. 2002. Source apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.* 36:2361-2371.