



INECC

INSTITUTO NACIONAL
DE ECOLOGÍA
Y CAMBIO CLIMÁTICO

2016

REPORTE FINAL DEL PROYECTO

Caracterización de especies químicas en las partículas suspendidas $PM_{2.5}$ y de compuestos orgánicos volátiles en la Ciudad de Salamanca, Guanajuato



30 de septiembre de
2016

CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS Y COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA CIUDAD DE SALMANCA, GTO.

Diseño y formación

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)

Fotografía de la portada: Salvador Blanco Jiménez

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)

Av. Ejército Nacional 223. Col. Anáhuac.

C.P. 11320. Delegación Miguel Hidalgo, Ciudad de México.

<http://www.gob.mx/semarnat>

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)

Periférico Sur 5000. Col. Insurgentes Cuicuilco.

C.P. 04530. Delegación Coyoacán, Ciudad de México.

<http://www.inecc.gob.mx>

DIRECTORIO

Dra. María Amparo Martínez Arroyo

Directora General del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

Dr. J. Víctor Hugo Páramo Figueroa

Coordinador General de Contaminación y Salud Ambiental

Dr. Arturo Gavilán García

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

Ing. Valia Maritza Goytia Leal

Dirección de Análisis e Integración de Información de Políticas

COORDINACIÓN

Dr. Arturo Gavilán García

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

Ing. Valia Maritza Goytia Leal

Dirección de Análisis e Integración de Información de Políticas

ELABORACIÓN

Biól. Salvador Blanco Jiménez

Subdirector de Caracterización Analítica de las Sustancias Químicas

Dr. Miguel Magaña Reyes

Jefa del Departamento de Caracterización y Análisis de Precursores de Ozono

Dra. María de los Ángeles Benitez Macías

Jefa del Departamento Transporte y Transformación de los Contaminantes Atmosféricos

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	4
2. ANTECEDENTES	5
3. OBJETIVO	8
4. MUESTREO Y ANÁLISIS QUÍMICOS	8
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
6. CONCLUSIONES	21
7. BIBLIOGRAFÍA	22

1. INTRODUCCIÓN

El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, cuenta con una línea de investigación de caracterización analítica de contaminantes atmosféricos, enfocada principalmente al estudio de la composición de las partículas suspendidas respirables y de la especiación química de los compuestos orgánicos volátiles, con el propósito distinguir asociaciones de las concentraciones ambientales con las principales fuentes de emisión que les dieron origen, su transformación y su impacto al medio ecológico y al clima.

Los efectos al ambiente de las partículas cuando se depositan en la superficie terrestre, pueden provocar una serie de daños debido a todos los compuestos asociados a las partículas. Por ejemplo, se ha observado una reducción en la fotosíntesis, cambios en la salinidad del suelo, reducción del crecimiento, disminución de los procesos reproductivos, reducción de la presencia de microorganismos, entre otros. Durante su permanencia en la atmósfera, las partículas provocan la disminución de la visibilidad, además de impactar en el cambio climático, mediante la dispersión y absorción de radiación infrarroja y térmica o por la modificación de las propiedades de la nubosidad. Los efectos radiativos de las partículas se producen de dos formas: el efecto directo, por el que las partículas dispersan y absorben radiación infrarroja solar y térmica, y el efecto indirecto, en el que las partículas modifican las propiedades de la nubosidad.

Se ha reportado que las concentraciones de este contaminante en un intervalo de 11 a 29.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, están relacionadas con morbilidad y mortalidad en ambientes urbanos.

Se considera que las $\text{PM}_{2.5}$, de tamaño igual o menor a 2.5 micras, son las más nocivas para la salud humana, ya que pueden penetrar directamente a los alvéolos. Afecta principalmente al sistema respiratorio y cardiovascular, incrementando el riesgo de una embolia o un infarto, o bien provocando la aceleración de la aterosclerosis (endurecimiento de las arterias) cuando hay una exposición crónica a este contaminante. De hecho, las $\text{PM}_{2.5}$ ocupan el noveno lugar en la lista de los factores de riesgo asociados con los índices de mortalidad a nivel mundial, principalmente por enfermedades cardiovasculares. Así mismo, se ha identificado que los compuestos orgánicos presentes en las partículas tienen posibles efectos mutagénicos y carcinogénicos.

La relación entre los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), y cómo su composición afecta la formación de ozono, 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.

Debido a la importancia de contar con información referente a la concentración y especiación de los compuestos orgánicos volátiles y de las especies químicas contenidas en las $\text{PM}_{2.5}$, presentes en la atmósfera para la formulación de programas ya sea normativos o de control de emisiones contaminantes, es necesario obtener información que permita conocer las concentraciones, a fin de caracterizar las diferencias potenciales en diferentes sitios de la Ciudad de Salamanca que tienen fuentes de emisión comunes y distintas entre sí. La presencia de los COVs y de metales pesados en las partículas de la atmósfera de los grandes centros urbanos también es relevante ante los efectos en la salud humana que se le asocian, como es el caso del riesgo tóxico, mutagénico y cancerígeno que representan especies como el benceno y el plomo, cromo, entre otros. Por su incidencia en la salud humana y sus efectos pueden ocurrir en el corto plazo (agudos) o en el largo plazo (crónicos). En el ambiente su efecto es diverso y resalta que los COV son precursores de ozono y las partículas

contienen carbono negro, ambos definidos como contaminantes climáticos de vida corta, cuyas políticas están orientadas a su reducción para mitigar el cambio climático en el corto plazo.

2. ANTECEDENTES

La población de Guanajuato ocupa el sexto lugar a nivel nacional con 5'486,375 habitantes distribuidos en los 46 municipios y 115 localidades ya mencionadas, su población es mayoritariamente urbana, toda vez que casi dos terceras partes habita en localidades clasificadas como zonas urbanas.

La población en las ciudades de Celaya, Salamanca e Irapuato representan un 22.9% del total del Estado (Tabla 1).

Tabla 1. Población de la región Celaya, Salamanca e Irapuato distribuida por municipio y superficie.

Municipios	Población	Superficie km²
Celaya	468, 469	553
Irapuato	529,440	851
Salamanca	260,732	757
Total	1,258,641	30,608

Fuente: Anuario estadístico de Guanajuato 2011, INEGI.

El 43 % de la superficie del Estado está representado por clima seco y semi-seco, localizado principalmente en la región Norte, mientras que el 33 % de la superficie, hacia la parte Suroeste y Este se presenta clima cálido subhúmedo; el 24 % restante presenta clima templado sub-húmedo. La temperatura media anual es de 18°C, sin embargo, la temperatura promedio más alta es alrededor de 30°C presentándose en los meses de mayo y junio, y la promedio más baja alrededor de 5.2°C, en el mes de enero (Inventario de Emisiones 2008).

En el Estado de Guanajuato la dinámica climática tiene dos periodos: la circulación del verano que atrae calor, condiciones de humedad y lluvias importantes; y la corriente de invierno que es opuesta y en general atrae poca humedad, frío y el periodo de sequía más prolongado del año (Hacia una Estrategia Estatal de Cambio Climático en Guanajuato, Instituto de Ecología del Estado). Las lluvias se presentan en verano, principalmente en los meses de Junio a Septiembre, la precipitación media del estado es de aproximadamente 650 mm anuales. En este sentido, por el tipo de suelo y clima, Guanajuato es un estado que se caracteriza por su producción agrícola de cultivos tales como maíz, frijol, cebada, trigo, linaza, garbanzo, además de durazno, manzana ajo, alfalfa, avena, cebada, centeno, jitomate, remolacha, sorgo y chabacano entre otros. Respecto de la población, Guanajuato ocupa el sexto lugar a nivel nacional con 5'020,800 habitantes distribuidos en 46 municipios y 115 localidades. Su población es notablemente urbana, toda vez que casi dos terceras partes se encuentran clasificadas como zona urbana y el resto en zona rural.

Con base a la información de la red de monitoreo atmosférico históricamente se ha observado que en los tres municipios en la región, que cuentan con estaciones meteorológicas (Salamanca, Celaya e Irapuato), presentan vientos predominantes del Noreste principalmente con una mayor frecuencia de vientos de 2 a 4 m/s, seguido de vientos de 4 a 7 m/s.

De acuerdo al Inventario de emisiones de Guanajuato 2008, el análisis de emisiones por contaminante y categoría de fuente proporciona los siguientes resultados:

- Las emisiones de PM₁₀ son debidas principalmente al tránsito de vehículos en caminos no pavimentados, aportando el 60.1% del total emitido; a estos le siguen las actividades de labranza con el 19.6%, y en menor proporción la quema de residuos agrícolas con el 7.6%. Por otra parte, las emisiones de PM_{2.5} se atribuyen en primer sitio al tránsito de vehículos en caminos no pavimentados, representando el 34.4%, seguido de la quema de residuos agrícolas con el 24.0%, labranza con el 14.3% y la operación de hornos ladrilleros con el 7.1%.
- En cuanto a las emisiones de SO_x, estas son emitidas predominantemente por la industria de la refinación del petróleo, contribuyendo con el 52.3% del total emitido, y la generación de energía eléctrica con el 33.7%. Lo anterior, debido a la utilización de gran cantidad de combustibles con contenido de azufre como el combustóleo.
- De las emisiones de CO, el 92.1% proviene de los vehículos automotores, dentro de los cuales, la mayor contribución la tienen los camiones de carga a gasolina mayores a 3 toneladas (54.7% del total), autos particulares (10.9%) y camiones de carga a gasolina menores a 3 toneladas (9.6%).
- En el caso de las emisiones de NO_x, las categorías más representativas son los vehículos automotores (con cerca del 61.5% del total emitido) y las fuentes biogénicas (28.9%). Dentro de los vehículos automotores con mayor aporte a la emisión de NO_x se encuentran los tracto-camiones a diesel, autobuses de transporte urbano a diesel y vehículos de cargas mayores a 3 toneladas a diesel y gasolina.
- Las emisiones de COT y COV son generadas principalmente por las fuentes biogénicas, los vehículos automotores y por el uso y consumo de solventes y productos con alto contenido de compuestos orgánicos.
- Respecto de las emisiones de NH₃, estas son provenientes en su mayoría por las actividades ganaderas, donde destaca la descomposición de estiércol (47.0%), seguida de la aplicación de fertilizantes nitrogenados en la agricultura (32.4%) y finalmente las emisiones domésticas de amoníaco, tales como los desechos humanos y de mascotas, así como la transpiración y respiración humana (16.3%).

En la Tabla 2 se muestran las emisiones generadas en el Municipio de Salamanca, destacan PM_{2.5} y SO_x, así como otros contaminantes representativos por su generación en la industria.

Tabla 2. Inventario de Emisiones Guanajuato 2008, emisiones Emisiones (toneladas/año) por municipio

Municipio	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO _x	CO	NO _x	COT	COV	NH ₃
Celaya	8,326.44	1,815.77	1,299.62	225,310.05	13,875.53	24,121.09	23,058.59	1,490.11
Guanajuato	3,484.23	746.98	93.26	13,356.04	1,260.25	5,271.09	5,180.13	1,165.79

Irapuato	7,677.15	1,940.73	856.24	228,296.93	13,997.35	25,628.07	24,447.96	2,006.49
León	7,126.53	1,936.83	1,571.02	615,866.16	31,930.15	68,827.07	65,943.56	2,736.81
Salamanca	6,931.74	2,541.14	45,469.77	227,143.24	14,456.60	24,128.01	23,197.21	1,798.59
Silao	1,832.98	675.21	55.00	15,667.41	1,912.90	10,502.66	10,419.98	975.25
	75,470.69	22,972.31	52,109.75	1,639,028.70	124,989.57	379,264.34	370,339.18	42,075.01

El monitoreo de contaminantes atmosféricos en Salamanca se inició en 1999. Las estaciones automáticas de monitoreo Cruz Roja, DIF y Nativitas iniciaron operaciones en agosto de 1999, agosto de 2000 y marzo de 2002, respectivamente (GEG, 2007). La red automática de monitoreo atmosférico de la ciudad de Salamanca (RAMA-Salamanca) se incorporó al SINAICA en 2004, y hasta ahora transmite sus datos en tiempo real.

Las estaciones de la RAMA-Salamanca en el diagnóstico de la calidad del aire en el periodo de 2000 a 2009 son tres y se ubican en la figura 1. En las inmediaciones de las estaciones se encuentran dos de las más importantes fuentes de emisión en la Región, la Refinería Antonio M. Amor y la Central termoeléctrica de Salamanca, que en el año 2006 contribuyeron el 99% de las emisiones de SO₂ en Salamanca de acuerdo con el inventario de emisiones (GEG, 2007).

Históricamente la ciudad de Salamanca es la ciudad que sufre con mayor severidad el impacto de las emisiones de la Refinería Ing. Antonio M. Amor y de la Termoeléctrica de Salamanca, las cuales contienen concentraciones importantes de varios contaminantes, entre ellos, de bióxido de azufre. En el pasado, los niveles de bióxido de azufre en el aire ambiente superaban considerablemente las recomendaciones de la normatividad nacional e internacional. Sin embargo, por las acciones establecidas en el Proaire 2007-2012 en donde resaltan las emprendidas por Petróleos Mexicanos, se ha logrado reducir significativamente los niveles de emisión y, por lo tanto, la concentración de los contaminantes en el área urbana, con un beneficio directo en la salud de la población. Hasta 2008, los valores de bióxido de azufre superaban los valores de la NOM-022-SSA1-1993, pero a partir de 2009 las concentraciones en el aire ambiente disminuyeron hasta lograr el cumplimiento de la norma. Esta situación se ha mantenido hasta 2011. La estación más afectada es Cruz Roja, la cual se encuentra al oeste de la refinería a menos de 1.6 km y con las direcciones de vientos predominantes a la ubicación de la estación. Es importante destacar que las estaciones DIF y Nativitas no reportan excedencias significativas a la norma, a pesar de encontrarse a una distancia relativamente cercana a la refinería, 1.9 km y 3.5 km, respectivamente.

3. OBJETIVO

Mediante una campaña de colecta de muestras de aire ambiente, en la Ciudad de Salamanca, Guanajuato evaluar la concentración y composición química de partículas suspendidas $PM_{2.5}$ y de especies químicas de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), para identificar indicadores químicos de diversas fuentes de emisión en la localidad.

4. MUESTREO Y ANÁLISIS QUÍMICOS

4.1. Sitios de Muestreo

Se seleccionaron por su seguridad y facilidad de acceso a las tres estaciones de monitoreo continuo de la Red de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de Salamanca, que se localizan en el perímetro central del Centro de la Ciudad. En La Cruz Roja, en el DIF y en Nativitas (Figura 1), en donde se llevó a cabo muestreo de partículas y gases del 14 marzo al 30 de abril de 2016. Así mismo se tomaron muestras en una zona semirural ubicada al Sureste de la Ciudad con el fin de distinguir marcadores químicos de otras fuentes distintas a las industriales y vehiculares.

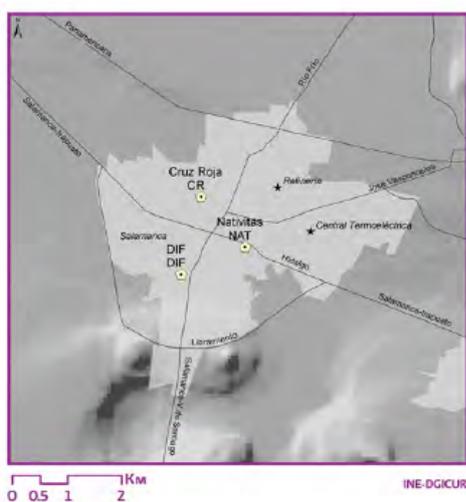


Figura 1. Localización de los sitios de Muestreo de Partículas y Compuestos Orgánicos Volátiles, en la Ciudad de Salamanca, Guanajuato.

4.2. Muestreo y Análisis de Partículas Suspendidas $PM_{2.5}$

En la semana del 14 al 18 de marzo del presente año se llevaron a cabo la instalación de equipos de muestreo y capacitación sobre el manejo de la muestra para su análisis en laboratorio.

En cada sitio fijo, el muestreo se realizó con muestreadores de flujo intermedio de la Red de Monitoreo de Guanajuato, BGI de la marca Thermo, a un flujo de 30 litros por minuto estandarizados a presión y temperatura locales, por periodos de 24 horas continuas en las tres estaciones de monitoreo continuo de la Ciudad de Salamanca obteniéndose muestras en el periodo comprendido del 14 de marzo al 27 de abril de 2016.

Determinación Gravimétrica

Para la cuantificación de la masa, las muestras colectadas en los filtros de teflón de ambos equipos, se analizaron mediante gravimetría para determinar la concentración de las partículas suspendidas en aire ambiente. El pesaje de los filtros se realizó en el Laboratorio de Acondicionamiento y Pesaje de Filtros del INECC, empleando una ultra microbalanza analítica (CAHN C-35, con una resolución mínima de 1.0 µg, incertidumbre de ± 0.005 mg, precisión de 1.0 µg y exactitud de 0.0012%) según procedimiento interno para bajo volumen (PT-APF-01). El método y procedimiento en laboratorio incluyó lo siguiente: (1) acondicionamiento durante 24 horas antes y después del muestreo a condiciones controladas de temperatura de 22°C (±3°C) y humedad relativa de 40% (±5%); (2) uso de ionizador de aire y tapete específicos para eliminar las cargas electrostáticas en el manejo de los filtros; (3) calibración del equipo (efectuado por un laboratorio acreditado), verificación con pesas calibradas trazables E1 y verificación con pesas calibradas de trabajo en cada sesión de pesaje. Se utilizó el 5% de los filtros como blancos de laboratorio. Una vez que se calculó la masa neta se relacionó con el volumen de muestreo para obtener la concentración de partículas (Figura 2).



Figura 2. Acondicionamiento y pesaje de filtros pre y post-muestreo

Determinación de carbono negro y carbón orgánico por atenuación de luz

La determinación semicuantitativa de carbono se realizó en filtros de teflón que fueron analizados con el equipo transmisor Soot Scan™ Modelo OT21 (Magee Inc.) que determina los valores de atenuación de luz transmitida a través del filtro con muestra, que fue expuesto a luz transmitida a dos longitudes de onda: en la región ultravioleta (370nm, para la determinación de Carbono Orgánico) y la región infrarroja (880nm, con la cual conocemos la atenuación del Carbono Negro), mediante el procedimiento interno de análisis establecido en los Laboratorios de INECC PT-CQP-002 (Figura 3).

Las medidas que registra son: atenuación UV e IR, que se calcula como:

$$\text{Atenuación} = 100 * \ln((\text{Transmisión de luz del filtro blanco}) / (\text{Transmisión de luz filtro muestra}))$$

Este principio de atenuación está determinado por medio de la ley de Beer-Lambert que explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa.

El correcto funcionamiento fue verificado con lentes de densidad neutra (DN) que se utilizan periódicamente para comprobar la respuesta del equipo. Estos discos filtro DN están hechos de materiales fotométricos estándar y se suministran en una caja protectora. Exhiben absorbancia reproducible en las dos longitudes de onda de análisis, y están certificados bajo una norma fotométrica-NIST.

Los valores de atenuación para cada muestra fueron referidos a su equivalencia de concentración expresada en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, calculada con respecto al método de referencia por reflectancia térmico-óptica (Blanco y col., 2015).



Figura 3. Análisis de carbono negro en las partículas suspendidas mediante transmisómetro por atenuación de luz infrarroja

Determinación de elementos ligeros y pesados por Fluorescencia de Energía Dispersiva de Rayos X

Para la determinación de 17 elementos: Aluminio, Silicio, Fósforo, Azufre, Cloro, Potasio, Calcio, Titanio, Vanadio, Cromo, Manganeseo, Hierro, Níquel, Cobre, Zinc, Bromo y Plomo, se utilizó un equipo de fluorescencia de rayos-X (XRF por energía dispersiva) marca Thermo Scientific modelo ERD QUANT'X, para muestras obtenidas en la matriz teflón. Los análisis se realizaron conforme al Procedimiento Estándar de Operación de RTI International (2009), que se utiliza para la especiación química de 280 estaciones de monitoreo la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA).

El principio de medición de este instrumento consiste en la emisión de rayos X a partir de un filamento de rodio, que incide en la muestra, excitando los átomos presentes en la misma, que a su vez emiten radiación característica denominada fluorescencia de rayos X, cuya intensidad es transmitida a un detector de rayos X de estado sólido de silicio litio (Si [Li]) que opera con enfriamiento por vía electrónica por debajo de 190 K, la electrónica de procesamiento de pulso es conducida a un PC, que muestra y procesa la información espectral y salidas de datos de concentración elementales (Figura 4).

Este equipo fue calibrado con estándares de concentraciones conocidas de sustancias depositadas de manera uniforme en membranas de teflón y mylar, marca Micromatter.

La verificación y ajuste fino, se realizó cada semana mediante el acondicionamiento del instrumento con una placa de cobre para 8041 eV y la evaluación periódica de un material de referencia certificado de partículas suspendidas (NIST No. 2783) de composición elemental conocida.

Las muestras colectadas de partículas suspendidas se analizaron de 200 a 300 segundos, en cinco diferentes condiciones de tipos de filtración de rayos X, voltaje y corriente eléctrica. Los resultados obtenidos fueron expresados en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.



Figura 4. Análisis de composición elemental por Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva

Para el análisis de aniones se utilizó una fase móvil de bicarbonato de sodio y de carbonato de sodio a 3 miliMolar y para el análisis de cationes la fase móvil de ácido Metansulfónico de 20 miliMolar.

Los resultados fueron obtenidos a partir de curvas de calibración expresados en $\mu\text{g}/\text{mL}$ y referenciados a $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ del filtro de cuarzo muestreado.

4.3. Muestreo y Análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

Muestreo de gases colectado en cánisters

Se realizó una campaña corta de colecta de muestras integradas de 24 horas de aire ambiente, del 14 al 18 de marzo de 2016 para la caracterización posterior de Compuestos Orgánicos Volátiles tóxicos por medio del método TO14 de la EPA. Posteriormente se efectuaron muestreos cada 6 días hasta finales de abril en las tres estaciones automáticas de la Red de monitoreo de Salamanca.

Los cánisters utilizados en este estudio fueron cánisters SUMMA de acero inoxidable de 6 litros de capacidad, electropulidos en sus superficies internas y recubiertas con óxido de cromo para evitar la adhesión de los COVs a las paredes del recipiente. El Laboratorio de COVs del INECC cuenta con cánisters SUMMA marca Rasmussen-Sibata con una válvula Nupro de Swagelok.

Antes de su utilización, es necesario limpiar cada cánister mediante un proceso en el que se realizan tres ciclos de vacío (60 minutos) y purga (10 minutos) con nitrógeno (grado cromatográfico), a la vez que de caliente mediante una mantilla alrededor de 90°C . Al final del proceso se obtiene el cánister limpio y vacío a -60 cm de Hg (Figura 5).



Figura 5. Cánisters SUMMA de acero inoxidable de COVs. Sistema de limpieza de los cánisters mediante ciclos de vacío y purga con nitrógeno y calentamiento con mantillas.

La limpieza de los cánisters se realiza con un equipo marca DKK, modelo GAS-2BR que cuenta con una bomba de vacío y una entrada para gas de purga. El aparato está conectado a una tubería de acero inoxidable que permite conectar hasta cuatro cánisters a la vez. El sistema cuenta con un humidificador lleno con agua desionizada, de modo que el vapor de agua que entra junto con el nitrógeno de purga, contribuye a arrastrar los COVs adheridos a las paredes del cánister y a lograr una mejor limpieza del mismo. Una vez que los cánisters están limpios y han sido evacuados a -60 cm de Hg, pueden utilizarse para la colecta de muestras de aire ambiente.

Para el presente estudio, se realizaron muestreos integrados en el tiempo, en los que la muestra se tomó a lo largo de un intervalo de tiempo determinado. Para este fin se adapta al cánister un controlador de flujo de orificio crítico, el cual tiene un conector con un orificio muy pequeño. El tamaño de orificio depende del flujo de entrada deseado. Se realizaron muestreos integrados: de 24 para lo cual se utilizan orificios críticos de 1.2 milésimas de pulgadas respectivamente.

Para lograr la apertura y cierre del cánister de manera automática, se conectó entre el cánister y el controlador de orificio crítico, un temporizador programable que cuenta con una válvula solenoide normalmente cerrada, que actúa eléctricamente y es alimentada por una batería recargable. El uso del temporizador permite programar la apertura de la válvula solenoide (y en consecuencia el llenado del cánister) el día y la hora deseada (Figura 6).



Figura 6. Adaptación de controlador de flujo de orificio crítico y temporizador para realizar muestreos integrados y programados.

Determinación de Compuestos Tóxicos por el método TO15

El análisis de las muestras se realiza mediante el método de la EPA TO15, para analizar compuestos orgánicos volátiles tóxicos en aire ambiente por medio de Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se analizaron 65 especies de COVs que incluye halocarbonos, oxigenados, aromáticos, alcanos y un alqueno (propeno).

Análisis automático de COV

En la estación Nativitas se calibró y se instaló un monitor automático de los compuestos orgánicos benceno, tolueno, etil-benceno y xilenos, que tiene principio de medición de cromatografía de gases con detector de fotoionización, de la marca Synspec que realiza muestreo y análisis automático cada 15 minutos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Partículas Suspendedas PM_{2.5}

Las concentraciones de la fracción fina de las partículas suspendidas, para el periodo comprendido del 15 de marzo al 27 de abril de 2016, se encontraron por debajo del nivel de protección de la salud de 45 µg/m³, en promedio de 21 µg/m³ para Cruz Roja, 20 µg/m³ en el sitio Sureste semirural, 18.2 µg/m³ en Nativitas y 16.1 µg/m³ en el DIF. Resalta un máximo de 40 µg/m³ en la estación Cruz Roja el 9 de abril, en el que tampoco rebasa la Norma de protección de la salud en periodos de 24 horas (Figura 7).

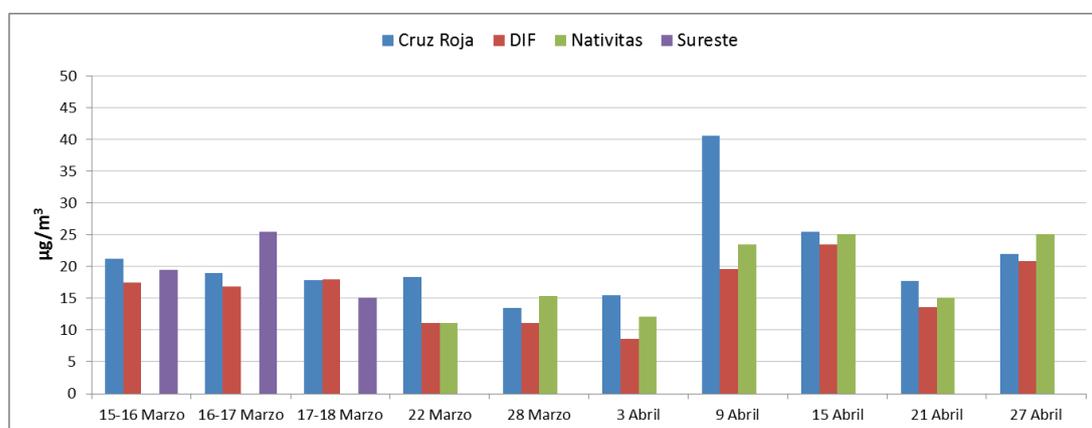


Figura 7. Concentración de muestras integradas de partículas suspendidas PM_{2.5} en la Ciudad de Salamanca en la Zona urbana y en la Zona Sureste semirural.

Con el fin de conocer el origen de las partículas se analizaron las muestras obtenidas en laboratorio, cuyos componentes se observan enseguida.

Se observaron en promedio de los cuatro sitios estudiados, elementos de la composición del suelo Si (679 ng/m³), Fe (247 ng/m³), Al (243 ng/m³), Ca (242 ng/m³) y Ti (20 ng/m³). Potasio (340 ng/m³) del suelo y de quema de biomasa y bromo (6 ng/m³) de quema de biomasa. Cloro (55 ng/m³) de sales minerales. De emisiones industriales azufre (1128 ng/m³) y fósforo (67 ng/m³), así como los metales pesados: Zn (26 ng/m³), V (8 ng/m³), Mn (6 ng/m³), Cu (5 ng/m³), Pb (3 ng/m³), Cr (1 ng/m³) y Ni (1 ng/m³).

Los elementos S, P, V, Ni, Mn y Zinc se encontraron en mayor concentración en la estación Cruz Roja con respecto a los demás sitios de muestreo, probablemente asociados a la quema de combustibles pesados, otros elementos como Ti, K y Fe, se observaron ligeramente incrementados también (Figura 8).

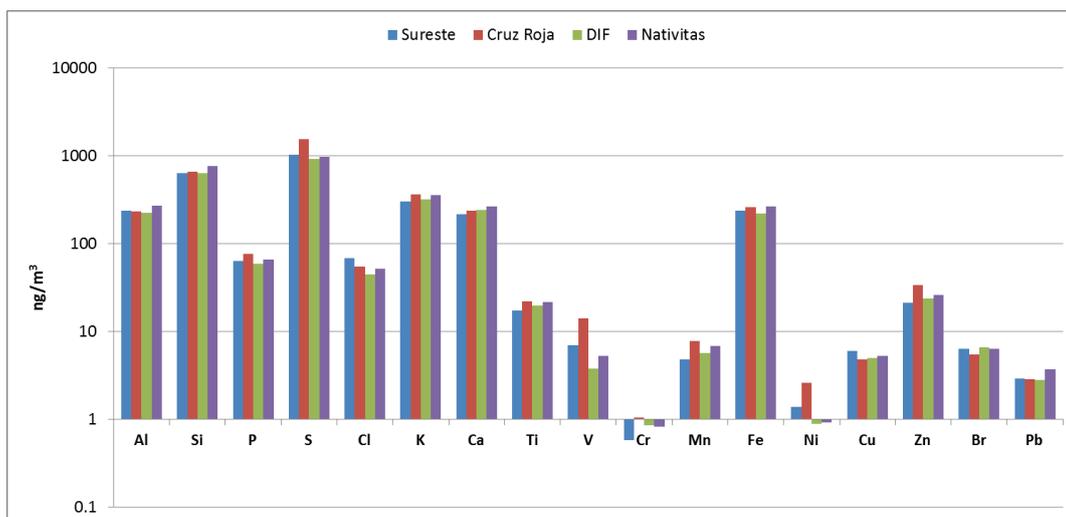


Figura 8. Composición elemental de las partículas suspendidas PM_{2.5} en Salamanca, Guanajuato.

De la integración de todos los análisis de laboratorio, se aplicó la metodología del modelo determinístico de reconstrucción de masa MCM (mass closure model, por sus siglas en inglés), mostrando una aproximación del 96 % con respecto a la masa evaluada por análisis gravimétrico en laboratorio (Figura 9).

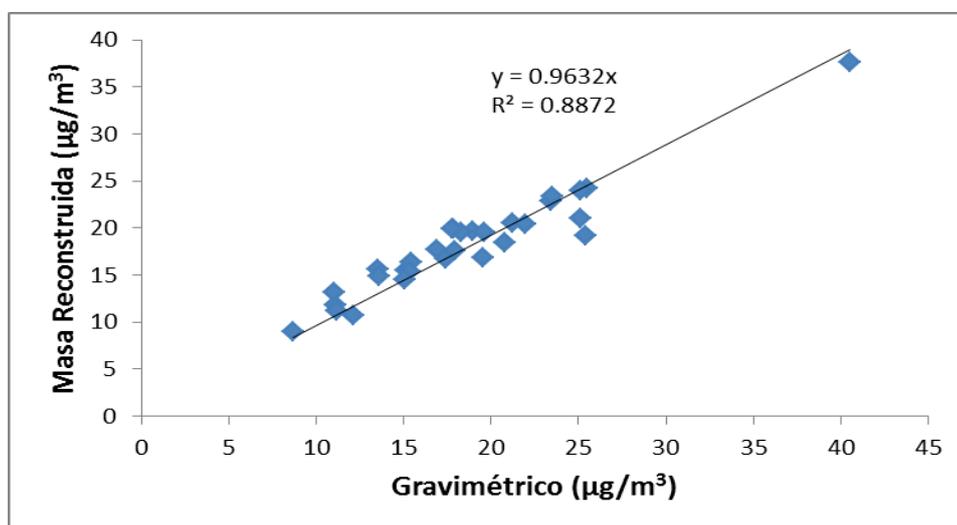


Figura 9. Comparación de la concentración de suma de componentes en la masa reconstruida con relación a la masa evaluada por gravimetría

Así mismo se realizó un balance de masa al total de las muestras colectadas, en el que se incluyó el carbono negro y el material orgánico particulado (1.5 veces el material orgánico considerando en el balance H₂ y O₂) y se consideraron el estado oxidado de los metales.

La concentración promedio de la zona bajo estudio fue de $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, más de dos veces por debajo de la concentración de riesgo por exposición a $\text{PM}_{2.5}$ en 24 horas, cuyo balance de composición química promedio se muestra en la Figura 10.

Existen aportes de carbono negro y material orgánico particulado de la combustión de fuentes fijas, móviles y de área, que contribuyen con 48.3 % de las $\text{PM}_{2.5}$.

La conversión de gas SO_2 a partículas en forma de sulfato de amonio por la quema de combustibles pesados aporta 24.2 %

La resuspensión del suelo es un componente mayor, que contribuye con el 16.3 % del $\text{PM}_{2.5}$.

Se estima que las fuentes móviles tienen representación intermedia en $\text{PM}_{2.5}$, en cerca de 10 % por carbono y nitrato.

De los componentes menores, sales minerales con 3 % y metales traza con 0.4 %. Se estima que la quema de biomasa y basura de la región aporta poco más de 1 %.

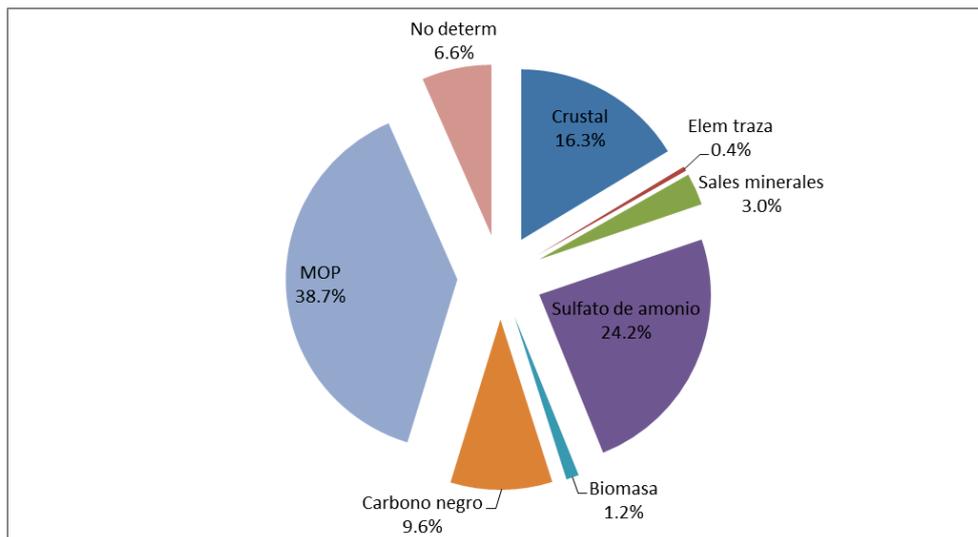


Figura 10. Balance de masa a partir de la reconstrucción de masa de la composición de las partículas suspendidas $\text{PM}_{2.5}$ de la Ciudad de Salamanca.

5.2. Compuestos Orgánicos Volátiles Tóxicos (TO15)

De los 65 compuestos analizados, se encontró que solamente 25 mostraron concentraciones por arriba del límite de cuantificación del método (desde 0.1 hasta 0.24 ppbV) (tabla 3).

Tabla 3.- Analitos detectados y cuantificados por el método TO15.

Halocarbonos	Oxigenados	Aromáticos	Alcanos	Alqueno
1) 1,4 diclorobenceno	6) Etanol	13) Benceno	22) n-hexano	25) propeno
2) Freón 11	7) Isopropanol	14) Tolueno	23) ciclohexano	
3) Freón 12	8) Acetona	15) Etilbenceno	24) n-heptano	
4) Cloruro de metileno	9) Acroleína	16) o-Xileno		
5) Clorometano	10) 2-butanona	17) m-Xileno		
	11) MTBE	18) p-Xileno		
	12) Acetato de etilo	19) 1,2,4-trimetilbenceno		
		20) 1,3,5-trimetilbenceno		
		21) p-etil tolueno		

En la figura 11 se muestran las diferentes familias de COVs encontradas en los tres sitios estudiados los días 16, 17 y 18 de marzo de 2016 y en Cruz Roja cada 6 días a partir del 16 de marzo al 9 de abril de 2016.

Las sustancias detectadas tienen su origen en distintas fuentes:

Los halocarbonos provienen principalmente de su uso como refrigerantes (Freones) y diferentes industrias (clorometano, cloruro de metileno).

Los oxigenados también pueden ser emitidos de varias industrias utilizados como solventes y como reactivos (etanol, isopropanol, acetona, 2-butanona, acetato de etilo); en la formulación de gasolinas (MTBE) y de la combustión de biomasa (acroleína).

Los compuestos aromáticos pueden proceder principalmente de combustibles (gasolina y diésel), al igual que los alcanos estudiados.

El propeno proviene principalmente de la combustión de la gasolina y de biomasa.

En la figura 11 se observa que la tendencia general, es que el día de mayor concentración de contaminantes fue el 17 de marzo (jueves). La disminución observada el día 18 se explica por ser día festivo y a la disminución de las actividades de la refinería de Salamanca.

Además se puede apreciar que el sitio de mayor impacto por contaminación por los compuestos estudiados fue Nativitas el 16 de marzo. El día 17 de marzo la tendencia general cambió y fue el DIF el sitio más impactado lo que sugiere un incremento en la actividad tanto industrial como vehicular ese día. El 18 de marzo se observa una disminución de la actividad industrial y el sitio que mostró mayor impacto fue la Zona semirural.

En Cruz Roja, se observa una tendencia más o menos constante para las diferentes familias estudiadas durante los 5 días estudiados con excepción del 28 de marzo, en el que se incrementó notablemente la concentración de oxigenados lo que sugiere un incremento en la actividad de las industrias que usan esos compuestos.

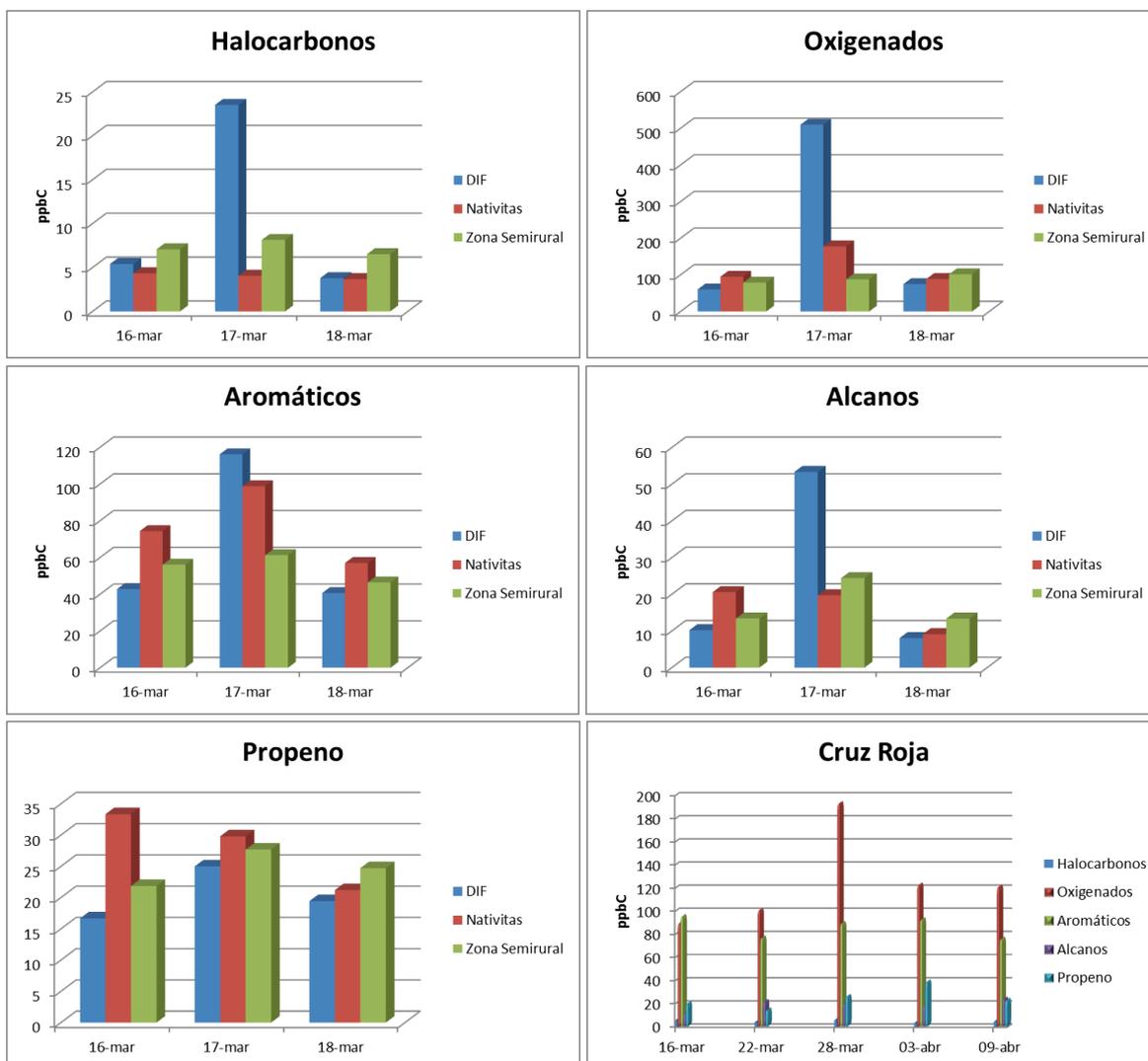


Figura 11. Composición por familias en el aire ambiente de Salamanca, Guanajuato de COVs tóxicos indicados en el método TO15 de la EPA.

5.3. Monitoreo continuo de Compuestos Orgánicos Volátiles BTEX

Del monitoreo continuo de los compuestos aromáticos, benceno, tolueno, etil-benceno y xilenos, (BTEX) en el periodo comprendido del 17 al 31 de marzo, se muestra en la serie de tiempo del benceno que los días 17, 19, 23, 27 y 28 presentaron episodios elevados sostenidos de este contaminante, por arriba de los ppb alcanzando niveles de concentración de hasta cerca de 6 ppb el día 17 de marzo y por arriba de 5 ppb el 28 de marzo (Figura 12).

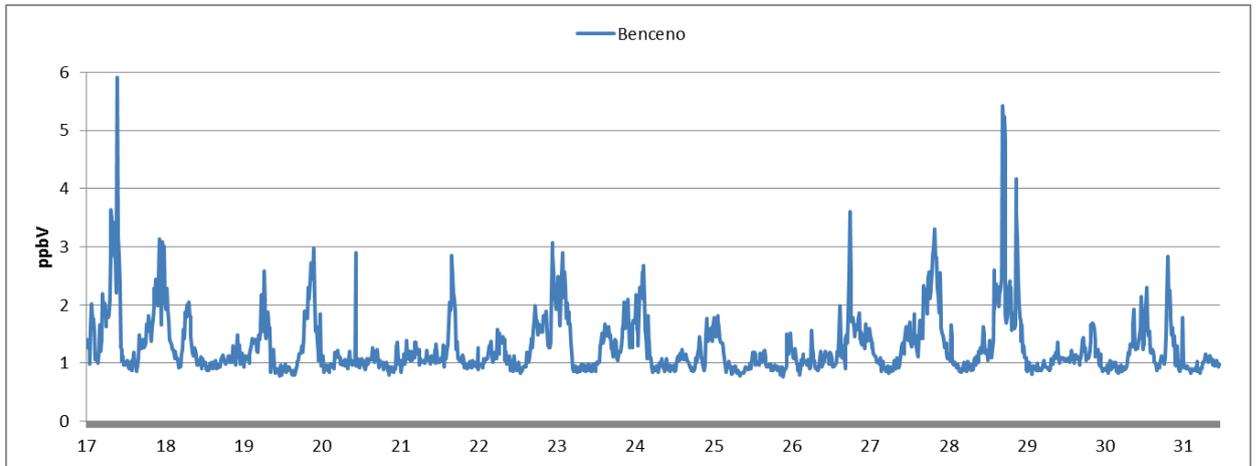


Figura 12. Serie de tiempo de las concentraciones de benceno durante el mes de marzo de 2016, en la estación Nativitas.

Para fines de comparación entre días de contraste, se seleccionaron dos días hábiles, el 17 y el 30 de marzo. En la figura 12, se observan variaciones horarias de benceno y tolueno. El 30 de marzo el tolueno a las 10 de la mañana se eleva por un factor de 5 y a las 23 horas se duplica en comparación con el mismo horario el 30 de marzo, mientras que el benceno se incrementa 5 y tres veces, a las 10 y a las 23 horas, respectivamente. No es claro el nivel de fondo basal de benceno y tolueno para estos días, sin embargo si se aprecia que entre las 11 y las 16 horas, estos compuestos orgánicos volátiles se reducen en su concentración al mínimo, por su reacción fotoquímica en horas de mayor radiación solar para contribuir así a la formación de ozono.

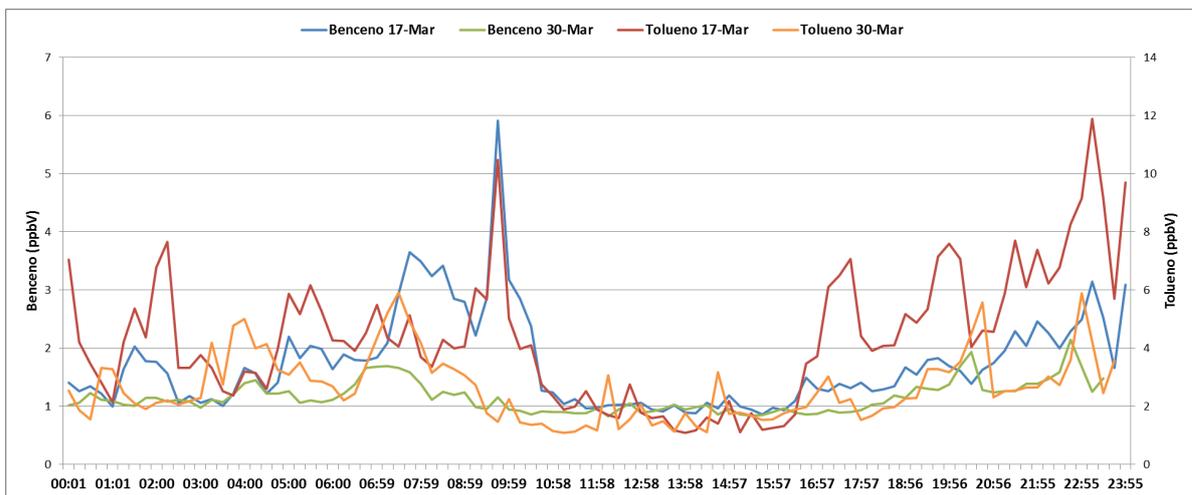


Figura 13. Comparación de la variación horaria de benceno y tolueno entre los días 17 y 30 de marzo de 2016.

En la Figura 14, se observa que las tendencias de la distribución horaria de los BTEX a lo largo de los días de la semana, del periodo comprendido del 17 al 31 de marzo de 2016, muestran que los

BTEX proceden de las mismas fuentes de emisión, es notoria la presencia de incrementos en la mañana y tarde por el patrón vehicular por transporte con destino al trabajo o escuela por la mañana y retorno por la tarde y noche, sin embargo también se observa que por las noches y madrugadas existen emisiones procedentes de la actividad industrial.

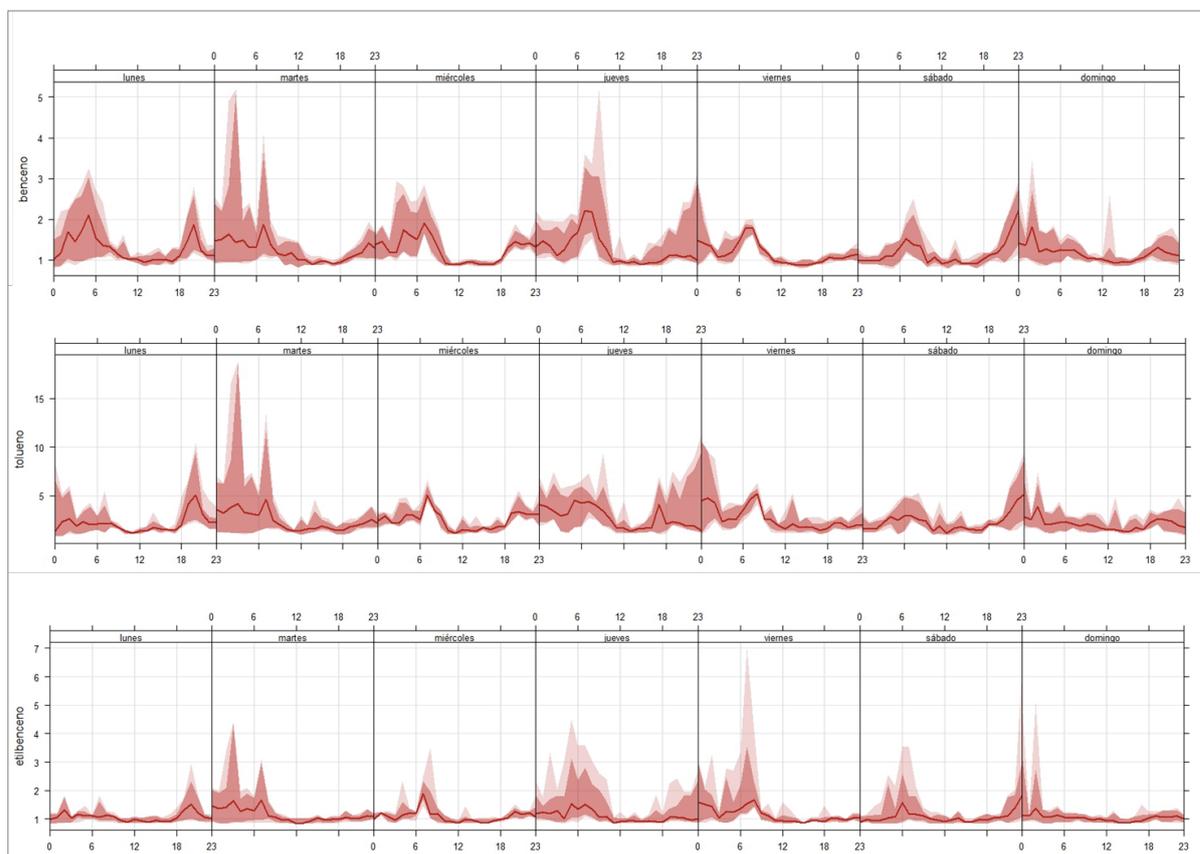


Figura 14. Distribución horaria en los días de la semana, de benceno, tolueno y etilbenceno (ppmV) del 17 al 31 de marzo de 2016. La línea corresponde a la mediana y en sombra tenue el percentil 95 y más oscuro el percentil 75.

En la Tabla 4, se muestran datos de BTEX, de otros estudios realizados por INECC, Salamanca con relación a 2007, guardando las debidas proporciones de comparación debido a que la evaluación ha sido con métodos distintos y en épocas climáticas diferentes, se nota una reducción significativa del 30 % de Tolueno y o-xileno, sin embargo se nota un incremento de benceno en un 40 % en promedio, ambos niveles tanto el de 2007 y el de marzo de 2016, no sobrepasan el estándar internacional de protección de la salud para Europa y Japón de 1.5 ppb en un año. Los niveles de benceno de Salamanca, se encuentran comparados con otras ciudades, por debajo de Guadalajara y Monterrey y por arriba de Tula, Tijuana y Durango y muy similar en épocas recientes a la Ciudad de México (Tabla 4).

Tabla 4.- Comparativo de concentraciones de BTEX en varias zonas metropolitanas del país.

Sitio	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m-Xileno	p-Xileno	o-Xileno
ZMVM ⁸ (2006)	1.64	7.65	1.22	1.35	1.86	1.30
Salamanca ¹⁰ (2007)	0.73	3.42	1.08	0.92	1.80	1.50
Tula ¹¹ (2008)	0.12	1.03	0.30	0.51	0.64	0.21
Guadalajara ² (2009)	2.09	33.3	21.90	11.34	12.23	10.03
Tijuana ⁶ (2010)	0.18	0.97	0.07	0.06	0.06	0.05
ZMVM ⁴ (2012)	1.32	6.91	0.82	0.52	0.52	1.38
Guadalajara ³ (2014)	2.88	15.98	2.61	2.33	4.01	3.01
Monterrey ⁵ (2014)	3.72	11.29	2.96	2.98	4.67	3.62
Durango (2015)	0.31	1.16	0.15	0.15	0.29	0.17
Salamanca (17-31 marzo de 2016)	1.28	2.65	1.17		1.23*	1.16

*Suma de m-Xileno y p-Xileno

6. CONCLUSIONES

Los niveles de concentración promedio de PM_{2.5} en la zona urbana, obtenidos en esta campaña de medición fueron en promedio más de dos veces menores a la norma de protección de la salud para periodos de exposición de 24 horas, de 45 µg/m³.

En las partículas PM_{2.5}, se encontraron presentes en la zona urbana, indicadores químicos de emisiones vehiculares, industriales, de resuspensión del suelo y de quema de biomasa.

Se observa el mayor aporte de emisiones industriales de la región.

En esta campaña de medición los metales pesados tóxicos níquel y vanadio, se encontraron en niveles de concentración bajos, pero superiores a otras áreas urbanas como Monterrey, en gran contraste con los niveles de plomo.

El análisis de la contaminación por Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) en el aire ambiente de Salamanca, muestra un componente de emisiones vehiculares (alcanos, aromáticos, propeno, etc.) pero también sugiere que la industria tiene una contribución importante como puede ser la Refinería (alcanos, aromáticos, MTBE, etc.) además de otras industrias (uso de etanol, isopropanol, acetona, 2-butanona, etc.).

Los niveles de concentración de benceno no rebasan los límites de protección de la salud de criterios internacionales europeos y de Japón.

La variación horaria de los BTEX requiere de mayor análisis contrastando con parámetros meteorológicos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y ozono para definir mejor la contribución de probables fuentes.

Las concentraciones de BTEX de Salamanca muestran fuertes reducciones de Tolueno y orto-xileno e incremento de benceno, con niveles intermedios comparados con otras ciudades del país.

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Blanco-Jiménez S., Altúzar F., Jiménez B., Aguilar G., Pablo M. y Benítez M.A. (2015). Evaluación de Partículas Suspendidas PM_{2.5} en el Área Metropolitana de Monterrey. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 34 pp.
- 2) Campos A, Magaña M, Blanco S, Saldarriaga H, Hernández L, Murillo MA, Limón MAT, Ángeles F, Cárdenas B, Parra D. (2009). Estudio preliminar de compuestos tóxicos en aire ambiente en la Zona Metropolitana de Guadalajara. Informe Final del Convenio de Colaboración No. INE/A1- 030/2009. Instituto Nacional de Ecología, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco y Secretaría de Medio Ambiente para el Desarrollo Sustentable del Estado de Jalisco. México D.F. 92pp.
- 3) Magaña Reyes M, Hernández Flores AL, Blanco Jiménez S. (2015). Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Zona Metropolitana de Guadalajara. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 71 pp.
- 4) Magaña Reyes M, Hernández Flores AL, González Vargas S, Cárdenas González B. (2015). Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Zona Metropolitana del Valle de México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 77 pp.
- 5) Magaña Reyes M, Hernández Flores AL, Blanco Jiménez S. (2015). Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en el Área Metropolitana de Monterrey. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 71 pp.
- 6) Molina L, Magaña M, Campos A, Ángeles F, Blanco S, Basaldud R, Ortínez A, Zavala M, Barrera H, Ruiz G, Castro T, Rosas I, Martínez AP, Fentanes O, Salcedo D, Cárdenas B. (2010). Diagnóstico sobre compuestos tóxicos en aire ambiente y caracterización espacial de fuentes de emisión y meteorología en la Región Fronteriza de Baja California. Informe final del Convenio de Colaboración No. INE/ADE 038/2010. Instituto Nacional de Ecología (DGCENICA), Molina Center for Energy and Environment (MCE2), Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM), Centro de Investigaciones Químicas (CIQ-UAEM). México D.F. 147 pp.
- 7) Querol X., Pey J., Minguillón J.C., Pérez N., Alastuey A., Viana M., Moreno T., Bernabé R.M., Blanco S., Cárdenas B., Vega E., Sosa G., Escalona S., Ruiz H. y Artíñano B. 2008. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 campaign. Atmospheric Chemistry and Physics. 8:111-128.
- 8) SMA/INE/UAMI (2008). Informe técnico de monitoreo y Evaluación de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. México, D.F. 28 pp.
- 9) Wang H, Lou S, Huang C, Qiao L, Tang X, Chen C, Zeng L, Wang Q, Zhou M, Lu S, Yu X. (2014). Source profiles of volatile Organic Compounds from biomass burning in Yangtze River Delta, China. Aerosol and Quality Research. 14:818-828.

- 10) Wöhrnschimmel H, Blanco S, Márquez C, Magaña M, Bernabé R, Ángeles F, Cárdenas B, Hernández S, Revah S, Bárcenas C. (2008). Diagnóstico de tendencias espaciales y estacionales de partículas suspendidas PM_{2.5}, Compuestos Orgánicos Volátiles y H₂S en la Ciudad de Salamanca. Informe final del convenio de colaboración entre el Instituto Nacional de Ecología, el Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato, y la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. 40pp.

- 11) Wöhrnschimmel H, Márquez C, Blanco S, Magaña M, Campos A, Ángeles F, Cárdenas B, Hernández S, Revah S. (2008). Diagnóstico de tendencias espaciales y estacionales de partículas suspendidas PM_{2.5}, PM₁₀, Compuestos Orgánicos Volátiles y H₂S en aire ambiente en la zona de Tula- Vito-Apaxco. Segundo Informe del Convenio Específico de Colaboración. No. Convenio: INE/A1-030/2008. Instituto Nacional de Ecología y Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Abril de 2009. México D.F. 43pp