

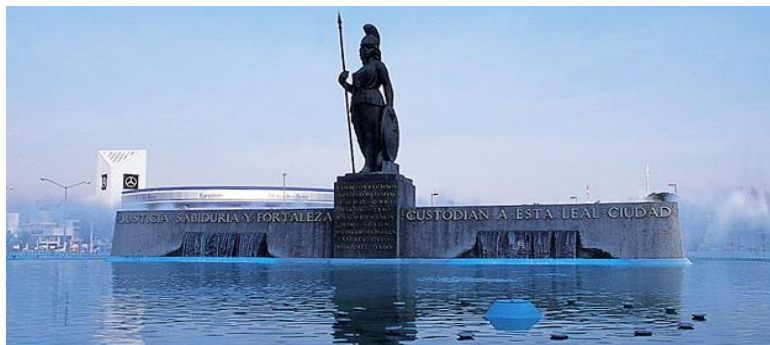


# INECC

INSTITUTO NACIONAL  
DE ECOLOGÍA  
Y CAMBIO CLIMÁTICO

# 2014

## Evaluación de PM<sub>2.5</sub>, compuestos orgánicos volátiles y ozono para definir medidas de control en la Zona Metropolitana de Guadalajara: Etapa III



Coordinación General de Contaminación y  
Salud Ambiental

## **Directorio**

### **Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático**

#### **Dra. María Amparo Arroyo Martínez**

Directora General del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

#### **Dr. Víctor Hugo Páramo Figueroa**

Coordinador General de Contaminación y Salud Ambiental

### **Seguimiento Técnico**

#### **Dr. Arturo Gavilán García**

Director de Investigación para el Manejo Sustentable de Sustancias Químicas Productos y Residuos

#### **M. en C. José Abraham Ortíz Álvarez**

Jefe del Departamento de Estudios de Transformación e Impacto de los Contaminantes Atmosféricos

#### **Dr. Miguel Magaña Reyes**

Jefe del Departamento de Estudios de Caracterización y Análisis de Precursores de Ozono

#### **Biol. Salvador Blanco Jiménez**

Subdirector de Caracterización Analítica de las Sustancias Químicas

### **Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco**

#### **Dr. José de Anda Sánchez**

Director General del CIATEJ

#### **Dr. Ricardo Cosío Ramírez**

Director Adjunto de posgrado

#### **Mtro. José Luis flores Montaña**

Director Adjunto de Vinculación y transferencia de tecnología

### **Seguimiento Técnico**

#### **Dr. Alberto López López**

Director de la Unidad de Tecnología Ambiental  
CIATEJ

#### **M. en C. José de Jesús Díaz Torres**

Responsable técnico e Investigador  
Unidad de Tecnología Ambiental, CIATEJ

#### **M. en C. Leonel Hernández Mena**

Colaborador  
Unidad de Tecnología Ambiental, CIATEJ

#### **Dr. Mario Murillo Tovar**

Ex-investigador de Tecnología Ambiental del CIATEJ

## CONTENIDO

CONTENIDO .....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Justificación .....	4
1.2. Objetivo General.....	5
1.3. Objetivos Específicos .....	5
2.1. Antecedentes del monitoreo de partículas en Guadalajara .....	5
2.2. Monitoreo de partículas en el Área Metropolitana de Guadalajara.....	8
2.3. Protocolo de muestreo de partículas.....	8
2.4. Análisis de muestras .....	9
3. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES PRECURSORES DE OZONO EN LA ZONA METROPOLITANA DE GUADALAJARA .....	10
3.1. Antecedentes de la medición de Compuestos Orgánicos Volátiles en Guadalajara .....	10
3.2. Monitoreo de COVs en la Área Metropolitana de Guadalajara.....	11
3.3. Protocolo de muestro de COVs.....	12
4. RESULTADOS .....	13
4.1. Partículas.....	13
4.2. Compuestos Orgánicos Volátiles .....	14
5. CONCLUSIONES.....	16
Referencias .....	16

## 1. INTRODUCCIÓN

En la Zona Metropolitana de Guadalajara, por sus características y población existen problemas relacionados con la emisión y generación de aerosoles atmosféricos, así como episodios de elevadas concentraciones de ozono troposférico, el cual es generado por emisiones primarias de óxidos de nitrógeno (NOx) y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Es importante destacar que las partículas de menos de 2.5 micras tienen un origen antropogénico y son producidas por procesos de combustión que usan combustibles fósiles, estas partículas pueden causar problemas a la salud, específicamente a las vías respiratorias. Dentro de algunos de los efectos que se pueden presentar están: tos, dificultad para respirar, agrava el asma, y producir severos daños como el pulmonar o muerte prematura en individuos con enfermedades existentes del corazón y del pulmón.

Se estima que desde el periodo previo a la industrialización, la cantidad total de ozono en la troposfera ha aumentado en 36%, esto a causa de las emisiones antropogénicas de diversos gases precursores de ozono. Un claro ejemplo se observa en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), donde las concentraciones de ozono registradas, rebasan el límite de la norma para ozono (NOM-020-SSA1-1993, 0.11 ppm, promedio de una hora) en un 80% de los días del año. El incremento en las concentración del ozono troposférico por efecto de las emisiones superficiales refuerza el efecto invernadero al atrapar más radiación terrestre en la atmósfera y calentar el clima. Esta alta incidencia sirve como referencia y sustento para señalar que la ZMVM es la más contaminada y responsable de contribuir con el 9.1% de las emisiones de carbono en el país.

El forzamiento radiativo del ozono varía de manera considerable entre regiones y responde mucho más rápidamente a los cambios en las emisiones que aquellos gases de efecto invernadero con un tiempo de vida mayor en la atmósfera. El forzamiento radiativo indica el balance entre la radiación solar que entra y la radiación infrarroja que sale de la Tierra, debido en parte a la alteración en las concentraciones de contaminantes como el ozono en la atmósfera (Martínez y Fernández, 2004). Particularmente, el ozono representa un problema a la salud pública debido a que sus efectos varían en función de sus concentración, el tiempo de exposición y el grado de sensibilidad individual. En este sentido el grupo de población más sensible lo conforman los niños, personas de la tercera edad y personas con problemas respiratorios o especialmente sensibles al ozono.

Existen otros gases que no tienen un efecto directo sobre el forzamiento radiativo, pero influyen en la formación y destrucción del ozono, este último tiene un efecto absorbente de la radiación terrestre. Estos gases son referidos como precursores de ozono e incluyen al monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) diferentes al metano (COVNM) Los compuestos orgánicos volátiles no metano son sustancias que se evaporan a la temperatura ambiente. En esta clasificación se incluyen varios hidrocarburos, así como algunos compuestos que contienen en sus estructuras moleculares átomos de oxígeno y de azufre.

Los COVs como el etano, propano y butano contribuyen a la formación de ozono y de oxidantes mediante una reacción fotoquímica con los NOx en la troposfera, por lo que se consideran como forzadores radiativos indirectos. Los COVs son emitidos fundamentalmente en los procesos industriales, en el sector transporte, en el quemado de biomasa y en el consumo no industrial de solventes orgánicos, pero la vegetación también contribuye de manera natural a sus emisiones. Su permanencia en la atmósfera es corta y su concentración varía espacialmente (Martínez y Fernández, 2004).

Estudios a nivel internacional demuestran que en una muestra típica de aire urbano se pueden identificar cerca de 250 especies químicas de COVs, cada una de ellas con propiedades químicas y tóxicas distintas. Debido a esto, el monitoreo y caracterización de contaminantes reactivos y tóxicos como en el caso de los COVs, proporcionan información útil para la gestión de la calidad del aire y mejorar la salud de la población.

Es así como se plantea un estudio que permita establecer los niveles ambientales de contaminantes con el objetivo de establecer medidas de control de la contaminación atmosférica en la Área Metropolitana de Guadalajara (AMG) que desde la perspectiva de gestión sean viables y efectivas, por lo cual resulta indispensable identificar con precisión, a nivel local, las fuentes más significativas de emisión y a partir de este conocimiento, diseñar las estrategias que resulten más costo efectivas tanto a nivel local como a nivel regional.

### 1.1. Justificación

En los últimos años, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), mediante el apoyo de la Agencia de Cooperación Internacional del Japón en México (JICA, por sus siglas en inglés) ha realizado estudios en varias zonas industrializadas y urbanas de México, determinando la caracterización y las concentraciones de contaminantes presentes en el aire ambiente, tales como orgánicos volátiles (COVs) y material particulado en su fracción  $PM_{2.5}$ : en la ZMVM. la Ciudad de Salamanca, la región de Tula-Vito-Apaxco (Bueno *et al.*, 2005; INE/IEG/UAM, 2008; INE/UAM, 2008), el Área Metropolitana de Guadalajara(INE/CIATEJ/SEMADES, 2009) y un diagnóstico sobre compuestos tóxicos en aire ambiente y caracterización espacial de fuentes de emisión y meteorología en la

Región Fronteriza de Baja California (Ciudad de Tijuana) (INE/MCE2, 2010). En 2011, el INECC llevó a cabo otro estudio de monitoreo de contaminantes en aire ambiente en la Ciudad de Mexicali, con el objetivo de dar continuidad y ampliar los trabajos de investigación científica que se realizaron de 2004 al 2007.

En 2010 el INECC firmó un convenio de colaboración con la Universidad de Ehime del Japón, para realizar durante los siguientes cinco años, investigación conjunta para comprender los procesos de formación y transporte del ozono, compuestos orgánicos volátiles y partículas suspendidas  $PM_{2.5}$  con la finalidad de generar información y conocimiento que contribuyan en el diseño de propuestas en la gestión ambiental de la calidad del aire, para prevengan los daños a la salud humana y al medio ambiente. El proyecto se lleva a cabo en las tres principales zonas metropolitanas de México: la ZMVM, el AMG y Área Metropolitana de Monterrey (AMM). El convenio involucrará un intercambio de investigadores de Japón, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y del Instituto México del Petróleo (IMP) y el INECC.

Durante 2011, el INE en colaboración con la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) campus Iztapalapa realizaron una campaña piloto denominada Etapa I, con la finalidad de diseñar y desarrollar los protocolos y estándares de operación de muestreo, análisis instrumental y procesamiento de datos para realizar su implementación en campañas de medición en las áreas metropolitanas de la Ciudad de México (2012), Guadalajara Etapa II (2012) y Monterrey, que asegure la generación de información científica para la toma de decisiones. Estudios previos realizados por el INECC en el AMG señalan la presencia de COVs y material particulado de la fracción fina ( $PM_{2.5}$ ) especialmente por contribuciones vehiculares .

Exhiben un incremento en las tendencias de las concentraciones de los COVs, provenientes principalmente de fuentes móviles, industriales y emisiones fugitivas provenientes de fuentes de área.

En este sentido, el INECC conforme a sus líneas estratégicas en contaminación y salud ambiental en temas relacionados con la calidad del aire y con base en el acuerdo institucional firmado, despliega su capacidad desarrollada en materia de contaminación atmosférica y en junto con la Universidad de Ehime del Japón y la Agencia de Cooperación Internacional del Japón proponen continuar con la tercera fase de evaluación y caracterización de componentes de exposición personal (PM<sub>2.5</sub>, compuestos orgánicos volátiles y ozono) para el Área Metropolitana de Guadalajara. Se tiene como finalidad obtener resultados de la calidad del aire en campo para sustentar y definir medidas de control, y consecuentemente minimizar sus efectos en salud y mejorar la calidad del aire.

## 1.2. Objetivo General

Evaluar las concentraciones ambientales de los COVs, material particulado PM<sub>2.5</sub> y ozono, mediante una campaña de mediciones corta en el AMG.

## 1.3. Objetivos Específicos

- Obtener información de los niveles de concentración ambiental, que incluyan material particulado PM<sub>2.5</sub> y la especiación de COVs, tanto de precursores de ozono, compuestos tóxicos así como forzadores de cambio climático, a partir de los datos generados en la campaña corta de muestreo.
- Contribuir al diagnóstico de la contaminación del aire en la ZMG
- Proveer elementos para el establecimiento de programas de reducción y control de los contaminantes atmosféricos.

## 2. PARTÍCULAS SUSPENDIDAS PM2.5 EN EL ÁREA METROPOLITANA DE GUADALAJARA

### 2.1. Antecedentes del monitoreo de partículas en Guadalajara

Como se ha mencionado el INECC y la Universidad de Ehime de Japón llevan a cabo el proyecto de cooperación científica llamado "Proyecto de investigación sobre los mecanismos de formación de ozono, COVs y PM<sub>2.5</sub> y propuestas de escenarios de control", con el propósito de proponer medidas de mitigación que reduzcan los efectos de estos contaminantes en la salud humana y en el medio ambiente. Las partículas atmosféricas han causado notable interés principalmente aquellas menores que 2.5 µm de diámetro o PM<sub>2.5</sub>. La Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés), y la Organización Mundial de la Salud (OMS), advierten la importancia de la medición de este contaminante en el aire ambiente, debido a diversos efectos adversos sobre la salud humana. Incluso existen estudios que han sugerido el incremento de morbilidad y mortalidad. Además de alterar la composición de los ecosistemas ya sea el suelo y en el ciclo del agua.

Hay una gran cantidad de fenómenos físicos y químicos en la atmósfera que producen modificaciones en las partículas suspendidas. En las grandes ciudades se desarrolla una combinación compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos, producidos por un gran número de fuentes de emisión antropogénicas (industrias, procesos de combustión, tránsito de fuentes móviles) y naturales (resuspensión de suelos, emisiones volcánicas, procesos de vegetación), por esta razón se vuelve necesario conocer los componentes marcadores de cada fuente de emisión, en particular aquellos que ocasionan mayor daño a la salud del ser humano: Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Manganeso, Níquel y Plomo . Incluso, otros estudios que sugieren que las partículas finas o PM2.5 están muy asociadas a daños al sistema respiratorio en la población infantil.

Una importante propiedad de las partículas PM2.5 es que pueden recorrer grandes distancias, especialmente aquellas de menor tamaño, por lo que sus impactos se pueden manifestar a nivel local, regional y mundial. Un ejemplo de ello son las partículas de carbono negro, las cuales contribuyen sustancialmente al calentamiento global del planeta. Por otra parte, hay especies de partículas que pueden ser más nocivas para la salud al asociarse con otros contaminantes del aire tales como elementos metálicos (Cadmio y Plomo) o iones de sulfato y nitrato.

En México se trabaja en la actualización de la NOM-025 SSA1-1993, referente a los valores permisibles máximos a nivel nacional. Ante ello se ha creado la discusión sobre la caracterización de componentes y en determinar cuáles serían más nocivos a la salud pública. Es necesario homologar los criterios o componentes presentes analizados en los estudios tanto de mortalidad y morbilidad, para cuantificar de forma correcta sus efectos y pérdidas económicas a la salud pública mexicana, así como para crear indicadores relacionados con la evolución de la contaminación en las principales ciudades del país, las fuentes emisoras presentes y la cantidad de sus habitantes.

Por lo anterior, es necesario estudiar las partículas atmosféricas con técnicas que permitan caracterizar una mayor cantidad de especies químicas presentes en las partículas colectadas. De esta manera se puede conocer la influencia que guardan las fuentes naturales y antropogénicas asociadas a la calidad del aire de cada sitio de la ciudad evaluada.

En 2010, la ZMG era la tercer área metropolitana con mayor población en el país con cerca de más de 4 millones de habitantes distribuidos en los ocho municipios pertenecientes a la zona (Guadalajara, Zapopan, Tlaquepaque, Tonalá, Tlajomulco de Zúñiga, El Salto, Ixtlahuacán de los Membrillos y Juanacatlán), juntos poseen una superficie total de 2,734 km<sup>2</sup> y con una densidad promedio de 160 habitantes por hectárea. El municipio más poblado de la zona es Guadalajara con una población cercana a los 1.5 millones de habitantes (INEGI, 2010). Así mismo, un estudio del INE (2011) señala que tiene problemas de contaminación atmosférica por partículas suspendidas equiparable a la Ciudad de México, cuyo estándar anual de protección de la salud en datos históricos de PM10 se ha visto rebasado de 2000 a 2009 (Figura 1)

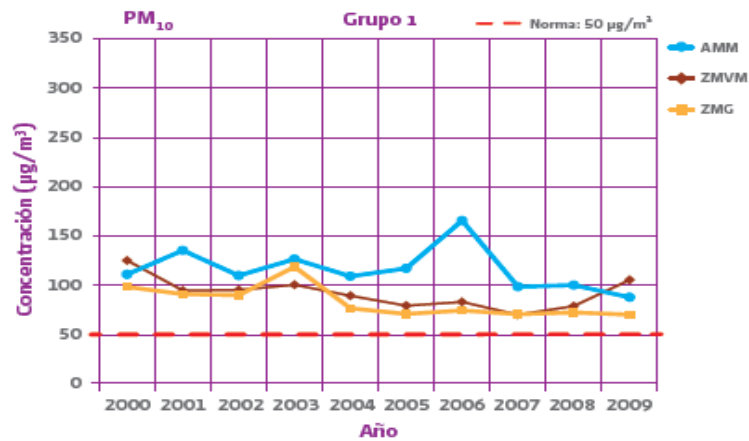


Figura 1. Tendencia histórica de partículas suspendidas fracción PM10

Los estudios llevados a cabo por el INECC en 2009 para el AMG indican que hay concentraciones promedio de  $PM_{2.5}$  de  $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , así como eventos con concentraciones que excedieron el límite máximo permisible en 24 horas ( $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), según la NOM-025-SEMARNAT-1993. A través de dicho estudio se obtuvo una caracterización en la que se identificaron componentes mineral (Al, Si, Ca, Mg, P, Fe y K), estos representan entre el 40 y 42% del total del material particulado, también se identificó, la fracción del carbono total (OC+EC; carbono orgánico y elemental) en proporciones del orden del 36% (19% correspondiente a la fracción orgánica y 17% a la de carbono elemental).

Basado en información histórica de PM10 del año 2000 al 2009, se observa que las concentraciones más elevadas de PM10 suelen registrarse al sur y al sureste del AMG, en las inmediaciones de las estaciones Miravalle (MIR) y Loma Dorada (LDO) (Figura 2). Se observa una marcada atenuación hacia el norte y el oeste; las concentraciones más bajas se han registrado cerca de las estaciones Atemajac (ATM), Vallarta (VAL) y Las Águilas (AGU).

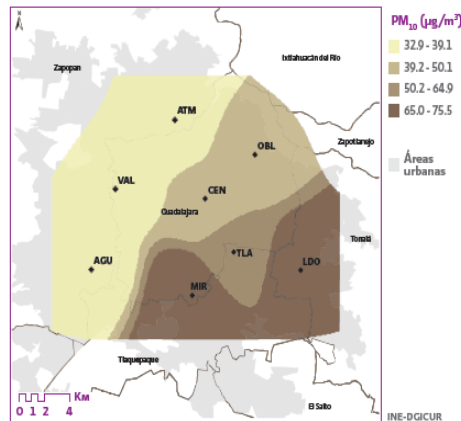


Figura 2. Distribución espacial de PM10 en la Zona Metropolitana de Guadalajara



## 2.2. Monitoreo de partículas en el Área Metropolitana de Guadalajara

Los datos de esta campaña de monitoreo ha permitido caracterizar y cuantificar los componentes químicos presentes en las partículas  $PM_{2.5}$ . La campaña de medición se llevó a cabo en dos semanas durante la época de transición entre la temporada de lluvias y el estiaje de invierno del ciclo 2014, para cinco sitios de interés.

El presente estudio generó información con una mayor cantidad de datos que permitieron caracterizar la composición de las partículas suspendidas finas  $PM_{2.5}$ , y observar sus contrastes temporales y espaciales. En estos sitios se colectaron partículas  $PM_{2.5}$ , para obtener las concentraciones de carbono orgánico, elemental y total y iones inorgánicos, estas fueron comparadas con las concentraciones obtenidas en este periodo con los datos obtenidos en campañas de medición previas.

## 2.3. Protocolo de muestreo de partículas

### **Campañas de colecta de muestras**

Se realizó un estudio de colecta y análisis de muestras de aire ambiental para caracterizar la concentración y composición química de las partículas respirables fracción  $PM_{2.5}$ . El estudio de partículas suspendidas se llevó a cabo bajo un esquema de dos programas de monitoreo, uno de mediano plazo y dos campañas cortas.

La colección de muestras se realizó en muestreadores de bajo volumen Minivol que operan a 5 litros por minuto.. A mediano plazo, cada muestra representa una cantidad integradas de 48 horas por sitios de levantamiento (0:00 a 23:59 h) con una resolución temporal de seis días entre muestra (1 por semana). Adicionalmente, en el sitio Centro se colocó un muestreador Air Jet Sampler SLIT, que operó a 30 litros por minuto obteniendo una muestra integrada de 24 horas (10:00 a.m. del  $x_1$  a 10:00 a.m. del día  $x_2$ ), también cada seis días. Durante las campañas cortas el levantamiento con los equipos Minivol se incremento a tres muestras por cada por sitio instalado, y cinco muestras obtenidas a través del muestreador Air Jet Sampler SLIT.

#### *Una campaña de mediano plazo*

- Tres sitios ubicados en las estaciones del Sistema de Monitoreo Atmosférico de Jalisco (SIMAJ) (Centro, Oblatos y Las Pintas)
- Periodo: 23 de agosto al 24 de octubre de 2014.

#### *Dos campañas cortas*

- Cinco sitios ubicados en las estaciones del SIMAJ (Centro, Oblatos, Las Pintas, Las Águilas y Loma Dorada).
- Periodos: 23 al 30 de Agosto y 20 al 27 de Septiembre)

Los objetivos de estas campañas estuvieron orientadas a lograr mayor representatividad espacial en la ZMG al extender el muestreo a tres y cinco sitios respectivamente para cada programa. Durante el periodo de levantamientos, el personal del INECC envió filtros listos para colectar muestras a la Ciudad de Guadalajara, mientras que desde CIATEJ se enviaron de manera periódica las muestras colectadas al laboratorio de Partículas Suspendidas del INECC. El personal del CIATEJ capacitó al personal local para la colecta, almacenamiento y envío de las muestras a la Cd. de México, así como para la recepción de material y equipo al laboratorio del CIATEJ.

## Criterios para la selección de sitio de muestreo

Para la campaña a mediano plazo, los tres sitios elegidos fueron en las siguientes estaciones de monitoreo del SIMAJ: Centro, Oblatos y Las Pintas. Estas estaciones se eligieron a partir de dos criterios: 1) datos históricos de concentración de partículas PM10 y 2) Representatividad geográfica, eligiendo un sitio en el norte (noroeste: Oblatos), en la zona central (Centro) y sur (Las Pintas). Para las campañas cortas, los muestreos se realizaron en dos sitios adicionales a los tres ya mencionados: al oriente (Loma Dorada) y otro al poniente (Las Águilas).

Partículas suspendidas PM <sub>2.5</sub>																																	
Actividad	Agosto							Septiembre							Octubre							Noviembre											
Campaña a mediano plazo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Campaña corta 1ª	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Campaña corta 2ª	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Análisis de muestras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Elaboración de reportes de laboratorio	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Formación de bases de datos	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Interpretación de resultados	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Redacción y entrega de reporte final	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

## 2.4. Análisis de muestras

Posterior al muestreo de la fracción PM2.5 de las partículas atmosféricas se realizaron diversos análisis para conocer la composición química. A continuación se enlistan las diversas técnicas empleadas

### Gravimetría

Para la colección de las partículas suspendidas se emplearon filtros de cuarzo y teflón, los cuales fueron acondicionados y pesados antes y después del muestreo, el pesaje de los filtros se realizó en los laboratorios del CIATEJ con una ultra microbalanza analítica (CAHN C-35, con una resolución mínima de 1.0 µg, incertidumbre de ± 0.005 mg, precisión: 1.0 µg, exactitud: 0.0012%) de acuerdo al procedimiento acreditado. El control de calidad en laboratorio incluye: 1) acondicionamiento durante 24 horas antes y 48 horas después del monitoreo a una temperatura de 22°C (±3°C) y una humedad relativa de 40% (±5%), 2) uso de pulsera y tapete antiestáticos, así como barras de Polonio 210 para quitar las cargas electrostáticas, y, 3) uso de filtros como blancos de laboratorio. La concentración gravimétrica se define como la masa de las partículas suspendidas colectadas en una unidad de volumen, generalmente expresada en µg/m<sup>3</sup>. De esta manera, se puede definir la concentración másica gravimétrica, como la diferencia entre las mediciones de la masa final e inicial, que se obtiene al pasar una cantidad de volumen de aire entrante durante un periodo de tiempo.

## **Aniones y cationes**

La técnica de cromatografía de iones o de intercambio iónico permite la separación de iones y moléculas polares, basado en las propiedades de carga. La solución que debe inyectarse es usualmente la muestra y los componentes separados individualmente son llamados analitos, basado en las interacciones de Coulomb. La fase estacionaria muestra en la superficie grupos funcionales iónicos que interactúan con iones de carga opuesta del analito. Con lo cual es posible determinar tanto aniones como cationes presentes en las muestras tratadas de las partículas colectadas. Este análisis se realizó en filtros de 47mm de fibra de cuarzo, basado en los métodos analíticos para aniones (Método EPA 9056a) con el cual es posible obtener concentraciones de Ion Cloruro, Ion Nitrito, Ion Bromuro, Ion Nitrato, Ion Fosfato y Ion Sulfato. Por otro lado, para cationes (Método ASTM 6919), será posible identificar el Ion Litio, Ion Sodio, Ion Amonio, Ion Potasio, Ion Magnesio y Ion Calcio. Con lo anterior, será posible evaluar cerca del 20-30 % de la masa gravimétrica medida.

### **Carbono orgánico y elemental**

Para la determinación de carbono orgánico, elemental y total en muestras obtenidas en filtros de cuarzo se utilizó el equipo analizador de carbono orgánico y elemental (DRI, 2001 Atmoslytic Inc.), a partir del método IMPROVE TOR. Mediante rampas de temperatura que llegan hasta 840°C, este equipo separa las diversas fracciones de carbono. Con ello es posible obtener datos de Carbono Orgánico, Carbono Elemental, así como de Carbono Total. La comparación con el Método Óptico con el Equipo OT-21 Transmisómetro, para obtener información de datos de Carbono Orgánico, Carbono Negro (BC, por sus siglas en ingles) y Carbono Total.

## **3. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES PRECURSORES DE OZONO EN LA ZONA METROPOLITANA DE GUADALAJARA**

### **3.1. Antecedentes de la medición de Compuestos Orgánicos Volátiles en Guadalajara**

La presencia del ozono en la troposfera de los grandes centros urbanos es uno de los fenómenos de contaminación de mayor preocupación, sobre todo por los efectos que tiene en la salud humana y en la calidad de vida de las personas, ya que implica costos económicos asociados incluyendo la pérdida de días laborales causados por la atención de enfermedades (Evans et al., 2002). Con base en la evidencia científica proporcionada por numerosos estudios epidemiológicos, la OMS establece las pautas para la protección de la salud relacionadas con la calidad del aire que respira la población. Con respecto al ozono, la OMS recomienda a todos los países que adopten como límite máximo el valor de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.467 ppm) como máximo diario para la concentración promedio móvil de 8 horas. De la misma manera que para otros contaminantes, la OMS exhorta a los países donde no se cumplan los valores recomendados a que establezcan un plan de manera que gradualmente se cumpla un objetivo intermedio (denominado IT-1) a fin de alcanzar, en el menor tiempo posible, el límite recomendado (INE, 2011).

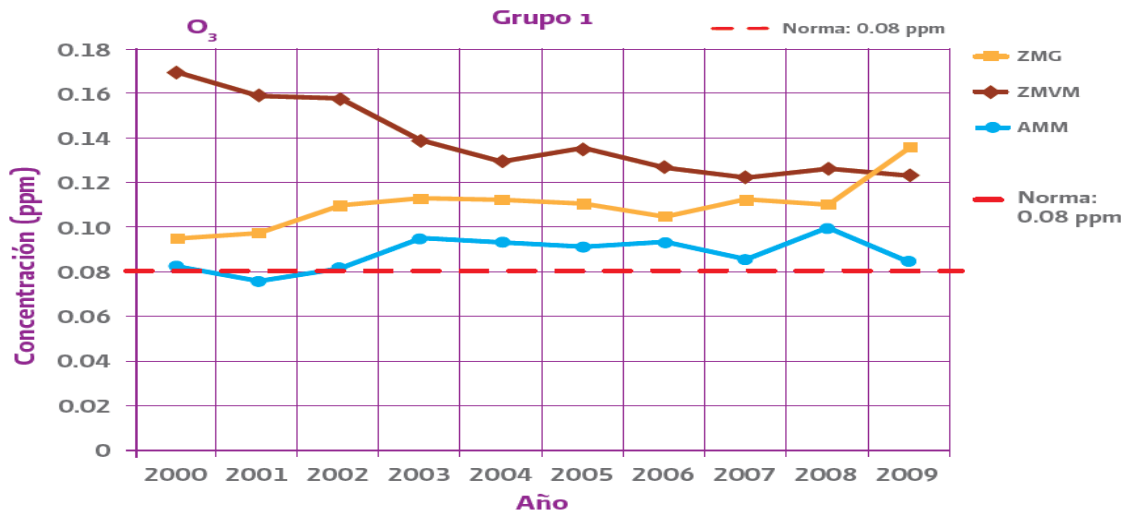


Figura 3. Límite anual (quinto máximo de las concentraciones diarias de los promedios móviles de 8 horas) para ozono en las tres principales zonas metropolitanas del país. Fuente: Cuarto Almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009). El estado de la Calidad del Aire en México: 18 Ciudades (INE, 2011).

Estudios previos muestran que el límite máximo permisible de ozono en las tres principales zonas metropolitanas (ZMVM, AMG, ZMM) fue rebasado prácticamente durante todo el periodo de análisis, desde 2000 hasta 2009 (Figura 3). En la AMG, la problemática con respecto al ozono ha empeorado en los últimos años, especialmente en 2009, cuando se registró un valor 70% superior al límite.

El estado de equilibrio que tiene el ciclo del ozono, puede alterarse debido a la presencia de (COVs), ya que estos compiten con el ozono por el monóxido de nitrógeno disponible, de tal manera que parte del ozono puede permanecer sin reaccionar y acumularse en la atmósfera. Se tiene conocimiento que la mayoría de los COVs participan en la alteración del ciclo mencionado, con excepción de especies como el metano y los clorofluorocarbonos (CCME, 1996, EC, 2007; NOPP, 2007). Por lo anterior, es importante el estudio de la relación entre los (COVs) y los (NOx), y cómo su composición afecta la formación de ozono, la cual no es una relación lineal, de tal forma que la respuesta del ozono a cambios en las concentraciones de sus precursores es compleja y variable (Finlayson and Pitts, 1986). Los resultados de estudios previos han motivado llevar a cabo dentro de este programa de actividades muestras para obtener información que permitió conocer la correlación que existe entre las concentraciones de los COVs y la concentración de ozono en la atmósfera del AMG. La importancia por conocer la presencia y concentraciones de los COVs (p.e. Bencenos) en la atmósfera de los grandes centros urbanos radica en los efectos que causa sobre la salud humana, los cuales representan factores de riesgo tóxico, mutagénico y cancerígeno (OMS, 2000). Por su incidencia en la salud humana algunos de los COVs se denominan tóxicos y sus efectos pueden ocurrir en el corto plazo (agudos) o en el largo plazo (crónicos).

### 3.2. Monitoreo de COVs en la Área Metropolitana de Guadalajara

El objetivo las mediciones de COVs es generar información acerca de las especies y cuantificación de COVs en el aire de la AMG, así como la determinación de sus perfiles diurnos de concentración que permita determinar las fuentes de emisión, así como su influencia en la formación de ozono troposférico.

### 3.3. Protocolo de muestro de COVs

#### Campaña de Mediciones

Se realizó un estudio de colecta y análisis de muestras de aire ambiental para caracterizar precursores de ozono (COVPO) y Compuestos Orgánicos Volátiles Tóxicos (COVTO). La colección de muestras se realizó en cánisters SUMMA de 6 L de capacidad a los que se adaptó un controlador de orificio crítico y un temporizador, lo cual permitió conseguir muestras programadas integradas de 3 o de 24 horas según se requiera.

El estudio de COVs también se ajustó a los programas descritos para el levantamiento de muestras de partículas. A mediano plazo, las muestras se colectaron en los tres sitios y periodos mencionados. En este periodo se tomaron muestras integradas de 24 horas (una muestra por sitio de 0:00 a 23:59 h) cada seis días, obteniendo trece muestras por cada sitio (39 muestras en total), que comprende muestras de cada día de la semana, días hábiles y fines de semana. Durante las campañas cortas, los objetivos del muestro de COVs se orientaron a lograr mayor representatividad espacial del AMG. En cada campaña corta se realizaron tres días de muestreo de 24 horas en las cinco estaciones seleccionadas. Adicionalmente, se obtuvieron los perfiles diurnos de concentraciones de COVs mediante la toma de muestras integradas de 3 horas, a partir de las 00:00 y hasta las 23:59 horas. En cada campaña corta se realizó un perfil en cada uno de los tres sitios establecidos en la campaña de mediano plazo, lográndose dos perfiles por sitio durante las dos campañas cortas (seis perfiles en total). Para el levantamiento de la campaña a mediano plazo y corto plazo, se eligieron los sitios ya mencionados de acuerdo a los datos históricos de concentración de ozono, así como de sus precursores: NO<sub>2</sub> y CO.

**Programa de actividades**

Actividad	Compuestos Orgánicos Volátiles			
	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre
Campaña a mediano plazo	■	■	■	
Campaña corta 1a	■			
Campaña corta 2a		■		
Análisis de muestras	■	■	■	
Integración de cromatograma	■	■	■	
Formación de bases de datos				■
Interpretación de resultados				■
Redacción y entrega de reporte final				■

#### Análisis de muestras

Las muestras de aire ambiental obtenidas en cánisters se analizaron mediante dos métodos: 1) Análisis cromatográfico para determinar (COVPO). Se realiza mediante un cromatógrafo de gases Hewlet Packard 6890 con un detector FID, acoplado a un sistema de concentración de muestras basado en una trampa con triple lecho de materiales adsorbentes, enfriada mediante bióxido de carbono líquido para la adsorción de las muestras a 5°C. A través de este sistema se analizarán 58 especies de hidrocarburos foto-reactivos que incluyen: parafinas, isoparafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. 2) Análisis cromatográfico mediante el método de la EPA TO15, para analizar COVTO en aire ambiente mediante Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. El análisis se realiza en un cromatógrafo Agilent 6890N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5975B. El equipo cuenta con un sistema de preconcentración criogénica ENTECH 7100A que opera con nitrógeno líquido para el enriquecimiento de las muestras mediante un método de micropurga y trampa. Con la implementación de este sistema se analizaron 62 especies de (COVTO) que incluyen hidrocarburos aromáticos, compuestos oxigenados y halogenados.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Partículas

En la AMG, se llevaron a cabo muestreos en 5 sitios seleccionados que representan a su cobertura total. Los sitios de las Pintas y Oblatos fueron los que presentaron mayores niveles de partículas  $PM_{2.5}$  en la región. Sin embargo ningún sitio rebasó el límite de protección a la exposición de la población, que es de  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 4).

El área de las pintas está influenciada preponderantemente por emisiones industriales cercanas, así como de ladrilleras, cuyos resultados de carbono negro parecen atribuirse a estas fuentes de contaminación atmosférica (Figura 5).

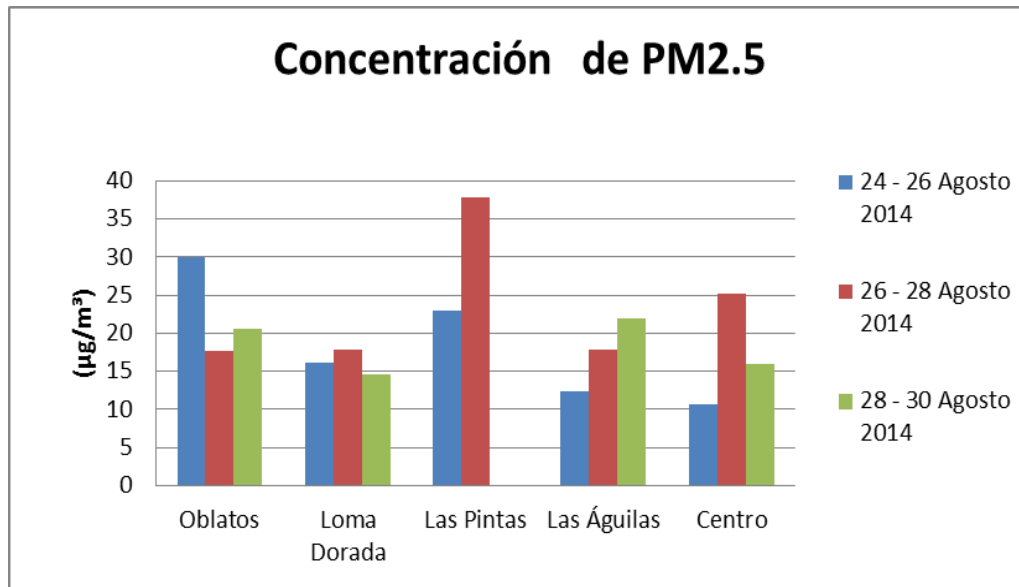


Figura 4. Niveles de Concentración de  $PM_{2.5}$  del AMG.

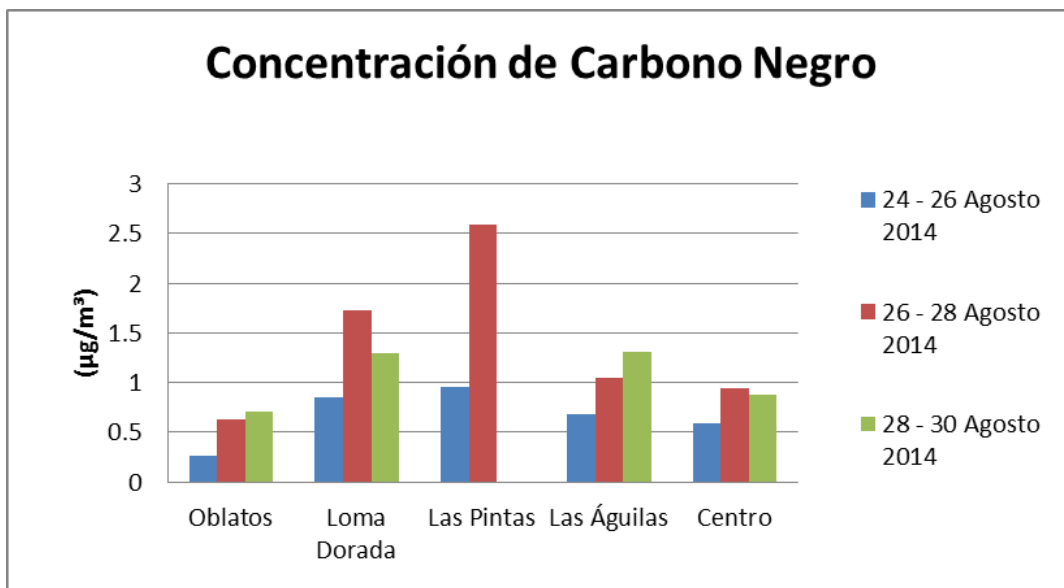


Figura 5. Concentración de Carbono Negro AMG

Menos del 7 % de carbono negro se refiere a la composición de partículas respirables finas que se encontró en las muestras analizadas, por las emisiones vehiculares e industriales de la región.

#### 4.2. Compuestos Orgánicos Volátiles

A partir de las muestras del aire ambiente integradas en 24 horas para los cinco sitios del AMG, se determinaron los niveles ambientales de contaminación por COVs. Se identificaron 96 especies, que comprenden hidrocarburos precursores de la formación de ozono y compuestos orgánicos tóxicos. En función de la concentración (ppbV) de los contaminantes analizados, se identificó que 20 compuestos constituyen cerca del 80% de la concentración total promedio obtenida para la ZMG (Figura 6).

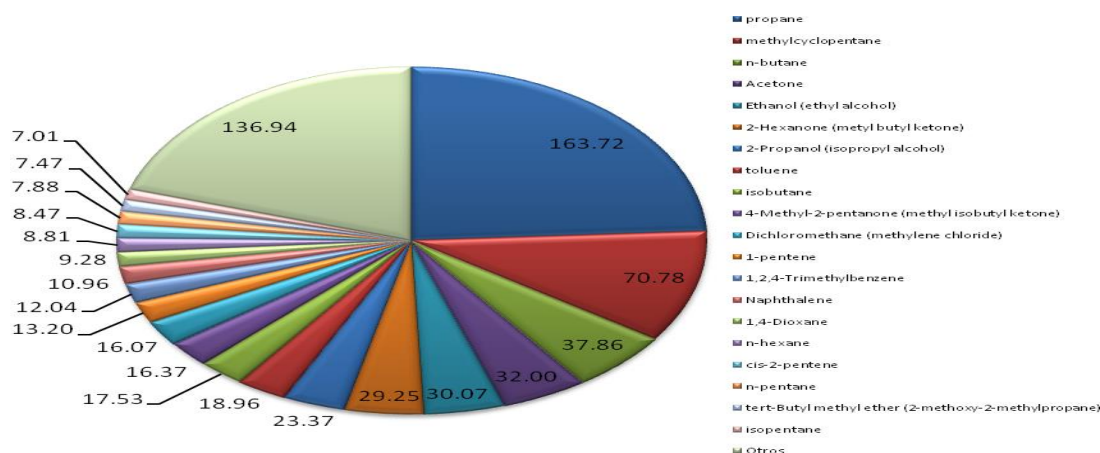


Figura 6. Concentración (ppbV) de los COVs estudiados en el AMG.

Un modo aceptado de evaluar el impacto que los COVs tienen en la formación de ozono troposférico, es mediante los factores MIR (Maximum Incremental Reactivity) los cuales indican la masa potencial de ozono que una sustancia puede formar cuando reacciona fotoquímicamente 1 g de COV: g Ozono/g COV.

Basándose en los factores MIR sugeridos por la EPA (actualizados a 2010), es posible determinar la Formación Potencial de Ozono para el aire de la ZMG de acuerdo a las concentraciones de COVs encontradas. De esta forma, se identificó que los contaminantes orgánicos encontrados en Guadalajara, tienen un potencial de formar 2.4 ppmV de ozono troposférico. Varios COVs que son de uso industrial (metil butil cetona o la metil isobutil cetona) otras sustancias provienen de emisiones evaporativas de combustibles (benceno, o los xilenos) y otros más de gases de combustión de combustibles (etileno o el propileno), finalmente, otros COVs pueden provenir tanto de su emisión industrial como de combustibles (tolueno, el hexano o el etilbenceno).

Debido a lo anterior no es sencillo indicar las fuentes precisas para los COVs estudiados, pero puede indicarse que para abatir la formación de ozono en el AMG debe ponerse atención tanto a emisiones vehiculares como de tipo industrial. Específicamente, los hallazgos de este estudio, señalan la importancia de una especial atención a las fuentes emisoras de metilciclopentano, 1,2,4 trimetilbenceno, tolueno, 1-penteno, cis-2-penteno, mesityleno y naftaleno (vehículos) y a las que emiten metil butil cetona, metil isobutil cetona, propano (de gas LP) (industria). Estos 10 compuestos, tienen el potencial de formar el 62% de ozono del AMG (Figura 7).

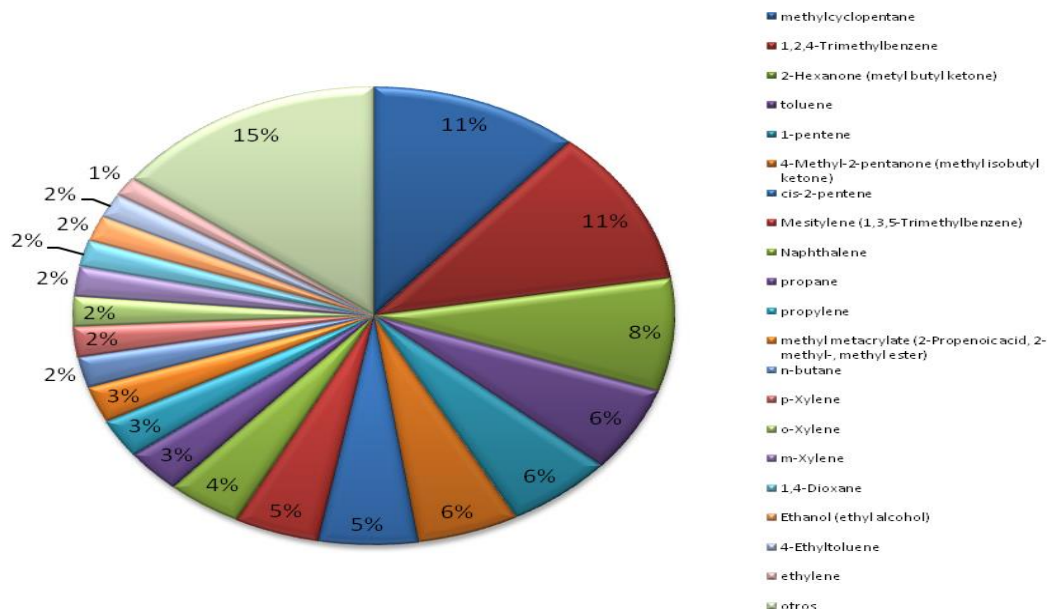


Figura 7 Formación Potencial de Ozono, basados en factores MIR. De 20 de los 96 compuestos analizados, son responsables del 84% de la formación potencial de ozono en el AMG.



## 5. CONCLUSIONES

Con base en el diseño de campaña que se realizó en el AMG, los sitios de Las Pintas y Oblatos fueron los que presentaron mayores niveles de partículas  $PM_{2.5}$  en la región. Sin embargo, ningún sitio rebasó el límite de protección a la exposición de la población, que es de  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . El área de Las Pintas está influenciada preponderantemente por emisiones industriales cercanas, así como de ladrilleras, cuyos resultados de carbono negro parecen atribuirse a estas fuentes de contaminación atmosférica, con respecto al carbón negro, menos del 7% se refiere a la composición de partículas respirables finas que se encontraron en las muestras analizadas, por las emisiones vehiculares e industriales de la región.

Respecto a los COVs, se determinó la presencia de aquellos que son de uso industrial, como la metil butil cetona o la metil isobutil cetona. Algunas otras sustancias provienen de emisiones evaporativas de combustibles como el benceno, o los xilenos, y otros más de los gases de combustión de combustibles como el etileno o el propileno. Varios COVs pueden provenir tanto de su emisión industrial como de combustibles como el tolueno, el hexano o el etilbenceno. Por lo anterior no es sencillo indicar las fuentes precisas para los COVs estudiados, pero puede concluirse de manera preliminar que para abatir la formación de ozono en el AMG deben hacerse esfuerzos en reducir las emisiones vehiculares, así como las de tipo industrial. En concreto, los hallazgos de este estudio, señalan que debe ponerse atención principal a las fuentes emisoras de metilciclopentano, 1,2,4 trimetilbenceno, tolueno, 1-penteno, cis-2-penteno, mesityleno y naftaleno (vehículos) y a metil butil cetona, metil isobutil cetona, propano (de gas LP) (industria). Estos 10 compuestos tienen el potencial de formar el 62% de ozono del AMG.

Finalmente, se considera que en el AMG, se debe profundizar en el estudio de la climatología de la zona, con la finalidad de comprender el transporte e impacto de las fuentes en la ZMG, la dinámica atmosférica puede ser un factor muy importante para que los contaminantes faciliten la formación de ozono y partículas secundarias, se recomienda continuar con más estudios para establecer la estacionalidad de los demás compuestos en la atmosfera del AMG, así como un análisis a detalle de los estudios previamente realizados por otras instituciones donde se pueda contar con mayor información que permita mejorar la evaluación de los perfiles diurnos de partículas y COVs. Por ultimo una actualización de los inventarios de emisiones del AMG, y con base en estos datos obtenidos, se podrían generar medidas de control que permitan la reducción de estos contaminantes y mejorar la calidad del aire en el AMG.

## Referencias

- Akira Mizohata, Norio Ito and Junko Matsumoto, 2012, Characteristics of Chemical Composition of Coarse and Fine Particulate Matter in Osaka, Japan
- Calzolai G., Chiari M., García-Orellana I., Lucarelli F., Migliori A., Nava S., Taccetti F., Nuclear Instruments. Methods Phys. Res., Sect.B 2006,249, 928.
- CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment (1996). Ground level ozone and its precursors, 1989-1993. Report of the data analysis working group modelling of the ground level ozone in the Windsor-Quebec City Corridor and Southern Atlantic Region modelling and measurement working group.
- Chow, J.C., 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, Journal of the Air & Waste Management Association, 45, 345-360.
- de Foy, B., Caetano, E., Magana, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Martínez, A. P., Retama, A., Ramos, R., Reyes, R., Sosa, G., Molina, L. T., and Molina, M. J., 2005. Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 2267–2288.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E. and Saunders, S. M., 1996. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. Atmospheric Environment 30(2): 181-199.

- Evans, J., Levy, J., Hammit, J., Santos Burgoa, C. and Castillejos, M., 2002. Health benefits of air pollution control. In: M. J. Molina and L. T. Molina (Editors), *Air Quality in the Mexico Megacity - An Integrated Assessment*, pp. 105-136. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London.
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J., 1986. *Atmospheric Chemistry, fundamentals and experimental techniques*. John Wiley, USA.
- INE, 2011. *Cuarto Almanaque de Datos y Tendencias de la Calidad del Aire en 20 Ciudades Mexicanas (2000-2009)*. Primera edición. ISBN: 978-607-790-858-6
- INEGI, 2010. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (ed.): «Censo de población y vivienda 2010 - Estados Unidos Mexicanos Resultados Definitivos por Entidad y Municipio». Consultado el 9 de diciembre de 2011.
- Johnson, K.S., de Foy B., Zuberi, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Xie, Y., Laskin A., Shutthanandan, V., 2006. Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4591–4600.
- Johnson, K.S., Laskin, A., Jimenez, J.L., Shutthanandan, V., Molina, L.T., Salcedo, D., Dzepina, K., Molina, M.J., 2008. Comparative Analysis of Urban Atmospheric Aerosol by Particle-Induced X-ray Emission (PIXE), Proton Elastic Scattering Analysis (PESA), and Aerosol Mass Spectrometry (AMS). *Environmental Science & Technology*, 42, 6619–6624.
- Katsouyanni K., Touloumi G., Samoli E., Gryparis A., Le Tertre A., Monopoli Y., Rossi G., Zmirou D., Ballester F., Boumghar A., Anderson H.R., Braunstein R., Pekkanen J., Wojtyniak B., Paldy A., Schindler C., and Schwartz J., 2001. Confounding and Effect Modification in the ShortTerm Effects of Ambient Particles on Total Mortality: Results from 29 European Cities within the APHEA2 Project. *EPIDEMIOLOGY*, 12, 5, 521-531.
- Lippmann, M., 1987. Role of science advisory groups in establishing standards for ambient air pollutants, *Aerosol Science and Technology*, 6, 93–114.
- Maenhaut W., Nava S., Lucarelli F., Wang W., Chi X & Kulmala M., 2011. Chemical composition, impact from biomass burning, and mass closure for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols at Hyytiälä, Finland, in summer 2007., *X Ray Spectrometry*, 40, 168-171. DOI 10.1002/xrs.1302
- Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Galindo, O.S., Núñez-Orosco, A., Meinguer, J., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols from Three sites in Mexico City, *Nuclear Instruments & Methods B*, 219-220, 157-160.
- Miranda, J., Barrera, V.A., Espinosa, A., Galindo, S., Meinguer, J., 2005. PIXE analysis of atmospheric in Mexico City, *X-Ray Spectrometry*, 34, 315-319.
- Molina, M.J., Molina, L., 2004. *Megaciudades y contaminación atmosférica*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, E.U.A.
- Molina, L. T., Molina, M. J., 2002. *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L.T., De Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., Aguilar, J., Alcántara, E., 2009. PM composition and source reconciliation in Mexico City., *Atmospheric Environment*, 43, 5068–5074.
- Querol, X., Pey, J., Mingullón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., and Artífano, B., 2008. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 111–128.
- Rosas Pérez, I., Serrano J., Alfaro-Moreno, E., Baumgardner, D., García-Cuellar, C., Miranda, J., Raga, G.B., Castillejos, M., Drucker Colín, R., Osornio-Vargas, A.R., 2007. Relations between PM<sub>10</sub> composition and cell toxicity: A multivariate and graphical approach, *Chemosphere*, 67, 1218–1228.
- WHO, 1999. *Guidelines for Air Quality*, World Health Organisation, Geneva. Yano, E., Yokoyama, Y. and Nishii, S., 1986. Chronic pulmonary effects of volcanic ash: an epidemiological study. *Archives of Environmental Health*, 41(2), 94-99.

EC: Environment Canada Clean Air Site. [http://www.ec.gc.ca/cleanair-airpur/VOC-WS15B9B65A-1\\_En.htm](http://www.ec.gc.ca/cleanair-airpur/VOC-WS15B9B65A-1_En.htm) (Fecha de consulta: 31/enero/2007)

NOPP: National Office of Pollution Prevention. <http://www.ec.gc.ca/nopp/voc/en/defn.cfm>. (Fecha de consulta: 25/enero/2007)

OMS: Organización Mundial de la Salud. (2000). Air quality guidelines for Europe, second edition, World Health Organization, Copenhagen