



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

“Caracterización espacio-temporal de la contaminación atmosférica de partículas 2.5 μ m, carbono negro y óxidos de nitrógeno al lado del arroyo vehicular”

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

Q. AYDA MARCELA ERAZO ARCOS

TUTOR:

DR. ARÓN JAZCILEVICH DIAMANT (Centro de Ciencias de la Atmósfera)

JURADO EXAMINADOR

Dra. IRMA AURORA ROSAS PÉREZ (Centro de Ciencias de la Atmósfera)

Dra. OFELIA MORTON BERMEA (Instituto de Geofísica)

Dr. ARÓN JAZCILEVICH DIAMANT (Centro de Ciencias de la Atmósfera)

Dr. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO (Centro de Ciencias de la Atmósfera)

Dra. DARA SALCEDO GONZÁLEZ (Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de Juriquilla)

Ciudad de México, Marzo 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Dra. Irma Aurora Rosas Pérez
Dra. Ofelia Morton Bermea
Dr. Arón Jazcilevich Diamant
Dr. José Agustín García Reynoso
Dra. Dara Salcedo González

Presidente
Vocal
Secretario
Suplente
Suplente

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a todas las dependencias y personas que hicieron posible la realización de este trabajo, entre los que se debe mencionar:

A mi tutor, el Dr. Arón Jazcilevich Diamant por su apoyo y dedicación.

Al comité tutor: Dr. Ricardo Torres y Dra. Gema Andraca.

Al jurado examinador: Dra. Irma Aurora Rosas Pérez, Dra. Ofelia Morton Bermea, Dr. José Agustín García Reynoso, Dra. Dara Salcedo González.

A los maestros José Manuel Hernández, Juan de la Cruz Zavala.

A los ingenieros del área de Instrumentación del Centro de Ciencias de la Atmósfera: Wilfrido Gutiérrez López, Manuel García Espinoza, Miguel Ángel Robles Roldán y Alfredo Rodríguez Manjarrez.

Al Dr. Oscar Peralta y al Fis. Rubén Pavía Hernández del Laboratorio de Aerosoles atmosféricos.

Al Laboratorio de Cromatografía Líquida del Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Al Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología.

Al grupo de investigación de Físicoquímica de la Atmósfera.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

A la Secretaría de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (SECITI) por el apoyo económico del proyecto: "Estimación de Emisiones vehiculares, gasto energético y exposición a contaminantes" con clave 2051101 y a la coordinadora del proyecto, la Dra. Irma Aurora Rosas Pérez.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

DEDICATORIA

A mi madre, Lupe Lucia Arcos Ortega

A mi esposo Fernando José Hernández Blanco, a mi padre Hernando Erazo Guerrero, a
mis hermanos Hernando y David Erazo Arcos

RESUMEN

Generalmente la evaluación de la calidad del aire se ha llevado a cabo por encima de los 10 metros de altura, por lo que no se está teniendo en cuenta los efectos a la salud de un ser humano por la contaminación emitida directamente por los vehículos. En este estudio se evalúa la distribución espacial de contaminantes atmosféricos como partículas menores a $2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), carbono negro (BC) y óxidos de nitrógeno (NO_x) a una altura menor a los 2.30 m, cerca del arroyo vehicular en una arteria donde transitan vehículos pesados a diésel y ligeros a gasolina.

La campaña de muestreo se llevó a cabo del 25 al 28 marzo del 2015 en la avenida Delfín Madrigal estación del metro Universidad. Para obtener las concentraciones en tiempo real de $\text{PM}_{2.5}$ se utilizó un medidor portátil pDR usando tecnología Mie y para el BC un espectrómetro fotoacústico PAS. Para los óxidos de nitrógeno se usaron captadores pasivos Ogawa. Su cuantificación se determinó por cromatografía líquida de alta resolución. La evaluación de los parámetros meteorológicos se logró usando anemómetros sónicos junto con los sensores de temperatura y humedad relativa de los pDR.

El pDR y el PAS así como un anemómetro sónico se movilizaron mediante una plataforma que desplaza los equipos en forma controlada y medida en tiempo y espacio. Las mediciones realizadas desde el arroyo vehicular fueron: distancia mínima de 0.20 m y máxima de 2.00 m; alturas mínima de 1.00 y máxima de 2.30 m a nivel de la plataforma. Además, en una torre a 3.00 m de altura y 0.20 m de distancia del arroyo vehicular se ubicó otro pDR y un anemómetro sónico similar a los móviles, así como un par de captadores Ogawa, con el objeto de realizar las mediciones testigo. La evaluación de NO_x en un tramo del arroyo vehicular se realizó distribuyendo captadores a lo largo de la avenida a 1.00 y 1.50 m sobre la superficie.

Aplicando un filtro pasobajas, implementado en software, se logró separar las señales que contienen los niveles de concentraciones y variables de flujo registradas en tiempo real debidas únicamente a los vehículos. Esto se aplicó para los datos de $\text{PM}_{2.5}$, BC, dirección y velocidad del viento. De esta manera se pudo saber el comportamiento de la contaminación emitida por los vehículos, obtener el porcentaje de su contribución en la contaminación total y conocer el flujo de aire cerca del arroyo debido al tránsito vehicular.

Los datos de concentraciones medidos arrojaron diferencias en la altura. Esto puede ser debido a la estabilidad atmosférica cerca de la superficie o tipo de tráfico ligero o pesado, ya que este último tiende a elevar las plumas de emisión. En cuanto a la distribución de los contaminantes en la horizontal las mayores concentraciones permanecen cerca del arroyo vehicular. Se pudieron identificar patrones de distribución de las concentraciones de BC y $PM_{2.5}$ lo cual permite identificar zonas de mayor y menor exposición, finalidad del proyecto. La distribución de los captadores pasivos de NO_x muestran un efecto en las concentraciones por la presencia de un reductor de velocidad, encontrando las máximas a 1.5 metros con excepción del NO_2 y mínimas a 1.0 metro de altura antes de él.

CONTENIDO

Página

Índice de cuadros

Índice de figuras

Abreviaturas

1. Introducción	1
1.1 Objetivos y metas.....	4
2. Marco teórico	5
2.1 Escalas meteorológicas.....	5
2.2 Partículas 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$).....	5
2.2.1 Definición.....	5
2.2.2 Procedencia de las PM en vías vehiculares.....	6
2.2.3 Efectos de las $\text{PM}_{2.5}$	6
2.2.4 Condiciones a tener en cuenta en la medición de $\text{PM}_{2.5}$	7
2.2.5 Normas que rigen la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ en el ambiente.....	8
2.2.6 Equipos de medición de $\text{PM}_{2.5}$	9
2.3 Óxidos de nitrógeno (NO_x).....	13
2.3.1 Clasificación y formación de los NO_x	13
2.3.2 Efectos sobre la salud por NO_x	14
2.3.3 Normas que rigen la concentración de NO_2 en el ambiente.....	15
2.3.4 Equipos de medición de NO_x	15
2.3.5 Factores ambientales a tener en cuenta en la medición de NO_x	20
2.3.6 Técnica analítica de cuantificación de NO_x	20
2.3.7 Cuantificación de NO_x por captador Ogawa.....	21
3. Metodología	23
3.1 Selección del sitio de muestreo.....	23
3.2 Estandarización de la plataforma atmosférica cercana a la superficie (PACS).....	24
3.3 Determinación de PM, BC y parámetros meteorológicos.....	25
3.3.1 Calibración y validación del monitor personal de partículas (pDR-1500).....	25
3.3.2 Cuantificación de PM.....	28
3.3.3 Equipos de medición en la campaña de muestreo.....	29
3.3.4 Datos meteorológicos.....	31
3.3.5 Tratamiento de resultados.....	31
3.4 Determinación de óxidos de nitrógeno.....	32
3.4.1 Calibración material de vidrio.....	32
3.4.2 Preparación de la curva de calibración para la cuantificación de NO_x ...	33
3.4.3 Evaluación de los parámetros de calidad.....	34
3.4.4 Preparación de muestras.....	35
4. Resultados y discusión	37
4.1 Rosa de vientos.....	37
4.2 Obtención de señales y diagramas.....	39
4.3 Resultados de los captadores Ogawa para NO_x	52
5. Conclusiones	54
6. Recomendaciones	56
7. Bibliografía	57

Anexos

Índice de cuadros

	Página
Cuadro 1.1 Algunos estudios relacionados a la exposición de PM en tiempo real.....	2-3
Cuadro 1.2 Algunos estudios relacionados a la exposición de NO ₂	3
Cuadro 2.1 Escalas meteorológicas.....	5
Cuadro 2.2 Efectos por exposición a diferentes concentraciones de PM _{2.5}	7
Cuadro 2.3 Parámetros que modifican las concentraciones de PM.....	8
Cuadro 2.4 Concentraciones de PM _{2.5} máximas permisibles en el ambiente.....	8
Cuadro 2.5 Características del pDR- utilizado.....	12
Cuadro 2.6 Síntomas causados por exposición a dióxido de nitrógeno.....	14
Cuadro 2.7 Concentraciones de NO ₂ máximas permisibles en el ambiente.....	15
Cuadro 3.1 Velocidades alcanzadas por el PACS.....	24
Cuadro 3.2 Fluctuación de flujo al ajustar la potencia de la bomba del pDR.....	25
Cuadro3.3 Coeficientes de variación en la calibración de parámetros meteorológicos del pDR.....	26
Cuadro3.4 Coeficientes de variación de las lecturas de concentración del pDR, operando a la sombra, a la intemperie y en un sitio cerrado.....	27
Cuadro 3.5 Volúmenes reales del material usado en los laboratorios.....	33
Cuadro 3.6 Desviación estándar del método en los laboratorios.....	33
Cuadro 3.7 Parámetros de calidad para CLAR.....	34
Cuadro 4.1 Resultados de los filtros para NO ₂ según protocolo Ogawa.....	52-53

Índice de figuras

	Página
Fig. 2.1 Muestreador de bajo volumen para PM.....	9
Fig. 2.2 Equipo Airpointer, muestreador automático para partículas y gases.....	10
Fig. 2.3 Equipo pDR, monitor personal de partículas.....	11
Fig. 2.4 Diagrama de la técnica de quimioluminiscencia para NOx en monitores automáticos.....	16
Fig. 2.5 Captador Ogawa y filtros comerciales.....	17
Fig. 2.6 Reacción de los óxidos de nitrógeno con las soluciones absorbentes.....	18
Fig. 2.7 Ensamble del captador Ogawa.....	18
Fig. 2.8 Almacenamiento y ubicación de los captadores.....	18
Fig. 2.9 Extracción y cuantificación del analito absorbido por el captador.....	19
Fig. 3.1 Sitio de muestreo.....	23
Fig. 3.2 Equipo PACS. Trayectoria alcanzada.....	24
Fig. 3.3 Distancias y altura alcanzadas por el PACS.....	28
Fig. 3.4 Cámara de aire inerte.....	29
Fig. 3.5 Anemómetro sónico.....	30
Fig. 3.6 Espectrómetro fotoacústico PAX.....	30
Fig. 3.7 Ubicación de equipos en la campaña de muestreo.....	32
Fig. 3.8 Sitios de ubicación de los captadores pasivos.....	36
Fig. 4.1 Rosas de vientos 25-28 de marzo 2015.....	37-38
Fig. 4.2 Separación de señales de área y local.	40
Fig. 4.3 Porcentaje de contribución de contaminación local por PM _{2.5}	40
Fig. 4.4 Señal total de la distribución espacial de PM _{2.5} miércoles 25_03_15.....	42
Fig. 4.5 Señal local de la distribución espacial PM _{2.5} miércoles 25_03_15.....	43
Fig. 4.6 Señal total de la distribución espacial de PM _{2.5} jueves 26_03_15.....	44
Fig. 4.7 Señal local de la distribución espacial de PM _{2.5} jueves 26_03_15.....	45
Fig. 4.8 Señal total de la distribución espacial de PM _{2.5} viernes 27_03_15.....	46
Fig. 4.9 Señal local de la distribución espacial de PM _{2.5} viernes 27_03_15.....	47
Fig. 4.10 Señal total de la distribución espacial de PM _{2.5} sábado 28_03_15.....	48
Fig. 4.11 Señal local de la distribución espacial de PM _{2.5} sábado 28_03_15.....	49
Fig. 4.12 Perfiles de temperatura.....	50
Fig. 4.13 Líneas de corriente generadas por las estelas vehiculares.....	51
Fig. 4.14 Ubicación de los captadores pasivos Ogawa en el sitio de muestreo.....	53

Abreviaturas

PM_{2.5}	Partículas 2.5 micras
BC	Carbono Negro
NO_x	Óxidos de Nitrógeno
pDR	Personal Data Ram
PAS	Espectrómetro Fotoacústico
OMS	Organización Mundial de la Salud
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
INEGI	Instituto Nacional Estadística y Geografía
EPA	Environmental Protection Agency
NOM	Norma Oficial Mexicana
Low-vol	Low Volumen
LD	Límite de Detección
LQ	Límite de Cuantificación
CV	Coeficiente de Variación
CU	Ciudad Universitaria
PACS	Plataforma Atmosférica Cercana a la Superficie
CLAR	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
PAX	Espectrómetro Fotoacústico
RUOA	Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos
Matlab	Matrix Laboratory
TEA	Trietanolamina
PTIO	2-fenil-1-4,4,5,6-tetrametilimidazol-1-oxil-3-oxido
LD_T	Límite de Detección teórico
LD_E	Límite de Detección experimental
LQ_T	Límite de Cuantificación teórico
LQ_E	Límite de Cuantificación experimental

1. INTRODUCCIÓN

Según la organización mundial de la salud (OMS), en el mundo 7 millones de personas murieron por exposición a la contaminación atmosférica en el 2012, por lo que se convirtió en el riesgo ambiental más importante para la salud [OMS, 2014]. Diferentes estudios han concluido que enfermedades respiratorias y cardíacas pueden ser atribuidas a la mala calidad del aire. Quienes padecen con mayor intensidad enfermedades como alergias, rinitis, sinusitis, asma, cáncer de pulmón, y/o enfermedades cardíacas, entre otras, son los niños y adultos mayores [Alois and Wagner, 2001; Preutthipan et al., 2004].

Dos de los contaminantes primarios a los que se les asocian dichas enfermedades son: partículas (PM) y óxidos de nitrógeno (NOx). Según el inventario de emisiones de contaminantes y de efecto invernadero del 2012 en la zona metropolitana del Valle de México (ZMVM) estos son generados por transporte en un 31.15 y 87.70 % respectivamente. Cabe recordar que en el 2012 la OMS concluyó que el humo del diésel causa cáncer y que el de la gasolina se mantiene como probable carcinógeno [OMS, 2012]. El consumo de combustibles pétreos para gasolina y diésel son, 21 y 5 millones de litros diarios respectivamente para ese año en la ZMVM.

Generalmente la evaluación de la calidad del aire se lleva a cabo por encima de los 10 metros de altura. Entonces no se está teniendo en cuenta los efectos al ser humano por las emisiones directas de los vehículos. Los efectos inmediatos de estos contaminantes pueden estar siendo menospreciados ya que las emisiones se diluyen al ser medidos por una estación de monitoreo ambiental convencional. En este estudio se evalúa la distribución espacial de contaminantes atmosféricos como partículas 2.5µm, carbono negro y óxidos de nitrógeno por debajo de la altura que normalmente han sido estudiados sus efectos, y podemos encontrar el nivel de concentraciones de estos contaminantes que están en contacto directo con el individuo.

El sitio del estudio para este trabajo se encuentra en la avenida Delfín Madrigal estación del metro Universidad en donde se evaluó la calidad del aire por emisiones directas vehiculares, una de las principales fuentes antropogénicas a nivel microescalar. Según el INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía) en la Ciudad de México se encuentra el 21% de la totalidad de los autos del país, es decir hay 5 millones de autos en

1.485 km² y las emisiones de esta fuente móvil afectan de forma significativa la calidad del aire [INEGI, 2014]. Por lo anterior se han desarrollado metodologías específicas para determinar las concentraciones en el ambiente de contaminantes primarios, algunos ejemplos se muestran en las tablas 1.1 y 1.2.

Teniendo en cuenta que probablemente el impacto de las emisiones pueden aumentar dependiendo de diferentes parámetros, como por ejemplo: modelo y tecnología vehicular, presencia de reductores de velocidad y semáforos, también influye la altura del peatón y distancia a la fuente y por su puesto condiciones meteorológicas del sitio se propuso en este estudio el uso de métodos pasivos y monitores personales. Estos permiten un análisis detallado en cuanto a distribución espacial y temporal de las concentraciones de contaminantes atmosféricos cercanos a la superficie, montándolos sobre una plataforma móvil diseñada especialmente.

Algunos estudios respecto a exposición personal de partículas y NOx se resumen en los cuadros 1.1 y 1.2. Cabe destacar que en México no hay reportes de la distribución espacial de contaminantes atmosféricos cercanos a un arroyo vehicular a alturas y tiempos propuestos en este trabajo.

Cuadro 1.1 Algunos estudios relacionados a la exposición de partículas

Autor/ país-Ciudad	Sitio monitoreado	Equipo/tiempo de medición y flujo	[µg.m⁻³] PM_{2.5}
Cortez et al., 2004 Ciudad Juárez –México	Avenidas	Mini vols 24 horas, 5 L/ min,	Verano: Max: 29.6,Min:9.6
Xuan et al., 2010 Beijing-China	Intramuros Sitios de trabajo y escuelas	PEM PM _{2.5} 24 horas, 2 L/min	Otoño: Max: 372.8,Min:28.5
Mohammadyan et al., 2004 Reino unido	Intra y extramuros	PEM PM _{2.5} 48 horas, 2 L/ min	Verano: Max:66.8,Min:13.3 Invierno: Max:56.6,Min:23.1
Xianlei et al., 2009 Beijing-China	Intra y extramuros	PEM PM _{2.5} 24 horas 10 L/ min	Verano: Ambiente:Max:169.0,Min:45.6 Personal:Max:470.0,Min:75.0
Durant et al., 2014 Europa: Países bajos, Estocolmo, Múnich	Calle de alto tráfico >10000 vehículos/día	Impactador Harvard PM _{2.5} 42 horas, 10 L/min	Primavera: P.bajos:19.3±1.5 Primavera-Verano: Múnich:14.7±1.3 Invierno: Estocolmo:9.2±1.4
Adams et al., 2001 Londres	Sistemas de transporte	HFPS 27 min, 16 L/ min	Verano: Bicicleta: 34.5, Bus: 39.0 Carro: 37.7, Metro: 247.2 Invierno Bicicleta: 23.5, Bus: 38.9 Carro: 33.7, Metro:157.3
Gómez et al., 2004 México- D.F	Sistemas de transporte	Cabezal para PM _{2.5} 180 min, 16.7 L/ min	Primavera: Minibús: 68.0, Bus: 71.0 Metro: 61.0, Aire libre: 322 .0
Riediker et al., 2003 Raleigh-Usa	Borde de la calle	PEM 9 h (3 p.m a 12 m), 4 L/min	Otoño: Promedio: 29.9 Min: 8.9, Max: 62.3
Gulliver and Briggs, 2003 Northampton- Reino Unido	Extra e intramuros tramo de una calle principal horas pico	Muestreador Osiris, para rutas. TEOM para sitio fijo. 8-9 a.m; 3-4 p.m	Invierno: Caminando: 15.1, En Carro:15.5, Sitio fijo a 10 m de la calle: 26.6
Chan et al. , 2000	Borde de la calle	Mini vols PM10	Invierno: Min: 25.5, Max: 337.5

Hong Kong- China		24 horas, 5L/min	
Wöhnschimmel et al., 2008 Ciudad de México –México	Interior de vehículos de transporte Recorrido de 20 Km. Av insurgentes	Bombas con impactador de tamaño selectivo. 7:30 a.m – 9:00 a.m 4 L/min	Primavera: Minibús: Media:155 Min:26, Max: 351 Bus: Media:146 Min:36,Max: 330 Metro-bus: Media:112 Min:26, Max: 238

HFPS: muestreador personal de alto flujo.
PEM: muestreador ambiental personal, nefelometría.

Cuadro 1.2 Algunos estudios relacionados a la exposición de dióxido de nitrógeno

Autor/ País-Ciudad	Sitio monitoreado	Equipo/tiempo medición	[ppb] NO ₂
MacNaughton et al., 2014 Boston-Massachusetts	Tráfico vehicular en carriles de bicicletas	CAPS Medición directa a 450 nm.	Verano: 375.0
Durant et al., 2014 Europa: Países bajos, Estocolmo, Múnich	Calle de alto tráfico >10000 vehículos/día	Captador Pasivo Ogawa 14 días	Primavera: P.bajos:44.6±7.08, Múnich:37.8±11.6 Invierno: Estocolmo:21.9±4.8
Leong et al., 2000 Bangkok-Tailandia	Zona de alto tráfico	Quimio-luminiscencia 1 hora	Verano 30.2
Ta et al., 2003 Valle Lanzhou-China	Intramuros (hospital)	Quimio-luminiscencia Promedio de 2 años	Invierno: 45.1, Primavera: 26.6 Verano: 21.3, Otoño: 33.0
Riediker et al., 2003 Raleigh-Usa	Borde de la calle	Captador Pasivo Ogawa 9 h (3 p.m-12m)	Otoño: Promedio: 50.0, Min: 13.0, Max: 212.1

Con respecto al cuadro 1.1, una de las ventajas de este trabajo son los tiempos de medición, los cuales se realizaron en escalas por segundo y en distancia cada 0.5 metros. Esto permite atribuir los eventos particulares de máximas y mínimas concentraciones de PM al flujo vehicular y características de los vehículos, junto con otros parámetros que influyen en las concentraciones de contaminantes atmosféricos cercanos a un arroyo vehicular. Es decir, con nuestra metodología podemos observar el desenvolvimiento de la distribución de contaminantes cerca del arroyo vehicular específico durante el día, mientras que estudios anteriores muestran la concentración promedio captada en un sitio fijo con periodo determinado. De otra parte, la evaluación de óxidos de nitrógeno se realizó obteniendo el promedio de 8 horas aproximadamente pero evaluando su distribución en la altura, parámetro que no se tiene en cuenta en estudios previos como lo muestra el cuadro 1.2.

Cabe aclarar que la medición de estos contaminantes al estar presentes en una matriz tan variable como es el aire, están influenciados por fenómenos meteorológicos como: humedad relativa, temperatura, presión, precipitación, velocidad y dirección del viento. Esto a su vez afecta la variabilidad de la concentración de los contaminantes en el ambiente según el día del año (presentando concentraciones máximas o mínimas según la estación climática) y presentando picos característicos según el contaminante a lo largo del día. [Ouyang et al., 2014].

1.1 OBJETIVOS Y METAS

OBJETIVO GENERAL

Obtener el perfil vertical y horizontal de partículas ($PM_{2.5}$), carbono negro (BC) y óxidos de nitrógeno (NO_x) cerca de una acera urbana.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Determinar la distribución espacial temporal de $PM_{2.5}$ y BC en una acera de la Ciudad de México con escalas temporales de 6 horas aproximadamente y espaciales de 0.5 metros.
- ✓ Determinar la distribución vertical de NO_x en una acera de la Ciudad de México a escalas de 8 horas.

METAS

- ✓ Validar la plataforma atmosférica cercana a la superficie (PACS) en campo.
- ✓ Calibrar el monitor personal de partículas.
- ✓ Cuantificar $PM_{2.5}$ y utilizando un monitor personal de partículas
- ✓ Obtener el coeficiente de absorción utilizando un espectrómetro fotoacústico.
- ✓ Obtener la dirección y velocidad del viento en el sitio muestreado.
- ✓ Validar la metodología analítica de curva de calibración como metodología de cuantificación de los óxidos de nitrógeno.
- ✓ Cuantificar los óxidos de nitrógeno en la zona de estudio analizando los colectores pasivos mediante cromatografía líquida de alta resolución (CLAR).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ESCALAS METEOROLÓGICAS

En el cuadro 2.1 se presenta la clasificación de escalas meteorológicas de estudios relacionados con la meteorología de la atmósfera y la capa límite planetaria en particular [Jorba, 2005].

Cuadro 2.1 Escalas meteorológicas

Escala atmosférica	Escala espacial	Escala de duración	Fenómeno atmosférico
Macro α	10000 Km	1 mes	Circulación general, largas ondas
Macro β	2000 Km	1 semana	Ciclones sinópticos
Macro γ	200 Km	1 día	Frentes, huracanes
Meso β	20 Km	1 h	Jets de bajo nivel, tormentas, vientos, olas, brisas del mar, circulaciones urbanas
Meso γ	2 Km		Tormentas, turbulencia en cielos despejados
Meso δ	200 m	30 min	Cumulus, saltos catabáticos
Micro β	20 m	1 min	Plumas, remolinos, estelas
Micro γ	2 m	1 s	Turbulencia, ondas de sonido.
Micro δ			

En el cuadro 2.1 se presenta la clasificación de las escalas meteorológicas, cada una con su escala temporal y espacial con los fenómenos atmosféricos característicos. Nuestra área de interés estuvo concentrada en la parte sombreada. Las escalas en que se desarrolla este trabajo son de 2 metros y 1 segundo aproximadamente. Para una interpretación primaria estos valores son integrados a escalas de 6 a 8 horas.

2.2 PARTÍCULAS 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$)

2.2.1 Definición

Las partículas son material sólido o líquido suspendido en la atmósfera. Uno de los grupos clasificados según el tamaño son las $\text{PM}_{2.5}$, que es el fracción fina, constituida por partículas con diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 micrómetros. Su origen antropogénico principal son las emisiones de vehículos a diésel [OMS, 2008].

2.2.2 Procedencia de las PM en vías vehiculares

Una de las fuentes más importantes de aglomerados de partículas son las vías vehiculares como carreteras y calles, dado que son depósitos de diferentes materiales provenientes de la erosión del suelo, hollín, desgaste de llantas y frenos, combustión incompleta etc. Estas partículas son transferidas a la atmósfera principalmente por acción del viento y la re-suspensión. Igualmente, se presenta un aporte significativo de partículas de origen natural: polen, componentes del suelo, residuos de pieles entre otros [Gómez, 2010].

2.2.3 Efectos de las PM_{2.5}

Este contaminante en el ambiente ocasiona diferentes efectos, desde reducir la visibilidad en la atmósfera afectando el balance energético de la tierra por absorción y dispersión de la radiación solar, como en la formación de nubes, desestabilizando el ciclo hidrológico y la circulación atmosférica. También reacciona o se adhiere a otros contaminantes e influye en la distribución de los gases de efecto invernadero [Yan et al., 2014]. Pero a nivel micro escalar, su mayor efecto es en la salud.

Efectos en la salud

La exposición a PM en ambientes extramuros supone uno de los principales riesgos para la salud humana en el ámbito de la contaminación atmosférica. Una vez que se produce éste, es dispersado, transportado y finalmente depositado en estado seco causando gran impacto en la salud humana.

Una persona adulta de peso y estatura promedio en estado de reposo respira aproximadamente $5-8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de aire, y en actividad $16-18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ [Birkhäuser, 1987]. Las partículas más grandes quedan atrapadas en las vías respiratorias altas como son la nariz y la boca. Las partículas como las PM₁₀ se introducen más allá de la laringe alcanzando la región traqueo bronquial. Las partículas con un diámetro menor a este, como las de $2.5 \mu\text{m}$ son capaces de acceder hasta la región de intercambio de gases, en los alveolos pulmonares. Esto puede ocasionar obstrucción, aumento en la frecuencia de cáncer pulmonar, muertes prematuras, síntomas respiratorios severos, irritación de ojos y nariz, exacerbación del asma y agravamiento en caso de enfermedades cardiovasculares. Así mismo, su acumulación en los pulmones puede originar enfermedades como la silicosis y

la asbestosis, dependiendo de su tamaño y composición química del mismo [Alois and Wagner, 2001].

La población más vulnerable a este contaminante es:

- ✓ Las personas que presentan sensibilidad a las partículas. Por ejemplo, predisposición genética, edad avanzada, deportistas al aire libre, ciertas afecciones respiratorias o cardiovasculares, factores ambientales y socioeconómicos.
- ✓ Los niños: por su estatura están expuestos a mayores concentraciones del contaminante. La exposición a altas concentraciones de PM puede causar daño en los órganos internos desarrollando enfermedades crónicas a temprana edad, además sus mecanismos de defensa aún están en etapa de desarrollo.

Dependiendo de la concentración a la cual puede estar expuesto, los efectos en la salud varían como lo muestra el cuadro 2.2:

Cuadro 2.2 Efectos causados por exposición a diferentes concentraciones de PM_{2.5}

Concentración ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Efecto observado
200	Disminución de la capacidad respiratoria.
250	Aumento de enfermedades respiratorias en adultos mayores y niños.
400	Afección a toda la población.
500	Aumento de mortalidad en adulto mayor y enfermos.

Fuente: efectos sobre la salud según la organización panamericana [OMS, 2004].

Exposición personal: Puede ser definida como la coexistencia de un individuo y un contaminante en el mismo microambiente. Relacionandose de forma directa con algún contaminante puntual para el individuo y para el momento y la duración de la exposición. Los niveles de contaminación del aire muestran variación temporal y espacial sustancial [Ott et al., 1992].

2.2.4 Condiciones a tener en cuenta en la medición de PM_{2.5}

Las propiedades de las partículas son temporales y variables. Dependen de la concentración de las emisiones de los gases y de condiciones meteorológicas como humedad relativa, temperatura, presión, velocidad y dirección del viento y precipitación.

Otras condiciones que influyen en las propiedades del PM son las condiciones geográficas: topografía, estado de la carretera, entre otras, afectando además su dispersión y transporte. Por ejemplo, si se tiene una gran velocidad de viento y mayor altura de mezcla, entonces el transporte y la dispersión son mayores y la concentración del contaminante es menor. El cuadro 2.3 [Wark and Warner, 2000], muestra algunos efectos que causan los parámetros meteorológicos a los contaminantes.

Cuadro 2.3 Parámetros que modifican las concentraciones de PM

Parámetro	Efecto
Velocidad del viento	Dilución y dispersión.
Dirección del viento	Geometría de la pluma.
Clase de estabilidad atmosférica	Longitud de la pluma, gradiente adiabático seco o húmedo.
Espesor de la capa de inversión	Determina el límite de desarrollo vertical de la pluma.
Humedad	Formación de niebla por emisión de vapores. Formación de microgotas tóxicas.
Temperatura	Posibilidad de formación de hielo o niebla por emisiones húmedas.
Precipitación	Deposición húmeda del contaminante cerca de la fuente.

2.2.5 Normas que rigen la concentración de PM_{2.5} en el ambiente

Dados los diferentes efectos, que ocasiona el PM de acuerdo con su composición, tamaño, distribución y su comportamiento en la atmósfera, éste ha sido objeto de estudio a nivel global, llevando a la definición de normas de calidad y protección. Una lista de ellas se presenta en el cuadro 2.4. Algunas entidades han establecido estos límites máximos de permisibilidad en el ambiente, mas no en el sitio de exposición directa. Nos dan una idea de cómo está el nivel de contaminación en la zona de interés, pero no son comparables con los niveles realmente inhalados a la altura de una persona en la cercanía de la fuentes de emisión. Este es el objetivo de este trabajo.

Cuadro 2.4 Concentraciones de PM_{2.5} máximas permisibles en el ambiente

	Promedio 24 h	Promedio anual	
	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
PM _{2.5}	45	12	NOM 025 SSA1 2014
	25	10	OMS
	65	15	EPA

2.2.6 Equipos de medición de PM_{2.5}

A continuación se describen algunos equipos utilizados para la cuantificación de partículas utilizados en este trabajo:

Muestreador de bajo volumen:

El método de referencia para la determinación de partículas 2.5 μm en aire según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) [INECC, 2014], se realiza por medio de un muestreador de aire de bajo volumen (low-vol, generalmente con un flujo de 4-5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). Cuenta con un cabezal específico para separar partículas finas de este diámetro aerodinámico. El muestreador succiona un volumen determinado de aire a través de un filtro usualmente de teflón de 47 mm al interior de una caseta de protección, durante un período de muestreo de 24 ± 1 horas. La concentración de partículas se realiza mediante gravimetría. Este proceso de medición es no destructivo y la muestra puede someterse a análisis físicos y químicos posteriores, el muestreador se presenta en la figura 2.1.



Fig. 2.1 Muestreador de bajo volumen para PM

- ✓ Ventajas: moderado costo, fácil de manejar, recolecta muestra para su posterior análisis.
- ✓ Desventajas: sólo proporciona datos de concentración promedio en 24 horas. No ofrece máximos y mínimos ni permite la cuantificación horaria de las concentraciones.

Adicionalmente, la EPA reconoce métodos continuos para la cuantificación de partículas, conocidos como métodos equivalentes, los cuales deben cumplir con protocolos establecidos de comparabilidad con un método de referencia, los más usados son: monitor de atenuación de radiación beta (BAM) y el monitor de microbalanza oscilante (TEOM) [INECC, 2014]. A continuación se describirán otros equipos utilizados en la medición de partículas.

Air-pointer

Es utilizado como monitor automático, el proceso de medida es llevado a cabo sin la intervención del analista. Este equipo cuantifica partículas y gases. El método que utiliza para la cuantificación de partículas es por nefelometría, capta la muestra por un cabezal específico según el tamaño de partículas a determinar. También determina gases como: CO, SO₂, O₃, NO_x. La muestra de aire pasa por una serie de filtros los cuales únicamente dejan pasar el gas de interés y se lleva a cabo la reacción característica de cada uno en su respectiva cámara, ver figura 2.2. Además de esto cuenta con un mástil meteorológico que proporciona datos como: temperatura, humedad relativa, presión, velocidad del viento, entre otras [Airpointer, 2008]

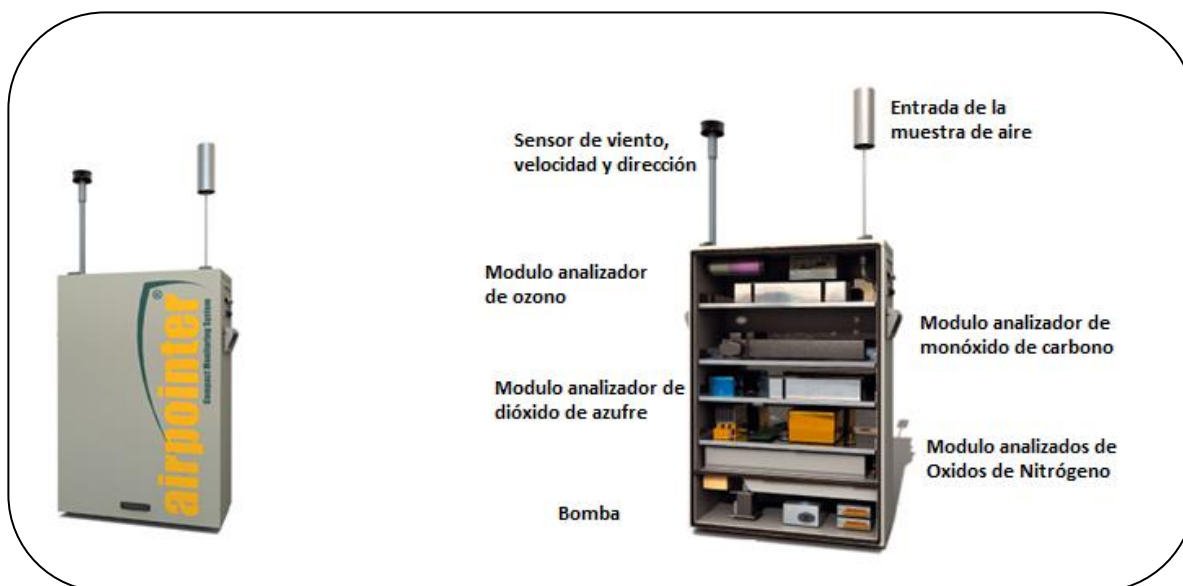


Fig. 2.2 Equipo Airpointer, muestreador automático para partículas y gases

- ✓ Ventajas: proporciona valores en tiempo real, concentraciones máximas y mínimas, realiza análisis de diferentes contaminantes al mismo tiempo, provee de datos en forma electrónica.
- ✓ Desventajas: costo de adquisición elevado en cuanto al de referencia, requiere personal especializado para su manejo, constante mantenimiento y calibración.

Ya que el equipo utilizado para la medición de PM en este estudio es a través de un monitor personal de partículas, el Air Pointer se utilizó para su calibración. A continuación se describe este monitor personal.

pDR-1500

El monitor personal de partículas o pDR (Personal Data Ram) utilizado en este estudio, es un pDR-1500 Thermo Fisher Scientific. Sus especificaciones se resumen en el cuadro 2.5. Es un monitor personal de partículas que cuenta con un método óptico para su cuantificación. Proporciona además de la concentración en tiempo real de las partículas, humedad relativa, temperatura, presión barométrica y flujo. Además recolecta la muestra en un filtro, el cual puede someterse a estudios químicos posteriormente [M. pDR-1500, 2011], ver figura 2.3.



Fig. 2.3 Equipo pDR, monitor personal de partículas

El método óptico utilizado en este analizador es la nefelometría Mie, que detecta la energía dispersada o reflejada que no se encuentra en el camino directo del haz de luz láser a un detector. Esta técnica es utilizada para medir partículas de este tamaño.

El tipo de filtro que se utilizó fue un filtro de fibra de vidrio resistente a altos flujos de muestreo [Cass, 1998].

Cuadro 2.5 Características del pDR- utilizado

Parámetro	Rango
Rango de concentración	0.001 – 400 mg m ⁻³
Resolución	0.1µg.m ⁻³
Precisión	±2%para un promedio de tiempo de 1 segundo
Tamaño de partícula	2.5µm, 10µm, totales
Flujo	1-3.5 L.min ⁻¹
Lectura de concentración en tiempo real	1 segundo
Material del filtro	Fibra de vidrio
Parámetros meteorológicos	Temperatura (°C), presión (mmHg), Humedad relativa (%)
Peso del equipo	1.2 Kg Baterías 4-AA y/o cargador de electricidad

- ✓ Ventajas: proporciona valores en tiempo real, se obtiene valores de concentraciones máximas y mínimas, no requiere personal capacitado es de fácil manejo, es de fácil transporte por su cómodo peso al ser portátil, recolecta muestra para su posterior análisis y su costo es moderado.
- ✓ Desventajas: tomar precauciones para operar a la intemperie como calentamiento del equipo por incidencia directa de la luz solar, para la verificación de la concentración requiere un aerosol estándar, sólo permite muestras puntuales.

Espectroscopia fotoacústica

Como anteriormente se mencionó, uno de los componentes de las PM es el hollín, que a su vez es conformado por partículas de carbono negro (BC). Éste es producto de la combustión incompleta de motores diésel. Al estar muestreando un sitio en el que la fuente de contaminación es un arroyo vehicular, se espera tener en la composición de las partículas un porcentaje significativo de carbono negro. Para su detección se empleó un espectrómetro fotoacústico (PAS) que es suficientemente sensible para detectar pequeñas absorciones de energía. La técnica se basa en el efecto de absorción de la luz: cuando la muestra se encuentra en una celda con un gas inerte es irradiada con un haz de longitud de onda absorbente por la muestra de forma intermitente, produciendo una fluctuación regular de la presión del gas en la cámara. Si la intermitencia corresponde al intervalo de la frecuencia acústica, los pulsos de presión pueden ser detectados por un

micrófono sensible. El efecto fotoacústico se observa cuando la radiación es absorbida por la muestra. La potencia del sonido que se obtiene está relacionada con el grado de absorción.

2.3 ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)

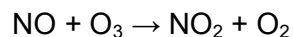
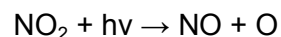
Los NO_x son de gran interés en la contaminación ambiental, porque juegan un papel importante en la formación de smog fotoquímico. En combinación con hidrocarburos reactivos y luz solar generan ozono troposférico. A una escala micro ð este contaminante forma sales que pueden ser transportadas en las PM respirables teniendo efectos nocivos en la salud [Esteve y Delgado, 1999]. La exposición a NO_x puede causar desde irritación del sistema respiratorio y ocular, hasta el desarrollo de enfermedades respiratorias crónicas.

2.3.1 Clasificación y formación de los NO_x

El NO_x es el conjunto de dióxido de nitrógeno (NO₂) y monóxido de nitrógeno (NO). Estos componentes están fuertemente unidos a través de equilibrio fotolítico y químico como se muestra a continuación [Esteve y Delgado, 1999].

Equilibrio fotolítico:

Los NO_x interactúan con la luz solar dando lugar a la siguiente serie de reacciones:



Equilibrio químico:

Reacción producida por temperatura elevada como combustión $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$

Oxidación rápida del NO en el ambiente: $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$

Aunque más del 88% de los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera son de origen natural (erupciones volcánicas y descomposición de nitratos del suelo) el resto (de origen antropogénico) son provenientes principalmente de procesos de combustión. La emisión inmediata está formada entre el 90-95% por NO, que posteriormente se oxida rápidamente a NO₂ por presencia de oxígeno en el ambiente [Warneck, 1988]. Debido a

su alta solubilidad en agua, el NO₂ produce ácido nítrico y nitroso, por lo que en presencia de una alta humedad en el ambiente puede atacar a metales y posteriormente unirse a las partículas [Babor and Ibarz, 1974].

2.3.2 Efectos sobre la salud por dióxido de nitrógeno

Como anteriormente se dijo de los NO_x, el NO₂ es la especie que se considera como contaminante primario. Por tal razón la mayoría de los estudios de efectos sobre la salud humana recaen en exposiciones a diferentes concentraciones de dicho contaminante.

Al igual que muchos contaminantes atmosféricos, la inhalación de altas concentraciones de estas especies por largos períodos de tiempo produce principalmente problemas respiratorios según la OMS, entre estos tenemos: infección en vías respiratorias, patología similar a enfisemas pulmonares, asma, dolor en el pecho, entre otros. El efecto sobre la salud por la exposición a este contaminante es diferente según los antecedentes de salud de cada persona: personas sanas toleran una mayor concentración de dióxido de nitrógeno que aquellas que hayan presentado problemas respiratorios, tolerando una concentración de 1 ppm de NO₂ las personas sanas frente a un rango de 0.05-0.3 ppm según la etapa de su enfermedad [Alois and Wagner, 2001].

En el cuadro 2.6 se presenta los posibles síntomas a diferentes concentraciones de NO₂ por exposición prolongada (varias semanas, incluso meses) [Alois and Wagner, 2001; OMS, 2004]:

Cuadro 2.6 Síntomas causados por exposición a dióxido de nitrógeno

Concentración [ppm]	Síntoma
0.06-0.1	Impacto en el sistema respiratorio. Exposiciones a largo plazo promueven enfermedades
0.112	Umbral de dolor
1.5-5.0	Dificultad para respirar
25-100	Asma aguda
150-175	Muerte. Por exposición de tres horas consecutivas y si la concentración es representativa de por lo menos 100Km ²

2.3.3 Normas que rigen la concentración de dióxido de nitrógeno en el ambiente

Debido a los efectos que causa este contaminante primario tanto de salud como ambiental, en el cuadro 2.7 se muestra los límites de exposición a dióxido de nitrógeno establecidos por algunas organizaciones que evalúan la calidad del aire. Reiterando que estos valores sólo dan una idea a los niveles que se obtienen en este estudio debido a la diferencia de toma de muestra según la escala meteorológica en estudio.

Cuadro 2.7 Concentraciones de dióxido de nitrógeno máximas permisibles en el ambiente

	Promedio 1 h	Promedio anual	
	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	
NO ₂	395	-----	NOM023 SSA1 1993
	200	40	OMS
	339	56	EPA

2.3.4 Equipos de medición de NOx

El método de referencia para la cuantificación de NOx según la norma ISO 7996:1985 es por el método de quimioluminiscencia; sin embargo para la cuantificación de todo analito, se busca que la metodología sea económica, sencilla, eficiente, robusta y representativa, para ello se estudian diferentes técnicas que estén al alcance y satisfagan las necesidades según el fin. Así que al caracterizar una atmosfera urbana a diferentes alturas, la metodología para la determinación de NOx más adecuada es la utilización de captadores pasivos. A continuación se describen las técnicas utilizadas en la determinación de óxidos de nitrógeno:

Técnica de quimioluminiscencia:

La técnica se lleva a cabo en un tubo fotomultiplicador con filtros ópticos especiales para que sólo dejen pasar longitudes de onda mayores a 600 nm, por radiaciones provocadas por ozonólisis. En la celda se produce una reacción con ozono es fase gaseosa, en la que es excitada la molécula de NO₂ y en su relajamiento puede tomar dos rutas:

- ✓ Chocar con otras moléculas.
- ✓ Quimioluminiscencia, en la que la intensidad de luz emitida es proporcional a la concentración de la especie limitante, sea O₃ o NOx.

Las bandas características obtenidas en el espectro son a 600 y 1200 nm, esta técnica cuenta con límites de detección en ppt, y tiene una respuesta lineal hasta de 1000 ppm. En el siguiente diagrama (figura 2.4) se explica el proceso de la técnica [Ciemat, 2002]: la muestra entra al sistema y en el primer filtro quedan atrapadas cualquier otra especie diferente a óxidos de nitrógeno, posteriormente pasa por un convertidor, donde es calentada a 400°C aproximadamente y una vez obtenidas las especies de interés los analitos llegan a la cámara de reacción donde finalmente se obtiene la señal eléctrica.

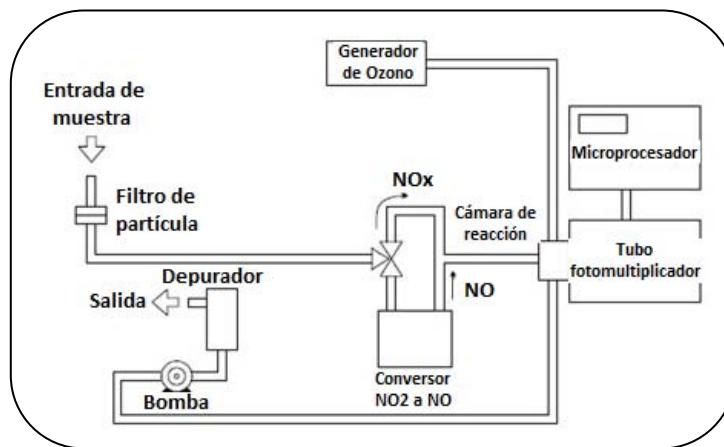


Fig. 2.4 Diagrama de la técnica de quimioluminiscencia para NOx en monitores automáticos

- ✓ *Ventajas:* precisa, confiable, sensible, no requiere de transporte de muestra lo que evita posible contaminación, proporciona datos de concentraciones en tiempo real, esta técnica provee de valores máximos y mínimos horarios.
- ✓ *Desventajas:* costoso tanto de inversión como de mantenimiento, requiere de personal calificado, difícil de transportar por su gran peso, requiere de alimentación eléctrica.

Captador Pasivo Ogawa

Un captador pasivo o difusor pasivo es un dispositivo que capta a velocidad controlada una muestra del aire y lo difunde por su área superficial activa reteniéndolo para ser analizado posteriormente. Este dispositivo adsorbe y/o absorbe un analito específico del aire según el químico del que este impregnado el filtro, se expone durante un tiempo predeterminado y posteriormente se desorbe el analito para ser cuantificado en el laboratorio.

Estos captadores se rigen por la *ley de Fick*, en la que las moléculas de un gas se difunden en todas direcciones con igual probabilidad y la suma de todos los movimientos resulta un transporte neto en la dirección de la concentración decreciente, puesto que el número de moléculas que se mueve desde un punto en una determinada dirección es directamente proporcional a la concentración en dicho punto [Galán et al., 2001].

El captador pasivo utilizado en este estudio es el captador Ogawa, consiste en un tubo cilíndrico de 3 cm aproximadamente de longitud con dos caras, en las que se pueden colocar dos filtros diferentes. En este estudio se utilizó un filtro captador de NO_2 y otro de NO_x la diferencia es el químico adsorbente con el cual vienen impregnados los filtros; el impregnado con trietanolamina (TEA) retiene NO_2 , y por el otro lado el filtro está impregnado de 2-fenil-1-4,4,5,6-tetrametilimidazol-1-oxil-3-oxido (PTIO) para la adsorción de NO_x .

En la figura 2.5 se muestra el ensamble del captador, y los pasos a seguir según el protocolo para llevar a cabo el muestreo [Ogawa, 2006]:



Fig. 2.5 Captador Ogawa y filtros comerciales

Los filtros utilizados vienen preparados de fábrica, se adquieren de forma comercial desde la compañía Ogawa & Co.

La reacción que se lleva a cabo del NO_2 y NO_x con la solución absorbente es la que se muestra en la figura 2.6 [Watanabe et al., 2006]:

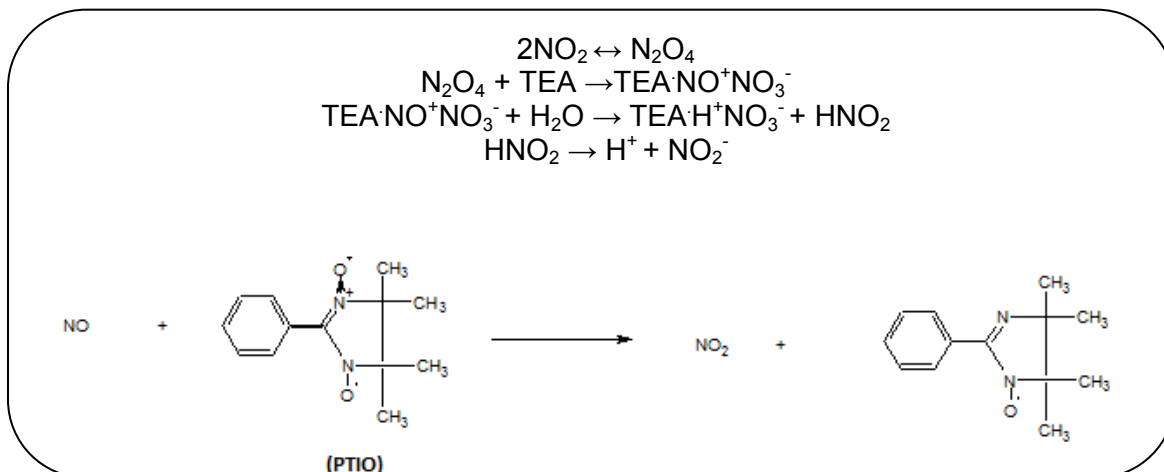


Fig. 2.6 Reacción de los óxidos de nitrógeno con la solución absorbente. Reacción del NO₂ con trietanolamina, (bloque superior). Reacción del NO_x con PTIO (bloque inferior)

En el interior del cilindro, la secuencia de las partes es como se muestra en la figura 2.7:



Fig. 2.7 Ensamble del captador Ogawa

El ensamble del cilindro debe realizarse en una cámara de aire inerte y todas sus partes y elementos deben ir lavados previamente con agua desionizada y estar completamente secos. Posteriormente los filtros son almacenados y llevados al sitio de muestreo, como lo muestra la figura 2.8:



Fig. 2.8 Almacenamiento y ubicación de los captadores

Transcurrido el tiempo establecido del muestreo, las muestras son llevadas al laboratorio donde se realiza la extracción y el análisis por CLAR. Ver figura 2.9:



Fig. 2.9 Extracción y cuantificación del analito absorbido por el captador

- ✓ *Ventajas:* económico tanto de adquisición como de cuantificación, de fácil manejo, no requiere alimentación eléctrica, útil para estudios a largo plazo y en amplias zonas de estudio [Liu et al., 1995].
- ✓ *Desventajas:* provee de resultados promedio acumulado, no proporciona valores en tiempo real como el de referencia, requieren de transporte por lo que puede haber contaminación cruzada, los límites de detección son más altos que la metodología de referencia en orden de ppb [Liu et al., 1995; Ciemat, 2002].

Así que según sea el fin de determinar óxidos de nitrógeno, es posible emplear cualquier técnica, por ejemplo: La utilización de un captador pasivo, son adecuados para estudios ambientales a largo plazo, por otro lado algunas redes de vigilancia de contaminación ambiental necesitan datos en horas o incluso minutos, para establecer episodios de máximas y mínimas concentraciones por lo que en estos casos es óptimo la utilización de analizadores automáticos [Liu et al., 1997]. Cabe aclarar, que la técnica por captadores pasivos no es una técnica nueva, luego de ser estandarizada y validada, estudios inmediatos a su publicación demostraron que se obtiene una buena correlación entre la técnica de pasivos y la de referencia, un ejemplo es el estudio que llevo a cabo Mukerjee y colaboradores [Mukerjee et al., 2004] en Estados Unidos en 2004, donde obtienen coeficientes de Pearson aceptables, con valores de $R^2=0.95$ y 0.98 .

2.3.5 Factores ambientales a tener en cuenta en la medición de óxidos de nitrógeno

Varios factores ambientales pueden afectar las medidas de los óxidos de nitrógeno [Brown, 2001], como son:

- ✓ Temperatura y presión: estos factores afectan el flujo del contaminante muestreado por el coeficiente de difusión del analito. Se realizó una corrección por temperatura y presión en los respectivos cálculos, tomando sus datos a lo largo del periodo de muestreo.
- ✓ Humedad: afecta la capacidad de saturación del absorbente. La humedad normalmente reduce el tiempo de exposición a una concentración determinada previo a la saturación del absorbente, puesto que aparece una saturación del analito en la superficie del absorbente por presión de vapor que hace que el muestreo pase a no ser lineal. Se llevó a cabo un seguimiento en el tiempo de saturación del filtro, los cuales mostraron saturación después de las 8 horas de muestreo, al caer la lluvia. Los resultados se muestran en el Anexo H.
- ✓ Velocidad del viento: el movimiento y la orientación del viento puede afectar al funcionamiento de los captadores. Esto es debido a la influencia sobre la longitud de paso difusiva que viene dada por la geometría del captador y es la distancia entre la superficie del absorbente y la cara externa del captador. Para evitar este efecto fue necesario que el captador contara con la carcasa protectora de viento (ver figura 2.8).

2.3.6 Técnica analítica de cuantificación de NO_x

Para la determinación de los óxidos de nitrógeno se utilizó el equipo de cromatografía líquida de alta resolución con detector de conductividad, se empleó la técnica analítica de curva de calibración para su cuantificación.

La confiabilidad del método de cuantificación del analito para esta técnica se llevó a cabo mediante la determinación de estudios de precisión [Skoog et al., 2001] como:

- ✓ Repetibilidad: estudia la variabilidad de las medidas de un método sobre una única muestra en diferentes condiciones de operación. Es decir, tomadas por un mismo analista en el mismo equipo y laboratorio en un periodo corto de tiempo.
- ✓ Precisión intermedia: este parámetro estudia la variabilidad de las medidas del método sobre una misma muestra en condiciones operativas diferentes. Es decir, diferente analista en el mismo equipo y laboratorio pero a diferentes días (periodo de tiempo mayor que la repetibilidad).
- ✓ Linealidad: capacidad del método para brindar resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de los patrones del analito dentro de un rango establecido. De acuerdo con los datos de calibración de los equipos es importante junto con la linealidad determinar cuál es el valor mínimo de concentración que se puede detectar y cuantificar con el método por medio de los límites de detección y cuantificación LD y LQ respectivamente.
- ✓ Límite de detección (LD): este es el valor mínimo de concentración que se puede detectar. Se expresa en unidades de concentración.
- ✓ Límite de cuantificación (LQ): este es el valor mínimo de concentración que se puede cuantificar con exactitud y precisión en las condiciones de evaluación. Se expresa en unidades de concentración.

2.3.7 Cuantificación de NOx por captador Ogawa

Una vez estandarizado y validado el método analítico para la determinación de NOx los resultados se muestran en los Anexos B-G y con los resultados de los cromatogramas (ver Anexo H) de cada una de las muestras, se procedió a la determinación de la concentración de óxidos de nitrógeno en el aire mediante el protocolo Ogawa realizandose de la siguiente manera [Ogawa, 2006]:

$$[NO_x] = [NO] + [NO_2], \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde

$$[ppb NO_2] = \alpha_{NO_2} \cdot \left(\frac{W NO_2}{t} \right) \quad [Ec. 2]$$

α_{NO_2} : coeficiente de conversión de concentración para NO_2 .

W_{NO_2} : masa acumulada determinada por CLAR (ng).

T: tiempo de exposición del filtro en el ambiente (min).

$$[ppb NO] = \alpha_{NO} \cdot \left(\frac{W NO}{t} \right) \quad [Ec. 3]$$

α_{NO} : coeficiente de conversión de concentración para NO.

W_{NO} : (masa acumulada NO_x) – (masa acumulada NO_2) determinadas por CLAR (ng).

T tiempo de exposición del filtro en el ambiente (min).

El coeficiente de cada especie de interés se obtuvo teniendo en cuenta datos meteorológicos como temperatura y humedad relativa durante el tiempo de muestreo, siguiendo las ecuaciones 4, 5 y 6:

$$\alpha_{NO} = \frac{1000}{(-0.78 \cdot (P \cdot RH)) + 220} \quad [Ec. 4]$$

$$\alpha_{NO_2} = \frac{1000}{(0.677 \cdot (P \cdot RH)) + (2009 \cdot T) + 89.8} \quad [Ec. 5]$$

Donde:

T: temperatura promedio del tiempo de muestreo ($^{\circ}C$)

RH: humedad relativa promedio del tiempo de muestreo (%),

y

$$P = \left(\frac{2P_N}{P_T + P_N} \right)^{2/3} \quad [Ec. 6]$$

P_N : presión de vapor de agua (17.54 mmHg a $20^{\circ}C$).

P_T : presión de vapor de agua a temperatura ambiente (ver tablas protocolo Ogawa).

3. METODOLOGÍA

La campaña de muestreo se llevó a cabo del 25 al 28 de marzo del 2015, Se obtuvo la distribución de las concentraciones de NO_x usando captadores pasivos para dos días con tiempos de integración de 8 horas. La distribución de las concentraciones y los coeficientes de absorción al lado de la carretera de partículas 2.5 µm y carbono negro respectivamente se monitoreo por cuatro días. Los tiempos de integración fueron de 4 ,6 y 7 horas aproximadamente. A continuación se describe los pasos de la metodología llevada a cabo en este estudio.

3.1 SELECCIÓN DEL SITIO DE MUESTREO

Se seleccionó un sitio donde se encontraran condiciones con una señal suficiente de PM, BC y NO_x que permitieran establecer una distribución espacial con respecto a la distancia de la fuente y a una altura aproximada de 2 metros (Micro δ). Algunas de estas condiciones fueron: alto tráfico vehicular en horas pico, vehículos a diésel, tráfico vehicular orientado en un sólo sentido y la presencia de un reductor de velocidad.

El sitio específico que reunió estas condiciones fue un tramo de la avenida Delfín Madrigal estación CU de la Ciudad de México. El estudio se llevó a cabo en orientación Norte-Sur. Algunos establecimientos cercanos al sitio son: la estación del Metro *Universidad*, estacionamiento de buses, ministerio público y alguna vegetación como árboles y arbustos. Una imagen de este sitio se muestra en la figura 3.1.



Fig. 3.1 Sitio de muestreo. Av. Delfín Madrigal estación Universidad, orientación vehicular N-S. Imágenes tomadas desde Google maps

Los equipos e insumos utilizados en la campaña de muestreo se encuentran en el Centro de Ciencias de la Atmósfera y en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México. A continuación se describen los equipos utilizados en este estudio:

3.2 ESTANDARIZACIÓN DE LA PLATAFORMA ATMOSFÉRICA CERCANA A LA SUPERFICIE (PACS)

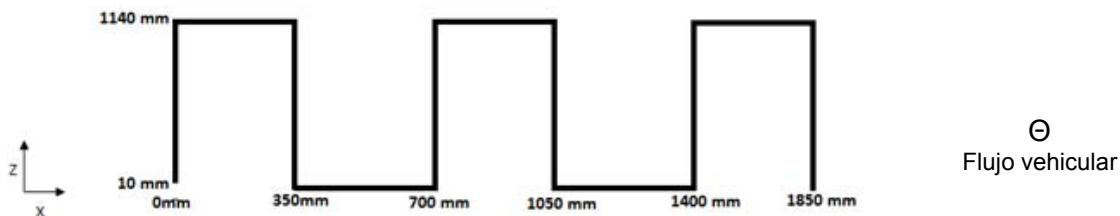
La función de la plataforma fue movilizar los equipos que cuantifican los contaminantes atmosféricos, alejándolos y acercándolos al arroyo vehicular. El cuadro 3.1 muestra las velocidades, las distancias (eje X) y alturas (eje Z) alcanzadas por el equipo y la figura 3.2 muestra el PACS y la trayectoria que realiza.

Cuadro 3.1 Velocidades alcanzadas por el PACS

Eje	Vel. Mínima (m/s)	Vel. Máxima (m/s)	Vel. de operación (m/s)
X	30	75	50
Z	35	75	75



A.



B.

Fig. 3.2 A. Equipo PACS. B. Trayectoria alcanzada por el PACS. Para este estudio, el punto más cercano del equipo al arroyo vehicular fue (X, Z)=1850, 10 mm. El flujo vehicular va en dirección Y.

El PACS arrojó entre 25-38 datos al variar la posición en Z con X fijo, no arrojó datos mientras varía X (ej: de 350 a 700mm) con Z fijo, tardando de entre 6 a 10 segundos. Debido a que los sensores que cuantifican PM, BC y los anemómetros arrojaron datos cada segundo, se necesitó una posición para cada medición. Por lo tanto se decidió interpolar los datos de posición en X y Z en el segundo donde no estuviera esta medición con ayuda del software matemático MATLAB.

3.3 DETERMINACIÓN DE PM, BC Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

3.3.1 Calibración y validación del monitor personal de partículas pDR-1500

El equipo pDR contiene algunos parámetros que deben ser calibrados específicamente para el sitio de muestreo como es: flujo, temperatura, presión y humedad relativa.

Calibración del flujo:

Se utilizó como medidor primario un medidor de flujo por burbuja (digital flow meter Agilent) con el cual se ajusta la potencia de la bomba del equipo (ADJ). En el cuadro 3.2 se muestran los resultados para el promedio con n=5

Cuadro 3.2 Fluctuación de flujo (L.min⁻¹) al ajustar la potencia de la bomba del pDR

ADJ	Flujo (L.min ⁻¹) Teórico en el pDR	Flujo (L.min ⁻¹) Reportado pDR	Flujo (L.min ⁻¹) Medidor primario	CV (%)
188	1.0	1.039	1.060	2.946
305	1.5	1.520	1.496	0.854
441	2.0	2.008	1.974	0.888
656	2.5	2.555	2.524	1.096
872	3.0	2.995	3.010	0.252
1001	3.5	3.497	3.476	0.377

En el cuadro 3.2 se tiene la potencia de la bomba (ADJ) para llegar al flujo reportado por el pDR cuando este está en funcionamiento. Este es introducido inicialmente de forma manual (flujo teórico), y son comparados con el flujo que reporta el medidor primario. Con estos datos se calculó el coeficiente de variación aplicando la ecuación I del Anexo A, encontrando CV menores a 5%, por lo que se aceptan los resultados.

Calibración de parámetros meteorológicos:

Se realizó una medición simultánea del pDR con el air-pointer, comparando los valores entre sí y obteniendo un factor de corrección para ser introducido al pDR (offset). A

continuación se muestra un cuadro resumen (cuadro 3.3) de los coeficientes de variación obtenidos con diferente offset en cada uno de los parámetros.

Cuadro 3.3 Coeficientes de variación en la calibración de parámetros meteorológicos del pDR

	CV temperatura (%)	CV humedad relativa (%)	CV presión (%)	CV concentración (%)
n	Offset:0.0	Offset:0.0	Offset:0.0	
21	17.09	2.92	0.13	51.80
30	13.64	5.96	0.15	63.98
30	10.40	8.12	0.18	74.07
30	9.67	7.58	0.13	70.86
13	10.81	5.98	0.03	64.78
	Offset:-4.0	Offset:-4.0	Offset:0.0	
19	3.23	22.23	0.03	4.74
30	2.05	18.32	0.02	0.17
27	7.35	20.22	0.15	3.59
32	11.02	32.12	0.17	3.01
30	6.58	29.52	0.13	9.91
30	6.23	28.50	0.10	11.83
28	8.66	33.21	0.06	14.35
	Offset:-4.0	Offset:0.0	Offset:0.0	
36	8.37	20.52	0.03	23.07
30	10.47	20.86	0.03	17.64
30	11.58	22.45	0.03	11.27
30	11.89	24.26	0.17	15.09
30	11.82	23.81	0.19	13.48
30	10.53	27.66	0.17	11.99
30	9.74	20.69	0.15	0.12
30	11.12	15.08	0.08	11.52
30	8.82	14.14	0.11	22.16
11	10.88	16.05	0.18	3.00

De los valores obtenidos en el cuadro 3.3 se concluye que:

Temperatura: Los valores registrados en los equipos mostraron una desviación de más o menos 4 °C entre sí, por lo que se decidió introducir un offset de -4. Con este ajuste los coeficientes de variación disminuyen y se obtiene un mejor resultado en la lectura de concentración como lo muestra la última columna del cuadro 3.3.

Humedad relativa: Con un offset de 0.0 en el pDR se tuvo una incertidumbre de lectura que varía de $\pm 4\%$ con respecto al air-pointer. Sin embargo se ve afectado cuando se corrige el offset de temperatura y afecta de forma significativa los valores de concentración, así que se decidió corregir dada la desviación introduciendo un offset de -4. Aunque se obtuvieron altos coeficientes de variación para esta función los valores de concentración presentan una mayor similitud entre el pDR y el medidor primario (air-pointer).

Presión: Al observar que sin cambio de offset, los datos de la presión siguieron un comportamiento normal en comparación a los datos proporcionados por el air-pointer y la estación meteorológica del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), se decidió no realizar ninguna compensación para esta función. Entonces se trabajó con un offset de 0.0.

Dado los resultados anteriores, se decidió evaluar la sensibilidad del equipo ante fluctuaciones meteorológicas variando temperatura y/o humedad relativa. Los resultados de los coeficientes de variación en las lecturas de PM_{2.5} se muestran en el cuadro 3.4.

Cuadro 3.4 Coeficientes de variación de las lecturas de concentración del pDR, operando a la sombra, a la intemperie y en un sitio cerrado

	CV temperatura (%)	CV humedad relativa (%)	CV presión (%)	CV concentración (%)
n		A la sombra		
19	3.23	22.23	0.03	4.74
30	2.05	18.32	0.02	0.17
27	7.35	20.22	0.15	3.59
32	11.02	32.12	0.17	3.01
30	6.58	29.52	0.13	9.91
30	6.23	28.50	0.10	11.83
28	8.66	33.21	0.06	14.35
		A la Intemperie		
20	23.28	41.37	0.12	29.28
30	31.14	56.46	0.12	25.87
30	33.19	61.46	0.12	25.47
30	35.94	74.60	0.21	16.70
10	36.42	79.71	0.12	10.76
33	0.70	28.71	0.57	38.12
30	5.82	41.12	0.10	30.80
8	9.17	61.16	0.09	47.16
		Sitio cerrado		
21	5.47	16.92	0.01	29.96
30	5.60	14.13	0.01	41.66
30	9.84	21.57	0.01	50.21
30	17.94	29.38	0.01	50.65

Con los diferentes ambientes evaluados, los resultados del cuadro 3.4 muestran que para una buena operación del equipo y la obtención de datos confiables (bajos cv), el pDR debe operar protegido de la incidencia directa de la luz solar sobre este. Sin embargo, no es necesario tapar totalmente el equipo para su operación, los resultados muestran claramente que para la obtención de datos confiables el equipo debe operar en un lugar con suficiente ventilación para evitar calentamiento.

Preparación de muestra

Antes de llevar a cabo cualquier medición con el pDR se ajustó su línea base con el filtro HEPA, posteriormente se verificó que marque cero en un lugar libre de partículas como la cámara de aire inerte.

3.3.2 Cuantificación de PM_{2.5}

Para la cuantificación de PM_{2.5} no fue necesario realizar una preparación de muestra, aquí se llevó previamente calibrado el equipo pDR al sitio de muestreo. En automático el equipo succiona aire y cuantifica la concentración de partículas en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ presente en el ambiente a escala de segundos, el filtro de fibra de vidrio fue cambiado al comienzo de cada ciclo de muestreo (diario).

El pDR se situó en la plataforma atmosférica cercana a la superficie (PACS) sobre la avenida Delfín Madrigal entre dos reductores de velocidad. La zona específica de muestreo fue la rejilla por la cual se movilizó la plataforma alcanzando una altura máxima de 2.30 m y mínima de 1.00 m, la distancia al arroyo vehicular fue máxima de 1.95 m y mínima de 0.20 m, tal como lo muestra la figura 3.3. Para la toma de muestra testigo se ubicó un pDR de forma fija a una altura de 3.0 metros aproximadamente. Esta muestra tiene como objetivo evaluar la dilución de contaminantes emitidos en superficie como lo establece la literatura.



Fig. 3.3 Distancias y altura alcanzadas por el PACS.

Además de la concentración de PM el pDR proporcionó datos de temperatura, que fueron utilizadas para identificar días de inversión térmica (más adelante se explica) y observar el comportamiento de las partículas.

3.3.3 Equipos de medición en la campaña de muestreo

A continuación se detallan los demás equipos utilizados en la campaña de muestreo

Cámara de aire inerte:

La cámara está conectada a un generador de aire el cual pasa por dos filtros antes de llegar a la cámara, carbón activado y purafil, el primero atrapa y remueve toda partícula presente en el aire y el segundo adsorbe gases contaminantes como COVs, óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre, entre otros. Dentro de ella se llevó a cabo la verificación de que el pDR marque cero y el ensamble de los captadores pasivos Ogawa, ver figura 3.4.

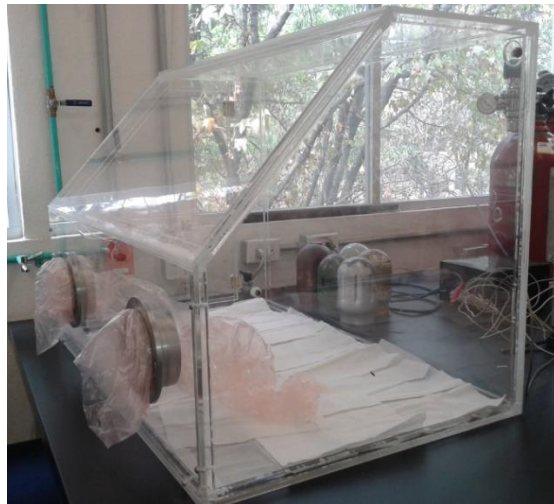


Fig. 3.4 Cámara de aire inerte

Anemómetros sónicos:

Se emplearon anemómetros sónicos marca Metek USA-1 (figura 3.5), con el fin de obtener el comportamiento del viento de los días muestreados, calculando la velocidad y dirección del viento, al igual que los pDR. Se ubicó uno fijo para la muestra testigo a 3 m. y otro móvil para la evaluación del efecto de altura y distancia hacia el arroyo vehicular (ver figura 3.7), su calibración no se pudo llevar a cabo tal como lo establece el manual,

dado a que se necesita un túnel laminar aerodinámico que permita un flujo continuo de aire con el cual no cuenta el proyecto ni el centro de investigación. Sin embargo en la literatura se establece que al ser un equipo que no posee partes móviles no necesita calibración más que su inicial [Cuerva and Sanz, 2007].



Fig. 3.5 Anemómetro sónico

Espectrómetro fotoacústico (PAS): El espectrómetro no pudo ser calibrado ya que no se posee un aerosol estándar ni una cámara de simulación que permitan crear una atmósfera con una concentración conocida de carbono negro. Sin embargo el laboratorio de Aerosoles del CCA de la UNAM realizó una correlación con el PAX (figura 3.6), obteniendo un $R^2= 0.85$ con $n=1140$, la diferencia entre los equipos es la longitud de onda con la que trabajan por lo que se realizó una corrección de estas longitudes utilizando la ecuación II del Anexo A. Con una buena correlación obtenida los datos arrojados pueden ser confiables.



Fig. 3.6 Espectrómetro fotoacústico PAX

El PAS utilizado en este estudio posee una manguera marca black hose TSI, con 9.14 metros de longitud para la toma de muestra la cual se ubicó al lado del pDR móvil (ver

figura 3.7), esta manguera es inerte, aislante antiestática y conductiva, que permite un flujo continuo de las partículas sin que se adhieran a ella.

El PAS proporciona datos de coeficientes de absorción que se expresan en concentración mediante la ecuación 7:

$$\text{Concentración de BC} = \frac{\beta \text{ abs}}{\text{MAC}}, \quad [\text{Ec. 7}]$$

donde el MAC se obtiene experimentalmente utilizando un analizador columbimétrico de carbono. En este estudio se presentaran solamente los coeficientes de absorción dados por el PAS.

3.3.4 Datos meteorológicos

Además de los datos meteorológicos proporcionados por el pDR y los anemómetros, se utilizaron los de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) con el fin de establecer interferencias de viento por barreras urbanas y posible formación de microambientes.

3.3.5 Tratamiento de resultados

Se utilizó el software matemático MATLAB para el tratamiento de los datos obtenidos por el pDR, PAS y anemómetros en la determinación de PM, carbono negro y características del viento, respectivamente. Para realizar filtración de datos y estadística básica se utilizó la hoja de cálculo Microsoft Excel, las rosas de viento se realizaron a partir de los datos de los anemómetros utilizando el software científico de análisis de datos IGOR PRO.



Fig. 3.7 Ubicación de equipos en la campaña de muestreo

3.4 DETERMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

La validación y estandarización del método cromatográfico para la cuantificación de NO_x se llevó a cabo en el laboratorio de Cromatografía Líquida, sin embargo por problemas técnicos antes de la cuantificación de los analitos en las muestras, estas debieron ser analizadas en otro laboratorio (laboratorio de Geoquímica Ambiental). Por lo que a continuación se muestran los datos del trabajo realizado en ambos laboratorios.

3.4.1 Calibración material de vidrio

Según la norma de control utilizada para la calibración de material de vidrio en laboratorios, ISO IEC/17025 exige la precisión y tolerancia de medición antes de su utilización. Para ello se realizó diez mediciones de cada uno de los materiales de vidrio vacío y lleno, utilizando como solvente de calibración agua destilada con densidad 0.99 g.mL⁻¹ determinada con el método del picnómetro. Para la calibración de los balones aforados se utilizó un protocolo de estandarización ISO 9001-14001.

El cuadro 3.5 muestra los volúmenes reales de los materiales usados en los diferentes laboratorios.

Cuadro 3.5 Volúmenes reales del material usado en los laboratorios

	Material	Volumen aforo* (mL)	Volumen real (mL)	Numero de mediciones	Intervalo de confianza**
Laboratorio 1	Balón aforado	25	24.92	10	$\pm 9.5E-4$
		50	49.82	10	$\pm 1.0E-2$
	Pipeta	10		20	$\pm 1.0E-3$
	Micropipeta	0.1-1.0	-----	30	$\pm 3.5E-3$
Laboratorio 2	Balón aforado	10	9.96	10	$\pm 4.8E-3$
	Micropipeta	0.02-0.2	-----	30	$\pm 1.8E-3$

*Promedio para n=5

** Para su cálculo ver Anexo A ecuación IV

Teniendo en cuenta la calibración de la balanza en ambos laboratorios con un intervalo de confianza de $\pm 1.0E-4$ y aplicando la ecuación III del Anexo A, se tiene la desviación estándar del método para cada laboratorio. Los resultados se muestran en el cuadro 3.6:

Cuadro 3.6 Desviación estándar del método en los laboratorios

Laboratorio	Coefficiente de variación (%)
1	0.015
2	0.005

Debido a que la cuantificación de óxidos de nitrógeno se realizó en el laboratorio 2 (Geoquímica Ambiental) la desviación estándar del método para la cuantificación de NOx en las muestras es del 0.005%.

3.4.2 Preparación de la curva de calibración para la cuantificación de NOx

Se prepararon por triplicado los estándares de la curva de calibración de nitritos y nitratos en mezcla en agua desionizada, los cuales se refrigeraron a $\pm 4-5$ °C se inyectó por el equipo de CLAR por duplicado varios días en a la semana, con el fin de evaluar repetibilidad precisión intermedia y estabilidad de los estándares. Los niveles (estándares) de la curva de calibración variaron según el equipo utilizado en cada laboratorio. Los resultados se muestran en los Anexos A y B.

3.4.3 Evaluación de los parámetros de calidad

La validación de la técnica se llevó a cabo en dos equipos de CLAR debido a inconvenientes técnicos con el primer equipo. Ciertos parámetros de calidad para la técnica cromatográfica ya estaban establecidos en los respectivos laboratorios, los cuales son empleados en este trabajo y se presentan en el cuadro 3.7.

Cuadro 3.7 Parámetros de calidad para CLAR

Parámetro	Observación Laboratorio 1 ^a	Observación Laboratorio 2 ^b
Fase móvil	0.85mM/L NaHCO ₃ 0.9mM/L Na ₂ CO ₃ 0.05mM/L NaSCN	1.7 mM/L NaHCO ₃ 1.8 mM/L Na ₂ CO ₃
Flujo	2 mL/min	1mL/min
Tiempo de retención de nitritos	2.00 min	6.4 min
Tiempo de retención de nitratos	2.65 min	9.1 min

a. Laboratorio de cromatografía líquida. Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM.

b. Laboratorio de geoquímica ambiental. Instituto de Geología. UNAM.

De igual manera se evaluaron otros parámetros de calidad en cada uno de los laboratorios como: LD, LQ, repetibilidad y precisión intermedia. Los resultados se muestran en el Anexo B.

Límite de detección: Para establecer el límite de detección (LD) de los equipos se hizo por medio de curvas de calibración, utilizando la ecuación 8.

$$LD = \frac{3.3 \times s (\text{intercepto})}{\text{promedio (pendientes)}} \quad [\text{Ec. 8}]$$

Límite de cuantificación: Para el límite de cuantificación (LQ), se multiplicó por 10 el valor de la desviación del intercepto sobre el promedio de las pendientes, como lo muestra la ecuación 9.

$$LQ = \frac{10 \times s (\text{intercepto})}{\text{promedio (pendientes)}} \quad [\text{Ec. 9}]$$

Repetibilidad: Se preparó una curva por triplicado y se analizó en el equipo de CLAR realizando dos inyecciones de cada nivel para la primera curva por el mismo analista en el mismo día.

Precisión intermedia: Las muestras fueron analizadas diferentes días por diferente analista en el mismo equipo (sólo en el equipo del laboratorio 1).

Al igual que para el equipo de partículas, se realizó una validación con respecto a los óxidos de nitrógenos reportados por la unidad móvil que cuantifica óxidos de nitrógeno por el método de referencia (quimioluminiscencia). Los resultados se muestran en el Anexo D.

3.4.4 Preparación de muestras

Blancos y muestras fortificadas:

Se analizaron tres blancos, para los filtros captadores de NO₂, NOx y el blanco de reactivos. Para cada uno se evaluaron muestras fortificadas con las siguientes condiciones:

- ✓ Exposición de los blancos a la cámara de aire inerte por 0 y 4 horas, para evaluar posible contaminación cruzada.
- ✓ Tiempo de refrigeración de los captadores sin extraer a 0, 48 y 72 horas.
- ✓ Tiempo de almacenamiento de las muestras ya extraídas : 29 días

Los resultados se muestran en los Anexos E, F y G.

Una vez que se ensamblaron los captadores pasivos Ogawa tal y como lo muestra la figura 2.7, fueron transportados hasta el sitio de muestreo, donde se ubicó en las diferentes alturas por duplicado (los puntos de ubicación se muestra en la figura 3.8) y se dejó a exposición aproximadamente 8h o según sea el tiempo de interés (pruebas de saturación). Al cabo de este tiempo se retiraron y se transportaron refrigerados hasta el sitio de análisis. Una vez la muestra llegó al laboratorio, se procedió a la extracción del analito y a su almacenamiento (4 días en refrigeración y 25 días en congelación). Al cabo de este tiempo se analizaron por CLAR en el laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM.

En la figura 3.8 se muestra el sitio donde se localizaron por duplicado los captadores, en los puntos 1-3 las alturas evaluadas fueron 1.0 y 1.5 m, en el punto 4 como muestra testigo la altura evaluada fue a 2.5 m, donde se encuentra el PACS.

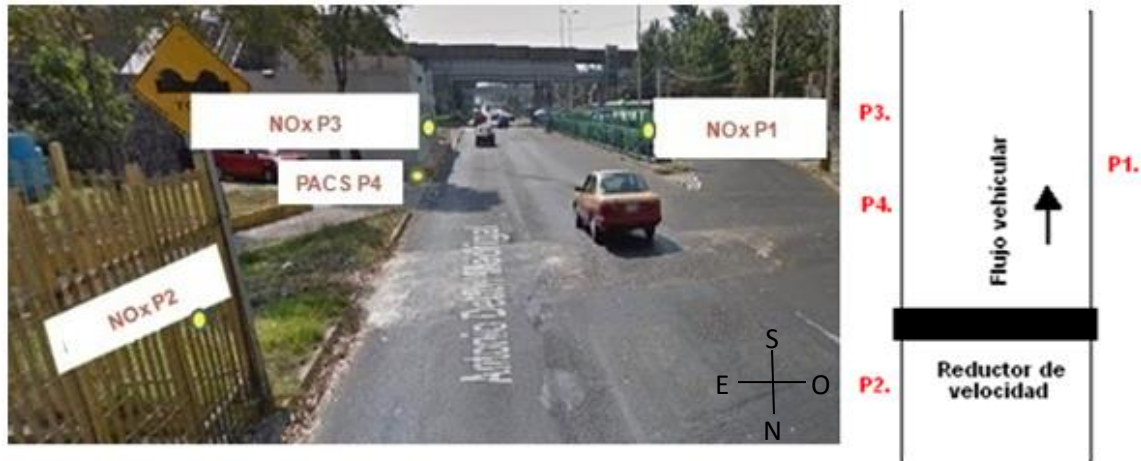


Fig. 3.8 Sitios de ubicación de los captadores pasivos

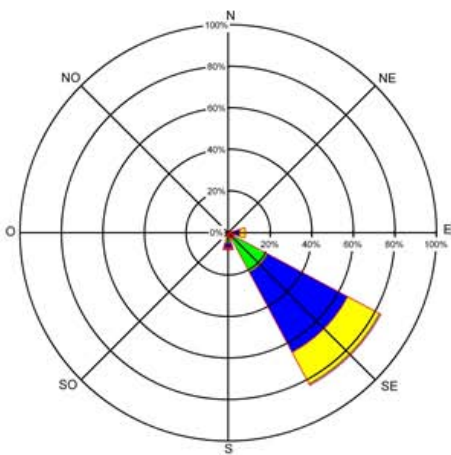
Una vez se obtuvo la concentración de óxidos de nitrógeno de las muestras dadas por el equipo de CLAR, se procedió con los cálculos según el protocolo Ogawa, ecuaciones 1-6.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ROSA DE VIENTOS

Para obtener las rosas de vientos se usaron los datos proporcionados por la RUOA y los anemómetros fijo y móvil de la campaña de muestreo. Los resultados se muestran en la figura 4.1

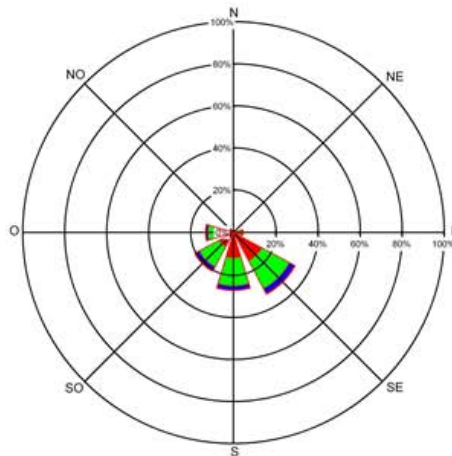
Anemómetro Móvil



Calmas 7.17%

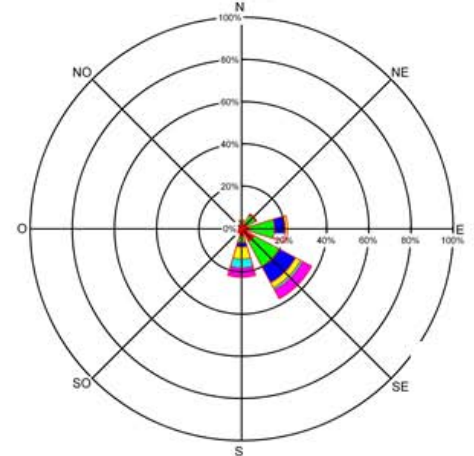
Anemómetro Fijo

Miércoles 25_03_15



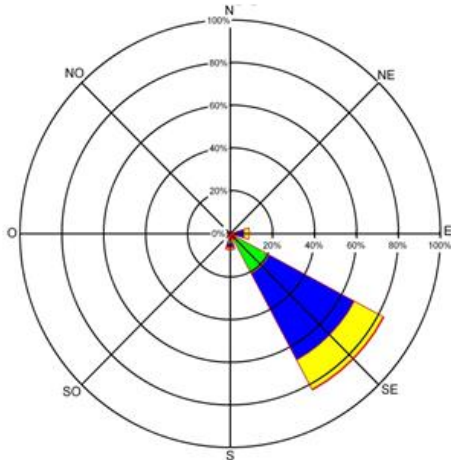
Calmas 22.66%

RUOA estación CCA

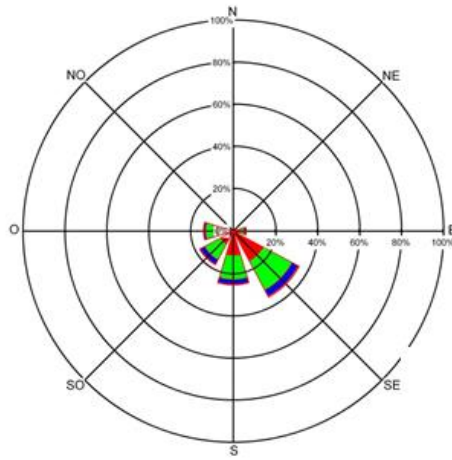


Calmas 5.08%

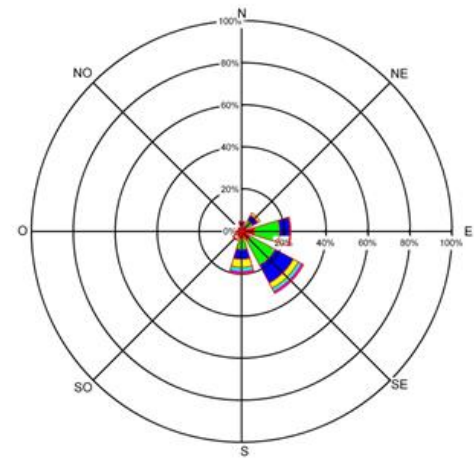
Jueves 26_03_15



Calmas 4.84%

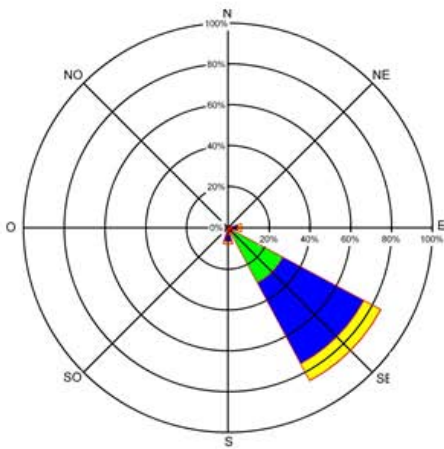


Calmas 23.67%

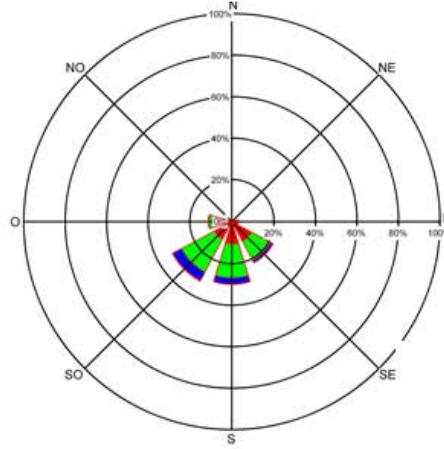


Calmas 7.55%

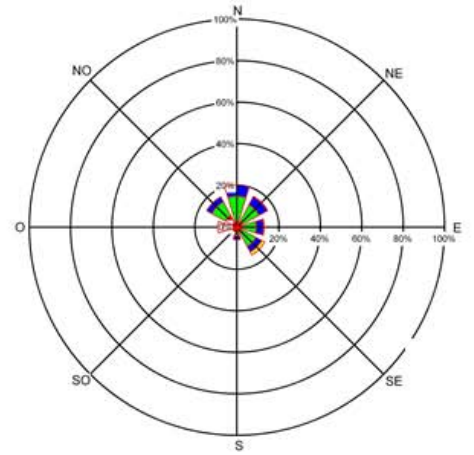
Viernes 27_03_15



Calmas 5.91%

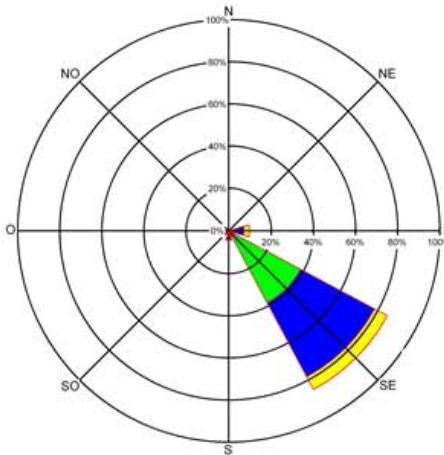


Calmas 19.00 %

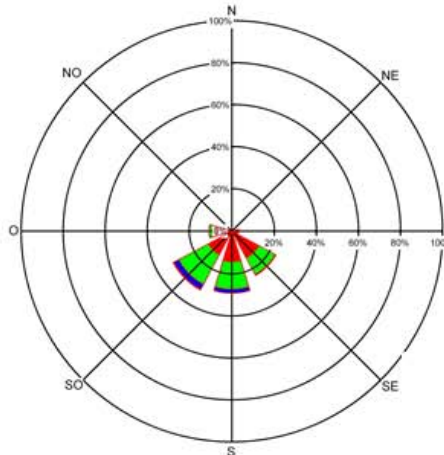


Calmas 4.72%

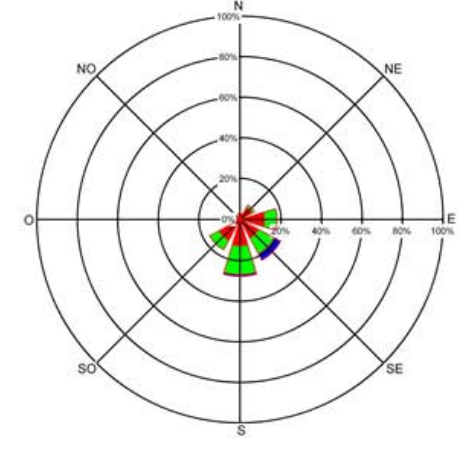
Sábado 28_03_15



Calmas 6.87%



Calmas 26.19%



Calmas 17.88 %

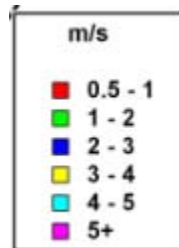


Fig. 4.1 Rosas de vientos 25-28 de marzo 2015

Con los resultados de las rosas de viento, se observa claramente al comparar las rosas de los anemómetros móviles y de la RUOA la interferencia de barreras físicas aledañas al

sitio de muestreo. El viento se ve re-direccionado proviniendo del sureste en los anemómetros móviles y la intensidad se ve afectada de 1 a 2 m/s con respecto a los de la RUOA. Para el día viernes, en el que se observa una dirección de viento totalmente diferente entre los anemómetros de la RUOA y el fijo, se puede atribuir a que el frente frío que se presentó ese día, proviene del norte y por las barreras físicas que se encuentran en este sitio, el viento se re-direcciona proviniendo del sur.

Las figuras 4.4 – 4.11 muestran la dirección del viento en la componente V y W (eje Y y Z), no comparables con las utilizadas en las rosas de viento (U y V ó X y Y) debido a los objetivos dados por el estudio.

4.2 OBTENCIÓN DE SEÑALES Y DIAGRAMAS

En la figura 4.2 se muestran las series de tiempo de concentraciones reportadas por el PDR. Las series de tiempo muestran que existen dos tipos de señales que contienen las mediciones de concentraciones: una de baja frecuencia y otra de alta frecuencia. La de baja frecuencia, con constantes de tiempo del orden de 5 minutos, corresponde a las concentraciones del área alrededor del punto de muestreo y la de alta frecuencia, con constantes de tiempo del orden de segundos, corresponde a las concentraciones debido a las emisiones del tráfico al lado de la carretera. Estas pueden ser separadas aplicando un filtro pasobajas obteniendo la señal de área y la local. Esta última, muestra las concentraciones debidas únicamente al tráfico vehicular al lado del arroyo vehicular. Este procedimiento es similar a la descomposición de Reynolds.

El procedimiento se describe en forma esquemática en la figura 4.2. El filtro pasobajas para la señal de concentraciones de partículas consiste en realizar el promedio de cada 200 valores. Esto se implementó mediante un programa en MATLAB.

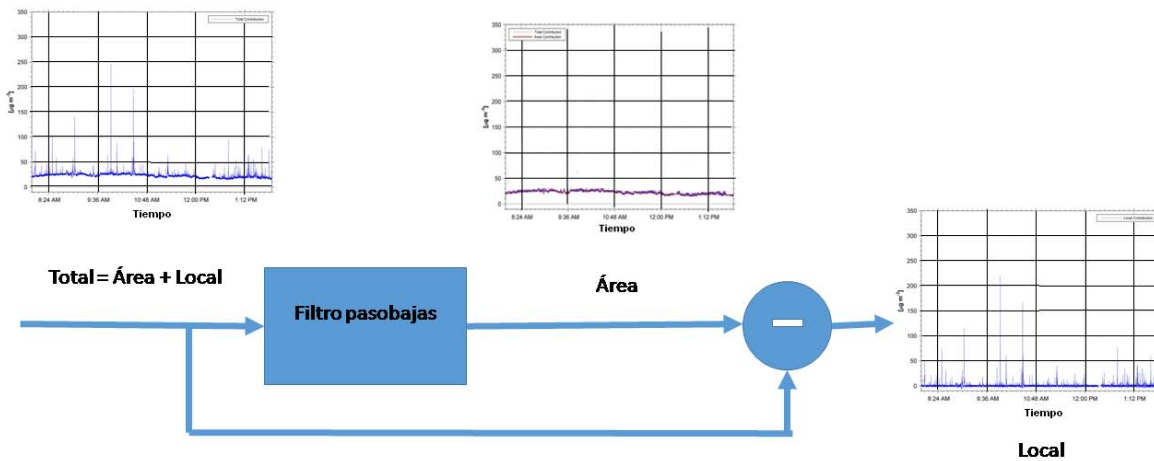


Fig. 4.2 Separación de señales de área y local aplicando un filtro pasobajas en MATLAB

El propósito es obtener el porcentaje de contribución de la contaminación vehicular a la total. En la figura 4.3 se muestran los resultados. Un tratamiento similar de datos se realizó para los datos de BC y vientos.

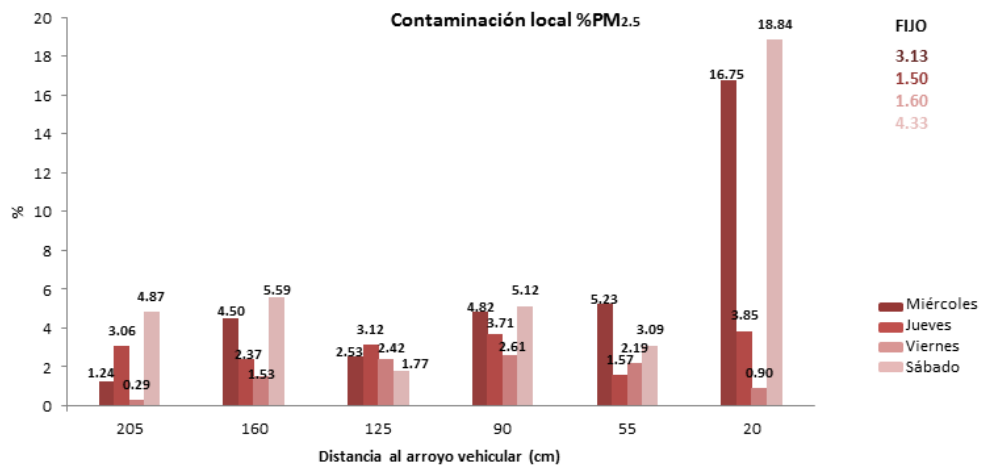


Fig. 4.3 Porcentaje de contribución de contaminación local por partículas 2.5 µm.

En la figura 4.3 se observan los porcentajes de contribución local de partículas de toda la columna (alturas estudiadas) en las distancias evaluadas al arroyo vehicular. Excepto para el viernes, se observa que el mayor porcentaje de contribución local corresponde a distancias cerca del arroyo vehicular.

La menor contribución local en las concentraciones de $PM_{2.5}$ para el viernes, se debió a la entrada del frente frío que ocasionó viraje en las direcciones de viento y por lo tanto la localización de las mayores concentraciones se corrieron 0.90 m.

En el lado superior derecho de la figura 4.3, se especifica los porcentajes de las contribuciones locales en el PDR fijo. Entonces se observa que, a excepción del viernes, las contribuciones locales son mayores en el móvil al lado de la cartera que en el fijo, que está a mayor altura. El viernes, sucede lo contrario por el viraje en las direcciones del viento. De hecho, como se mostrará en las figuras 4.8 y 4.9, la mayor concentración local se encuentra a 0.90 m de la carretera y no al lado.

A continuación se muestran las figuras 4.4 – 4.11 obtenidas de la distribución total y local de partículas y carbono negro sobre la acera en el sitio de muestreo del 25 al 28 de marzo:

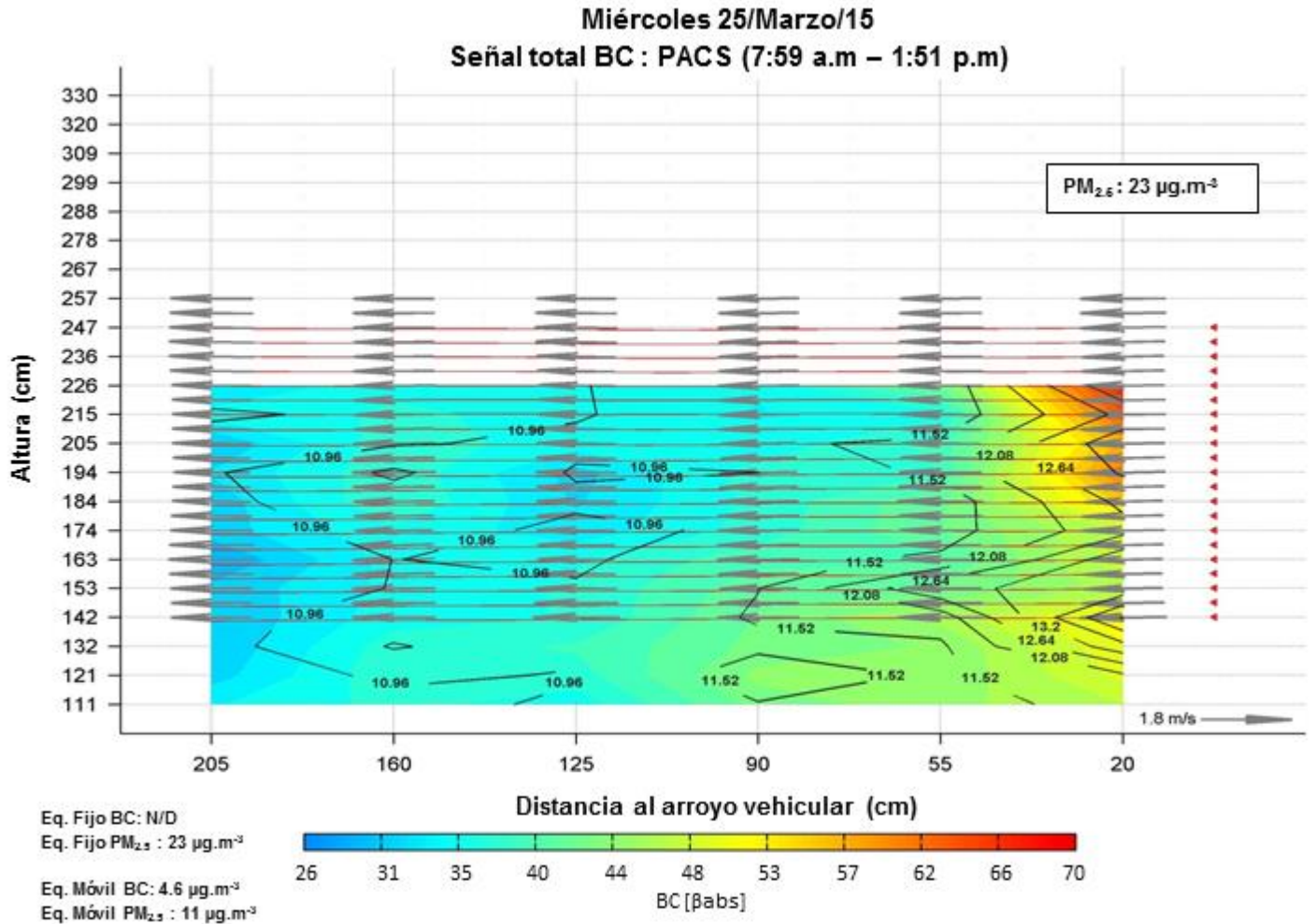


Fig. 4.4 Señal total de la distribución espacial de partículas $2.5 \mu m$ (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el miércoles 25_03_15 en el sitio de muestreo

Las figuras 4.4, 4.6, 4.8 y 4.10 muestran los datos primarios de la distribución espacial de contaminantes, obtenidos a partir del pDR, el espectrómetro fotoacústico, los anemómetros sónicos y el PACS. En la figura 4.4 se observa que el comportamiento de los contaminantes en la rejilla evaluada presenta dos puntos de valores máximos, tanto de concentraciones de partículas como de coeficientes de absorción para carbono negro. Ambos se encuentran al lado próximo del flujo vehicular. Los dos puntos se ven fundamentados por la morfología de los vehículos tal como lo explica Kanda y colaboradores [Kanda et al., 2006] (ver figura 4.13), y seguidamente se forma una onda secundaria encontrando valores medios a distancias entre los 0.55 y 1.00 m alejados del arroyo vehicular, como lo explica Jazcilevich y colaboradores [Jazcilevich et al., 2012]. Ahí se muestra que la estela del vehículo al formar vórtices, crea una onda primaria de PM de mayor tamaño cerca del arroyo, y que al disiparse el vórtice, disminuye su tamaño conforme se aleja del arroyo vehicular.

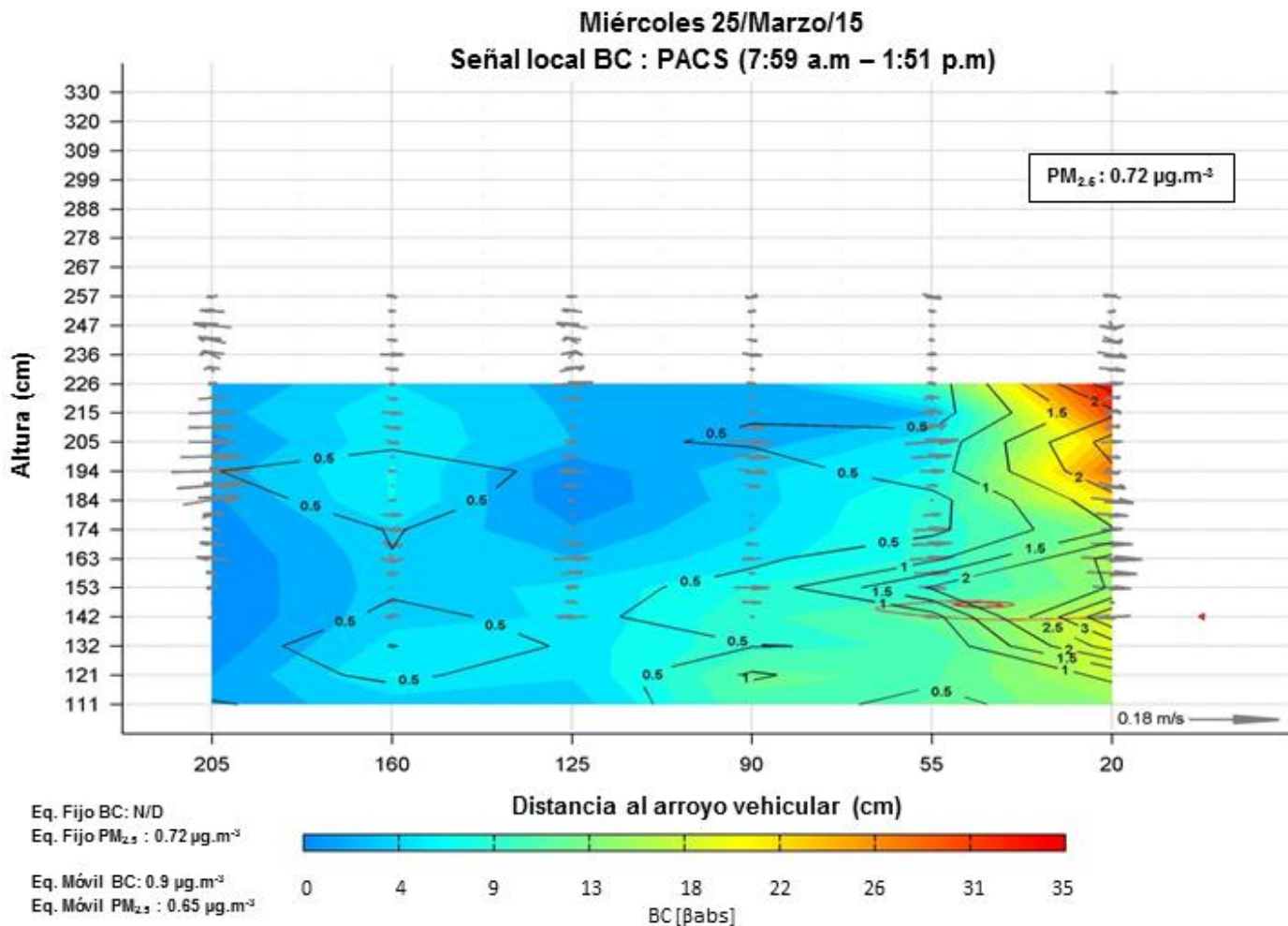


Fig. 4.5 Señal local de la distribución espacial de partículas 2.5 µm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el miércoles 25_03_15 en el sitio de muestreo

Como anteriormente se pudo establecer la señal emitida únicamente por la fuente local, en la figura 4.5 se muestra la distribución de dicha señal en la rejilla en estudio. Al igual que la figura 4.4 se encuentran claramente los dos puntos de máximos valores y se muestra a detalle las estructuras coherentes que siguen la tendencia de las corrientes de los vientos al mismo lugar que son llevados los contaminantes. Como es de esperarse y siguiendo el mismo comportamiento que la figura 4.4, las concentraciones más bajas se encuentran en el sitio más distante de la fuente de emisión. Las concentraciones locales máximas se fundamentan en el comportamiento de las estelas de flujo dejadas por vehículos ligeros y de carga pesada como lo muestra la figura 4.13.

Jueves 26/Marzo/15
Señal total BC : PACS (7:09 a.m – 2:11 p.m)

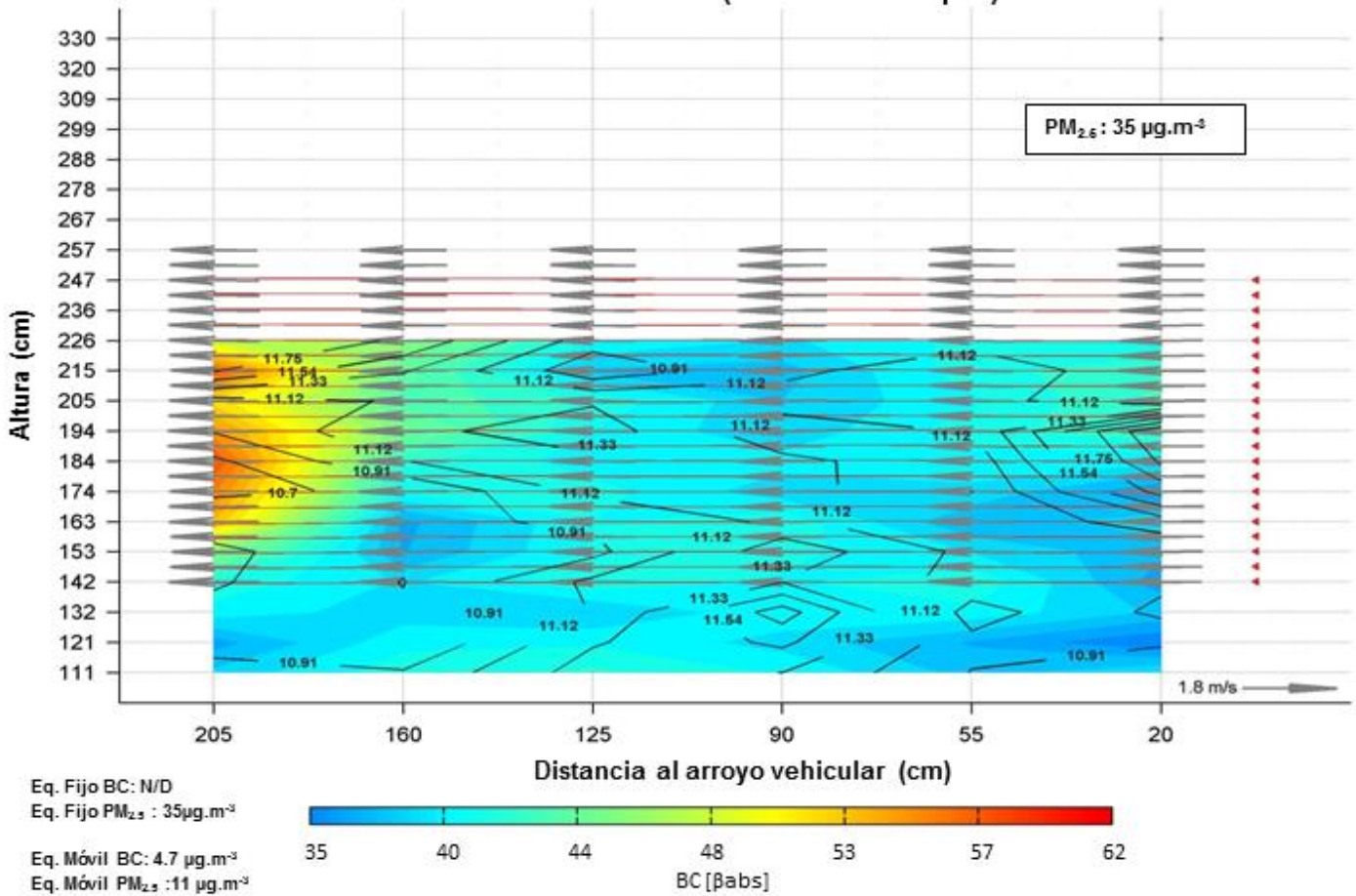


Fig. 4.6 Señal total de la distribución espacial de partículas 2.5 µm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el jueves 26_03_15 en el sitio de muestreo

En la figura 4.6 se observa que, a diferencia de los otros días, las concentraciones máximas de partículas no coinciden en posición con las máximas de coeficientes de absorción para carbono negro, atribuyéndose a una falla técnica por la elección de variables del equipo PAS. Sin embargo se presenta un comportamiento similar al día miércoles en donde hay dos puntos de máximos valores a lo largo del eje Z.

Jueves 26/Marzo/15
 Señal local BC : PACS (7:09 a.m – 2:11 p.m)

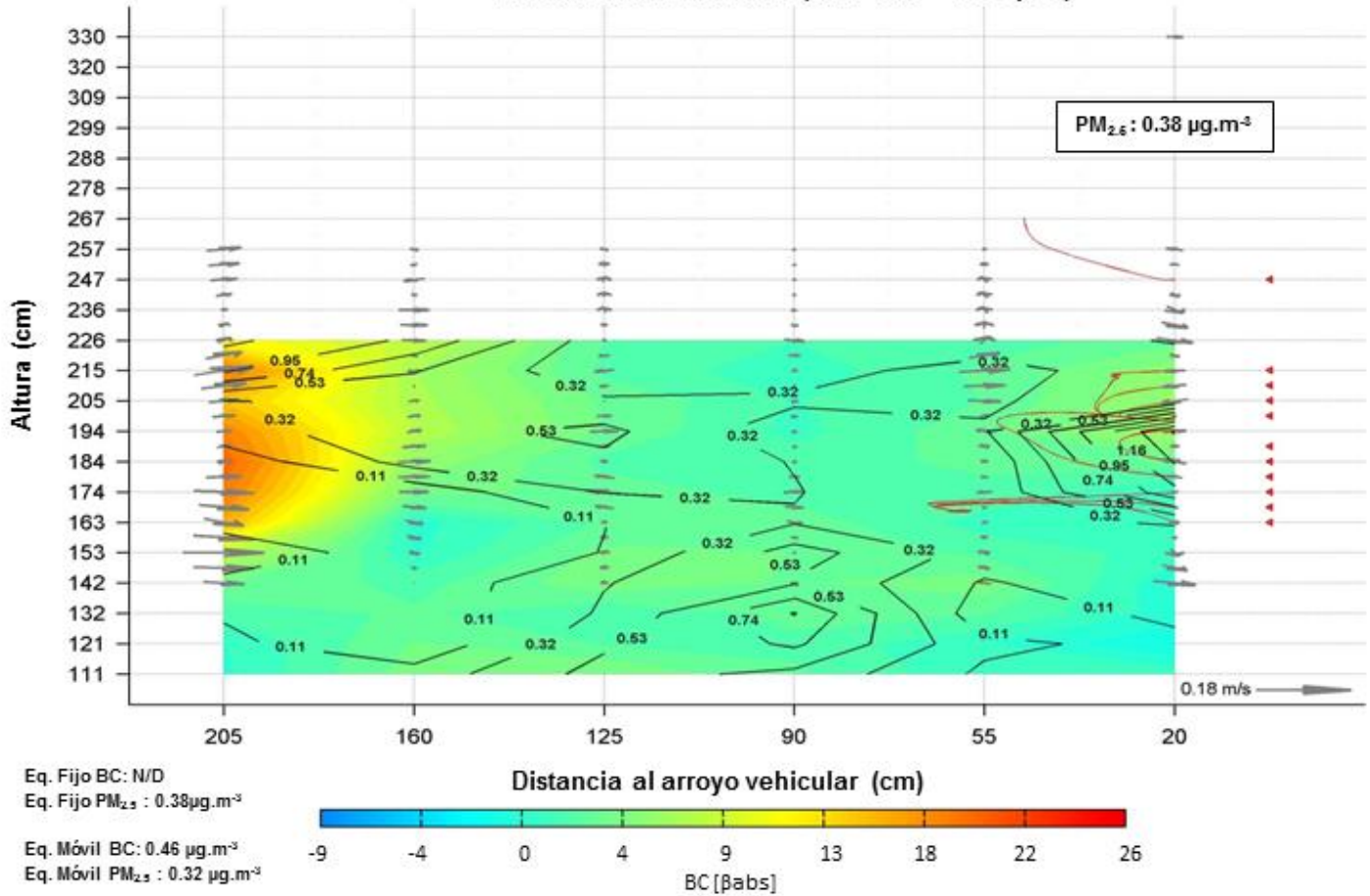


Fig. 4.7 Señal local de la distribución espacial de partículas 2.5 µm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el jueves 26_03_15 en el sitio de muestreo

En la figura 4.7 el comportamiento de la contaminación local no difiere en cuanto a la presentación de máximos en la altura, pero debido a las fallas técnicas probablemente las de BC se muestran al lado opuesto de lo esperado.

Viernes 27/Marzo/15
Señal total BC : PACS (6:59 a.m – 1:18 p.m) (a.m)

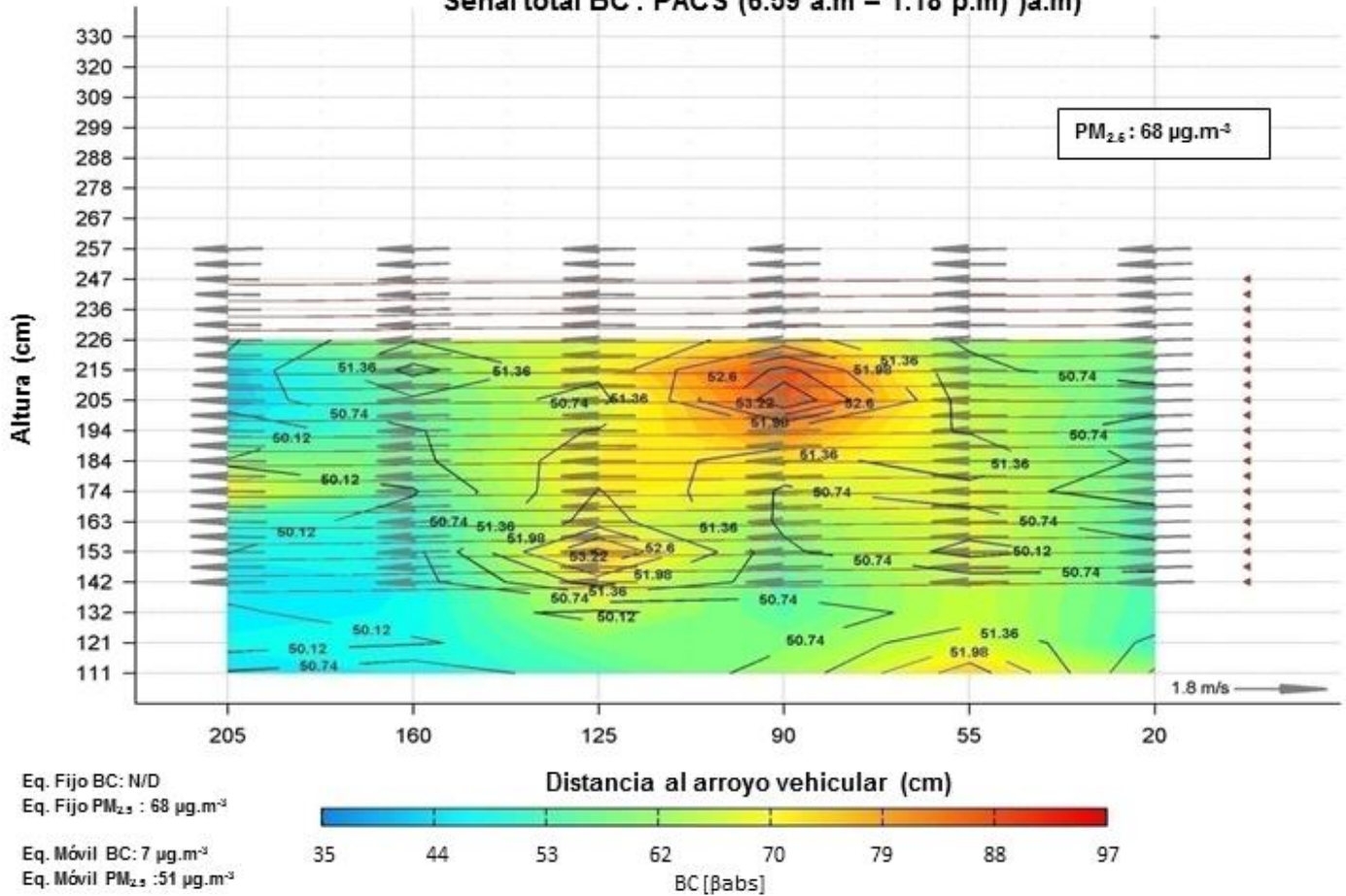


Fig. 4.8 Señal total de la distribución espacial de partículas 2.5 µm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el viernes 27_03_15 en el sitio de muestreo

En la figura 4.8 se presentan los resultados obtenidos para un día especial en el que se cuenta con la presencia de un frente frío en la zona. Se observa que hay una distribución más homogénea de los contaminantes que abarca toda la rejilla, aunque la presencia del punto de máxima concentración a una altura de 2.0 m persiste. Sin embargo se encuentra más distante al punto de mayor cercanía a la emisión local, en este caso a una distancia de 0.90 m del arroyo vehicular. Esto recuerda que su presencia es característica de automóviles de carga pesada, en los cuales la ubicación de su escape y por recirculación está en la parte superior.

Viernes 27/Marzo/15
Señal local BC : PACS (6:59 a.m – 1:18 p.m) a.m)

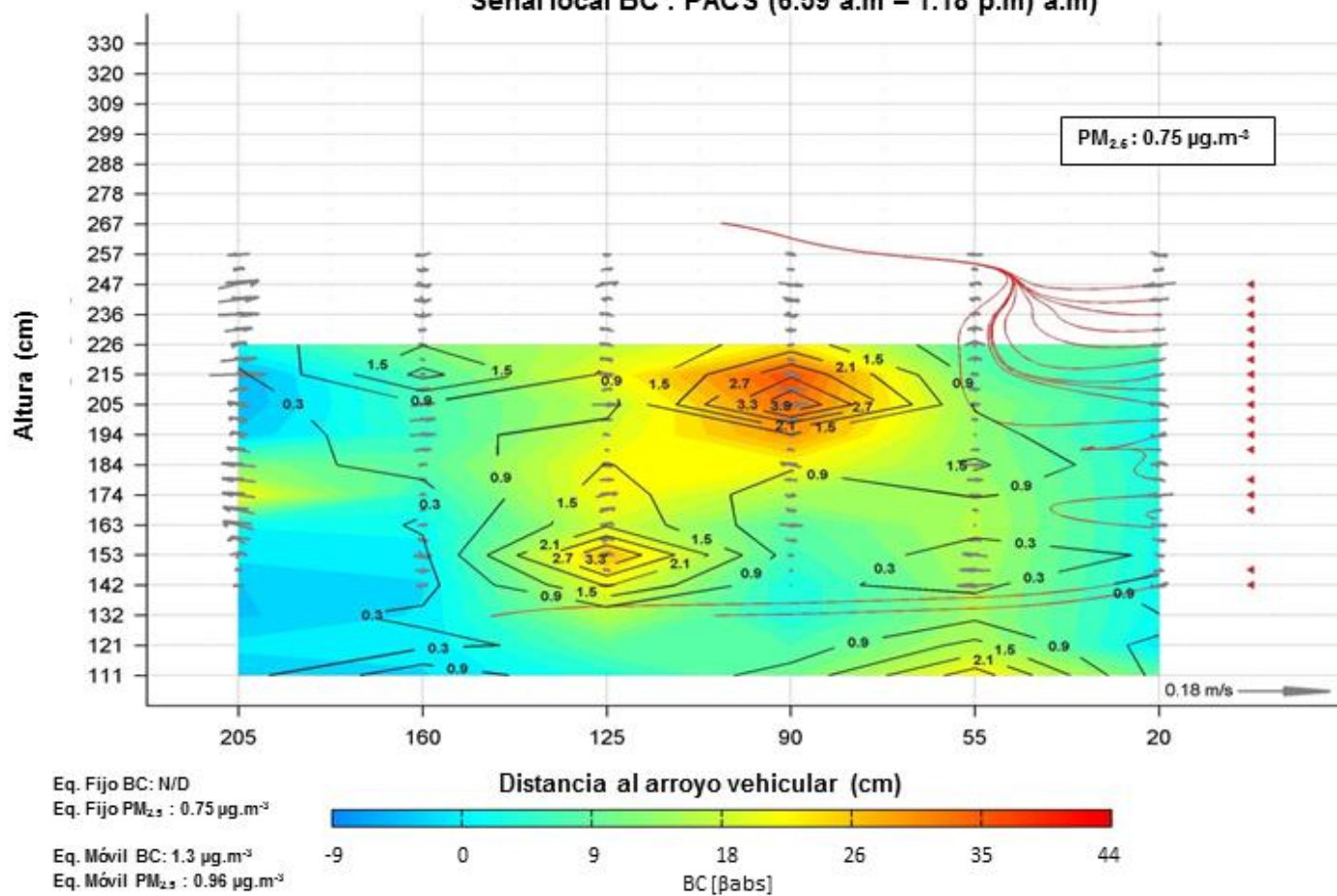


Fig. 4.9 Señal local de la distribución espacial de partículas 2.5 µm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el viernes 27_03_15 en el sitio de muestreo

La misma distribución de los contaminantes totales se presenta para las emisiones locales del día, en la figura 4.9. Se observan algunos valores negativos para carbono negro. Esto se debe a que, para este día, la señal de área (contaminación dada por los alrededores) tuvo un rango de valores más altos debido a la profundidad de la capa de mezcla por el frente frío. Las estructuras coherentes muestran flujos de direccionamiento hacia donde se pueden encontrar los valores máximos de ambos contaminantes.

Sábado 28/Marzo/15
 Señal total BC : PACS (6:51 – 11:23 a.m)

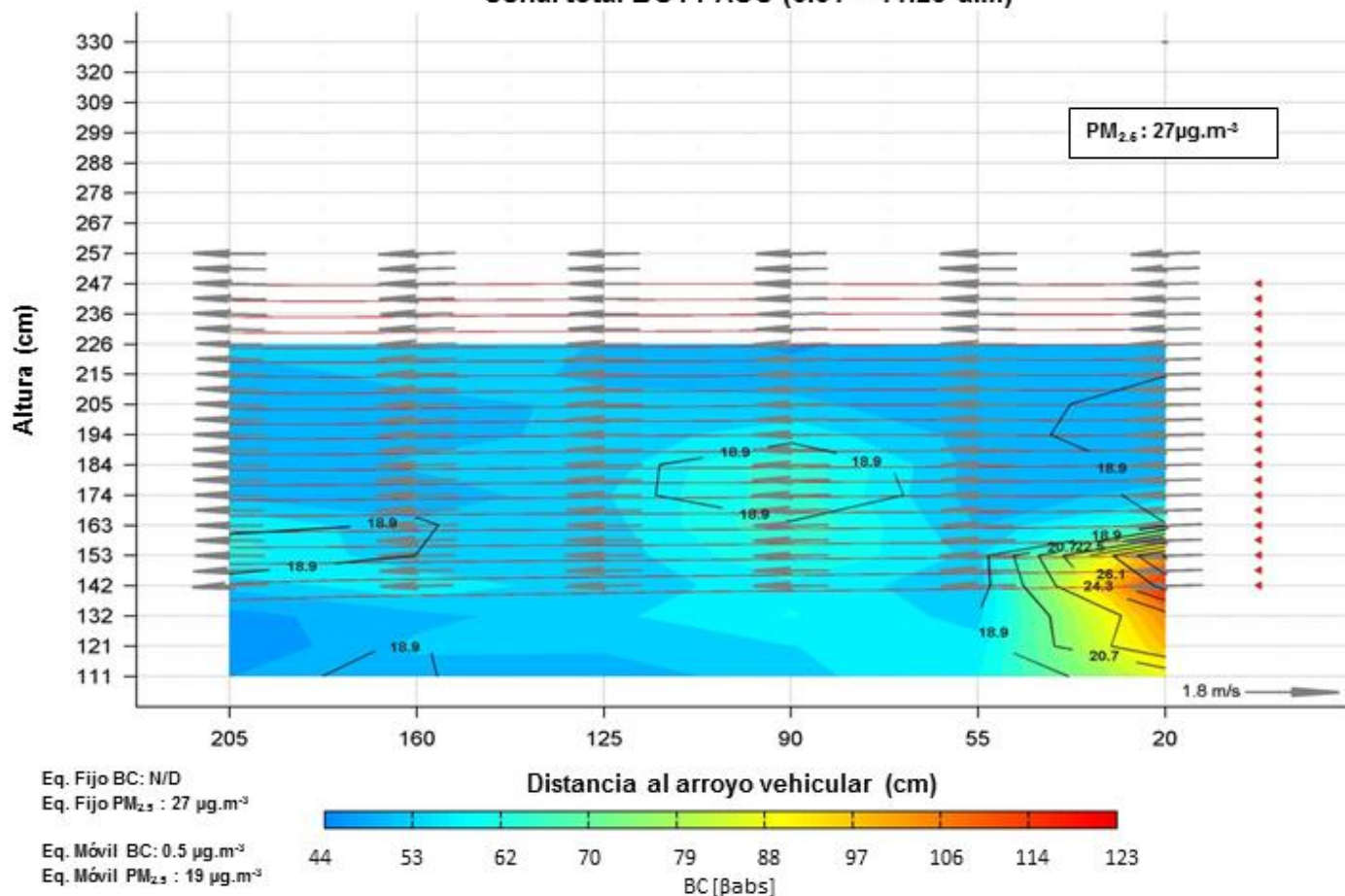


Fig. 4.10 Señal total de la distribución espacial de partículas 2.5 μm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el sábado 28_03_15 en el sitio de muestreo

En la figura 4.10 se observa que, en promedio, los contaminantes no se dispersan rápidamente y se localizan a una sola altura próxima al arroyo vehicular. Recuérdese que para este día, la temperatura estuvo más baja que en los anteriores. El mismo comportamiento se observa en la señal local, explicado por la estabilidad térmica del día como se explica más adelante.

Sábado 28/Marzo/15
 Señal local BC : PACS (6:51 – 11:23 a.m)

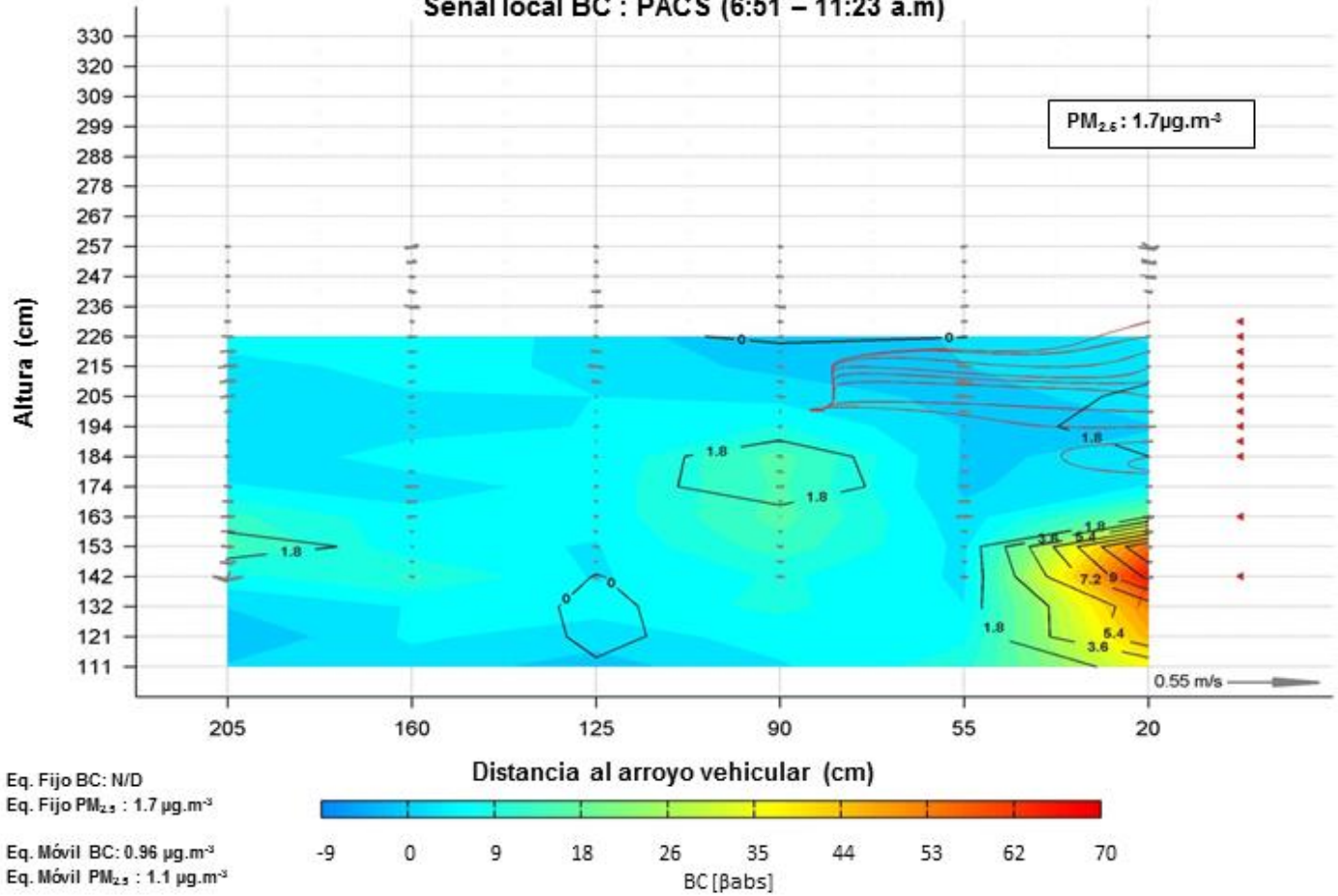


Fig. 4.11 Señal local de la distribución espacial de partículas 2.5 µm (contornos negros) y carbono negro (colores) y caracterización de vientos (flechas) el sábado 28_03_15 en el sitio de muestreo

En la figura 4.11 se observa las concentraciones locales en el sábado con frente frío, el cual influye en que la dilución de los contaminantes es menor debido a la presencia de inversiones de superficie. Esto se muestra en la fig. 4.12. Se compara los perfiles de temperatura para un día sin la presencia del frente frío y el sábado, cuando ocurre. Se aprecia que se tiene una inversión el sábado a partir de las 10:00 aproximadamente. Esto pudiera explicar el cambio en la presencia de un punto de máximos valores de PM y BC en vez de dos.

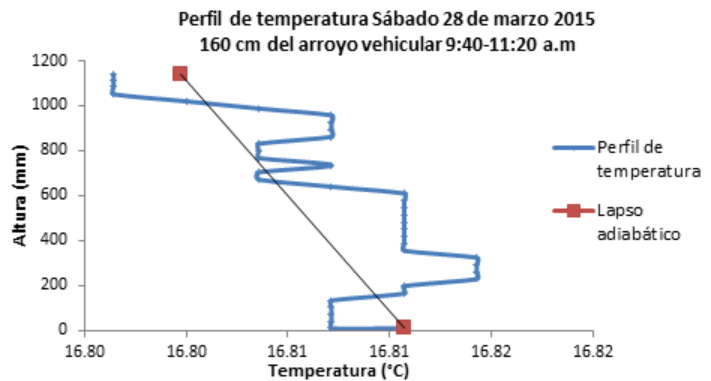
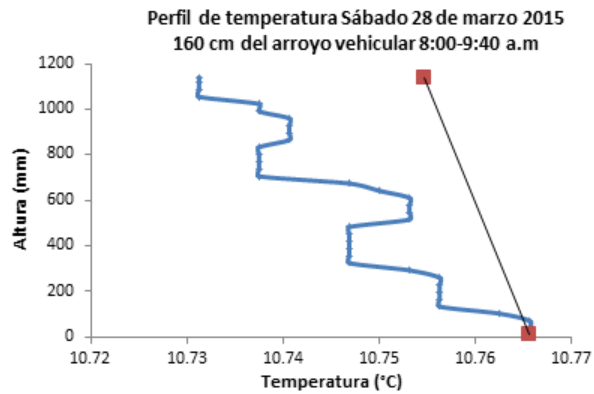
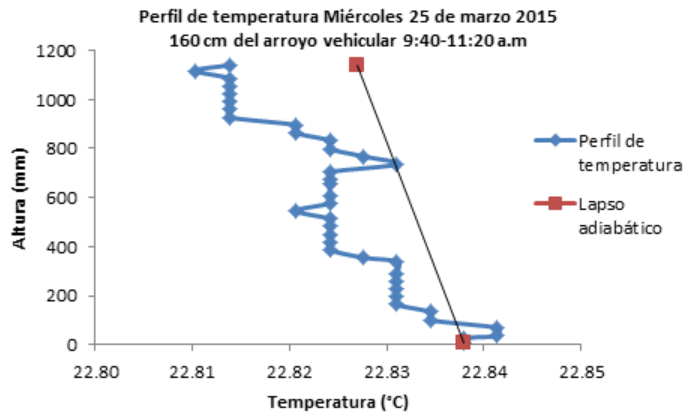
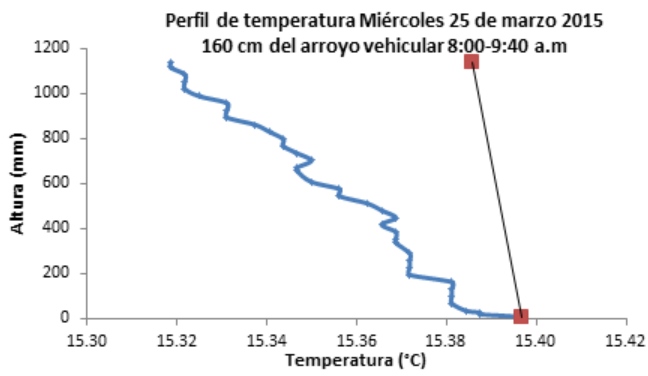


Fig. 4.12 Perfiles de temperatura (sin suavización) a 160 cm del arroyo vehicular para el miércoles (paneles superiores) y sábado (paneles inferiores). El miércoles mayormente no hay inversiones, mientras que el sábado aparece una inversión severa a partir de las 10:00 am aproximadamente. Se incluye la línea del lapso adiabático seco para comparación.

Al igual que todos los diagramas de concentraciones locales, en la figura 4.11 se pueden detallar las líneas de corriente por las que viajaría una partícula con masa cero. También se muestra a detalle la formación de ondas secundarias de menor concentración al lado de la onda principal como lo explica Jazcilevich y colaboradores en [Jazcilevich et al., 2012].

De las figuras 4.4 - 4.11, se observa:

1. Para los días miércoles y jueves, donde se tuvieron vientos calmos, la distribución de los contaminantes tanto de $PM_{2.5}$ como de BC (para el jueves el equipo de BC presentó fallas técnicas), se encuentran localizados en dos alturas. Una se localiza entre 1.1 a 1.4 m y otra entre 1.8 y 2.0 m. Ambas están a una distancia de 0.20 m del arroyo vehicular. La localización de estos máximos de concentración se explica por la morfología de las estelas de flujo de los vehículos como se muestra en la figura 4.13 [Kanda et al., 2006]. La figura 4.13a) muestra que la aerodinámica de un auto ligero coloca las concentraciones a una altura de 1m, mientras que las de un camión con caja, figura 4.13b), las coloca en 2.5 m, aproximadamente.

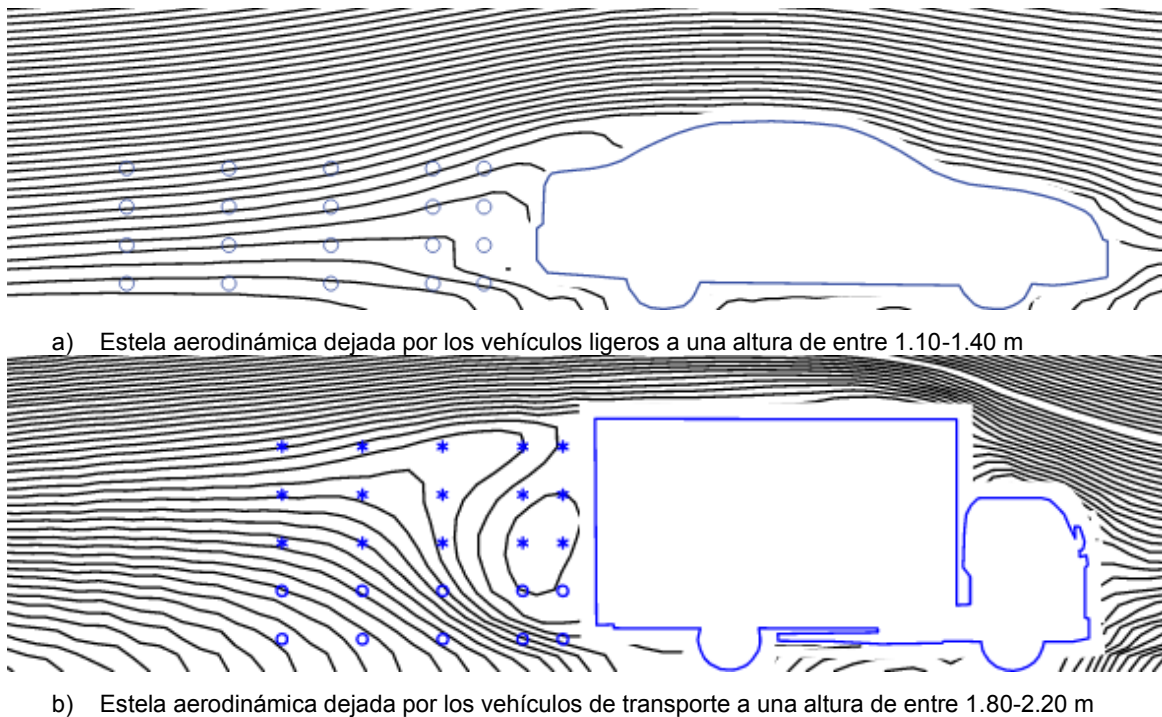


Fig. 4.13 Líneas de corriente que denotan la estela generada por los vehículos

2. Para el día viernes, en donde el viento cambio de dirección proviniendo del norte (según las rosas de viento de la RUOA), los dos puntos de máxima concentración se observan en un sitio más distante del arroyo vehicular, aproximadamente a 0.9 m de éste.

3. Para el día sábado, en donde cambió la estabilidad atmosférica fue más pronunciada (figura 4.12), se observa un solo punto de máxima concentración próximo al arroyo vehicular con una altura aproximada de 1.40 m.

4.3 Resultados de los captadores pasivos Ogawa para NOx

Una vez los filtros fueron expuestos durante el tiempo de muestreo diario (aprox. 8h), se retiraron, se extrajo el analito y se almacenaron, refrigerados por 4 días y congelados por 25, al cabo de este tiempo se analizaron por CLAR. Para reportar los resultados de las muestras, inicialmente se analizaron por CLAR, se aumentó el porcentaje de concentración perdida (ver cálculo en Anexo G, ecuaciones 1 y 2) y se procedió a hacer la corrección de esa concentración por las condiciones meteorológicas de los días muestreados siguiendo el protocolo Ogawa. En el cuadro 4.1 se muestra los resultados obtenidos. El Anexo H muestra con más detalle los resultados obtenidos.

Cuadro 4.1 Resultados de los filtros para NO₂ según protocolo Ogawa.

Muestra	[ppb] NO₂	[ppb] NO	[ppb] NOx
1	282.26	716.85	999.11
2	104.40	1054.70	1159.10
3	105.09	872.40	977.49
4	134.87	852.02	986.89
5	<LQ	298.13	298.13
6	<LQ	195.32	195.32
7	898.97	-158.00	740.97
8	84.69	1053.18	1137.86
9	528.86	526.45	1055.31
10	76.22	212.19	288.41
11	281.41	93.19	374.60
12	722.71	-26.78	695.93
13	115.83	282.09	397.92
14	212.36	358.74	571.10
15	Blanco	Blanco	Blanco
16	<LQ	203.33	203.33
17	231.32	-64.52	166.80
18	54.92	321.27	376.19
19	1051.78	-617.04	434.74
20	213.55	697.63	911.17
21	111.87	859.38	971.25
22	100.31	1046.29	1146.61
23	279.82	516.16	795.98
24	65.39	261.58	326.97
25	115.91	503.93	619.84
26	405.11	87.46	492.57
27	52.43	277.00	329.43
28	162.50	425.38	587.88
29	278.58	245.50	524.08
30	420.54	826.48	1247.01
31	235.01	969.22	1204.23
32	298.20	877.91	1176.12
33	142.89	712.23	855.12
34	175.95	599.51	775.46
35	270.21	287.00	557.21

36	82.06	481.91	563.98
37	208.31	336.72	545.03
38	340.00	72.05	412.05
39	307.93	273.28	581.21
40	180.05	97.41	277.45
41	115.74	1491.86	1607.60
42	Blanco	Blanco	Blanco

Las líneas sombreadas corresponden a filtros desechados, por daño de los mismos

Los filtros de mayor y menor concentración de NO_x capturados por los muestreadores Ogawa en el sitio de estudio, muestran según la figura 4.14 que:

1. La concentración más baja de NO₂, NO y NO_x se presentaron a 1.0 m de altura en el punto 2, con valores de < 4.0, 72.0 y 195.3 ppb respectivamente.
2. Las concentraciones más altas de NO y NO_x se presentaron a 1.5 m de altura en el punto 2, con valores de 1491.9 y 1607.9 ppb respectivamente.
3. La concentración más alta de NO₂ se presentó a 1.0 m de altura en el punto 1, con 528.9 ppb.
4. Se descartan 4 captadores pasivos (filtro para NO_x y filtro para NO₂) debido a que se obtuvo valores negativos en la cuantificación.
5. Los filtros presentaron saturación dos horas después de retirar las muestras, debido a un aumento considerable de la humedad relativa en el sitio.

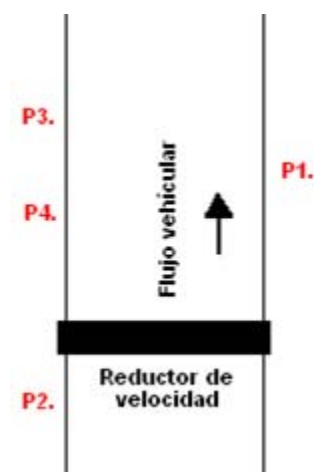


Fig. 4.14 Ubicación de los captadores pasivos Ogawa en el sitio de muestreo

Las características de ubicación de cada uno de los filtros se presentan en el Anexo I.

5. CONCLUSIONES

Gracias a los resultados de las mediciones obtenidas durante la campaña de muestreo, se determinó la concentración de $PM_{2.5}$, el coeficiente de absorción de BC y la distribución espacial de estos contaminantes atmosféricos cerca de la carretera en un ambiente urbano. Las constantes espaciales fueron 0.35 m y los temporales del orden de 1 200 s (20 min), para encontrar promedios de 4 a 7 horas. Para lograr esto: 1) se construyó expofeso el equipo denominado PACS capaz de trasladar en forma controlada los equipos de mediciones en tiempo real de $PM_{2.5}$ y BC, pudiendo determinar el tiempo y posición de cada medición, 2) Se separaron las señales conteniendo las concentraciones de $PM_{2.5}$ y los coeficientes de absorción para BC locales y de área mediante un filtro pasobajas, usando programación en MATLAB.

Se encontró que, bajo las condiciones de nuestro experimento en campo, típicamente se puede esperar que:

- a) Para vientos locales en calma, la mayor exposición a la distribución de $PM_{2.5}$ y BC se encuentran en dos puntos localizados, uno a una altura de entre 1.10-1.40 m, y otro a 1.80-2.20 m. Ambos se encuentran a unos 0.20 m del arroyo vehicular.
- b) Para vientos locales del norte la exposición máxima se encontró en dos puntos a un altura de entre 1.40-1.60 y 1.90-2.20 m, pero a una distancia de entre 0.90 y 1.25 m del arroyo vehicular
- c) Para uno de los días se encontró un solo punto de concentración máxima, posiblemente por las condiciones locales de estabilidad atmosférica.

Lo anterior muestra que, aunque la distribución de las concentraciones depende del flujo así como de la meteorología local, se pueden establecer patrones como la formación de dos puntos de concentración: uno superior y uno inferior. Esto se explica por la manera en que se establece la estela generada por la aerodinámica de los vehículos: mientras que los vehículos ligeros tienden a formar una recirculación a 1 m, los vehículos pesados de transporte y pasajeros generan recirculaciones a 1 y 2.5 m aproximadamente, explicado por Kanda y colaboradores [Kanda et al., 2006]. La excepción fueron las concentraciones del sábado, donde se presentó una sola zona de concentraciones, aproximadamente a 1m de altura. Probablemente esto se debió a la presencia de una fuerte inversión a 20 cm de la superficie.

Mediante el uso de captadores pasivos Ogawa, también se estableció la distribución de NOx a lo largo del arroyo vehicular en la región de estudio. La metodología implementada para encontrar las concentraciones captadas, validada para cromatografía líquida de alta resolución, mostró límites de detección y cuantificación óptimos para el estudio realizado, con valores de 1.0 y 4.0 ppb para nitritos y de 2.0 y 7.0 ppb para nitratos. En cuanto a la distribución espacial de NOx al lado de un arroyo vehicular, los resultados mostraron que los valores mínimos y máximos se presentaron al lado de un reductor de velocidad a una altura de 1.0 y 1.5 metros respectivamente excepto para NO₂.

6. RECOMENDACIONES

- Antes de empezar cualquier medición es indispensable llevar a cabo la calibración de los equipos. De esta manera además de obtener datos confiables, se podrá saber la incertidumbre de la medición y/o las condiciones óptimas para su uso.
- Dado a que no hay un sólo data logger como centro de control para todos los equipos utilizados que proporcione un sólo dato de tiempo, es muy importante sincronizar los relojes de cada uno de los equipos ya que son mediciones de lectura por segundo un pequeño desajuste puede conllevar a análisis erróneos.
- La ubicación de los equipos al lado de una barrera urbana permitió establecer la importancia de su presencia, obteniendo un microambiente en el sitio de estudio. Se recomienda continuar el análisis en un sitio despejado, donde estas barreras no sean influyentes y realizar una comparación de resultados.
- Dado a los resultados de distribución espacial de los contaminantes atmosféricos y lo encontrado en la literatura con respecto al efecto de los mismos en diferentes escalas meteorológicas, es necesario llevar un registro visual de la morfología de los autos y de la actividad vehicular en todos los días muestreados.
- Para la obtención de concentración de carbono negro a partir de los datos proporcionados por el equipo PAS (longitud de onda 532 nm), es importante tener en cuenta que el MAC deberá obtenerse de forma experimental empleando un analizador columbimétrico de carbono.
- Se recomienda para una mejor difusión de óxidos de nitrógeno en los captadores pasivos, colocar el triplicado de los cilindros en una misma carcasa. De lo contrario se obtiene diferencia de concentración hasta del 50% ya que la captura de estos contaminantes se hace muy cercana a la fuente.

7. BIBLIOGRAFÍA

Adams, H.S., Nieuwenhuijsen, M.J., Colvile, R.N., McMullen, M.A.S., and Khandelwal, P., 2001. Fine particle (PM_{2.5}) personal exposure levels in transport microenvironments, London Uk. *The Science of the Total Environment* 279, 29-44.

Alois, D., and Wagner, G., 2001. El cuerpo humano, enciclopedia de la OIT, tomo 10: aparato respiratorio. España.

Babor, J., and Ibarz, J., 1974. Química general moderna. Ed. Marín. España

Baird, C., 2001. Química ambiental. Ed Reverté, Barcelona- España.

Birkhäuser, B., 1987. *Advances in Aerobiology*. Vol. 51. Editor Boehm and Leuschner. Switzerland.

Brown, R. 2001. General principles of diffusive sampling. In: E. DR saeger (editor), the proceeding the international conference measuring air pollutants by diffusive sampling held in Montpellier. European communities.

Cass, G., 1998. Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(6)356-366.

Chan, L., Kwok, W.S., and Chan, C.Y., 2000. Human exposure to respirable suspended particulate and airborne lead in different roadside microenvironments. *Chemosphere* 41, 93-99.

Ciemat (editor). 2002. Química analítica de los contaminantes medio ambientales. Serie ponencias. Ed ciemat. Madrid-España.

Cortez, M., Holguin, F., Flores, S., and Romieu, I., 2004. Niveles ambientales de las PM_{2.5} y distancia a una vía de alto tránsito en ciudad Juárez, Chihuahua, México. *Salud Pública de México* 46, 534-537.

Cuerva, A., and Sanz, A., 2007. Aerodinámica civil y energía eólica. Anexo E: anemometría sónica. Instituto Universitario de Micro-gravedad "Ignacio Da Riva" IDR/UPM. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid- España.

Durant, J., and 9 others, 2014. Comparison of ambient airborne PM_{2.5}, PM_{2.5} absorbance and nitrogen dioxide ratios measured in 1999 and 2009 in three areas in Europe. *Science of the Total Environment* 487, 290-298.

Esteve, V. y Delgado, J., 1999. Contaminación atmosférica. Universidad de Jaume. Castellón- España.

Galán, D., Fernández, R., Díaz, E., y Herce, M., 2001. Estudio de las concentraciones de ozono superficial en la atmosfera de la comunidad de de Madrid usando muestreadores pasivos. *Revista de Salud Ambiental* 1, 20-29.

Gómez, J.E., and 10 others, 2004. Commuters' exposure to PM_{2.5}, CO, and benzene in public transport in the metropolitan area of Mexico City. *Atmospheric Environment* 38, 1219-1229.

Gómez, M., 2010. Evaluación de los niveles de contaminación en las zonas urbanas del valle de aburrá. *Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid. Universidad de Antioquia. Medellín- Colombia. Reporte 543, 24p.*

Goody, R. 1995. *Principles of atmosphere physics and chemistry.* Oxford University press, New York.

Gulliver, J. and Briggs, D., 2004. Personal exposure to particulate air pollution in transport microenvironments. *Atmospheric environmental* 38, 1-8.

Instruction manual MIE pDR-1500. Thermo fisher scientific inc. 2011 part number 105983-00.

Jazcilevich, A., Wellens, A., Siebe, C., Rosas, I., Bornstein, R., and Riojas, H., 2012. Application of a stochastic vehicular wake erosion model to determine PM_{2.5} exposure. *Aeolian Research*, 4, 31-37.

Jorba, O., 2005. Simulación de los campos de viento de la península Ibérica y el área geográfica de Catalunya con alta resolución espacial para distintas situaciones meteorológicas típicas. Tesis doctoral capítulo 6. Universidad de Catalunya. Barcelona.

Kanda, I., Uehara, K., Yamao, Y., Yoshikawa, Y., and Morikawa, T., 2006. A wind-tunnel study on exhaust gas dispersion from road vehicles—Part I: Velocity and concentration fields behind single vehicles. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 94, 639–658.

Leong, S., Muttamara, S., and Laortanakul, P., 2001.. Evaluation of air pollution burden from contribution of motorcycle emission Bangkok. *Water, air and soil pollution* 131, 41-60.

Liu, L., Koutrakis, P., Leech, J., and Broder, I., 1995. Assessment of ozone exposures in the greater metropolitan Toronto area. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45 (4) 223-234.

Liu, L., Delfino, R., and Koutrakis, P., 1997. Ozone exposure assessment in the southern California community. *Environmental Health Perspectives*. 105(1) 58-65.

MacNaughton, P., Melly, S., Vallarino, J., Adamkiewicz, G., and Spengler, J., 2014. Impact of bicycle route type on exposure to traffic-related air pollution. *Science of the Total Environment* 490, 37-43.

Mohammadyan, M. and Shmore, M., 2005. Personal exposure and indoor PM_{2.5} concentrations in an urban population. *Indoor Built Environ* 14; 3-4:313-320.

Mukerjee, S., Smith L., Norris, G., Morandi, M., Gonzales, M., Noble, C., Neas, L., and Özkaynak, H., 2004. Field method comparison between passive air samplers and continuous monitors for VOCs and NO₂ in El Paso, Texas. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54 (3) 307-319.

Ogawa NO, NO₂, NO_x and SO₂, 2006. Sampling protocol using the Ogawa sampler. Institute of Environmental Science. Yokohama-Japan.

Ott W., Mage D., and Thomas J., 1992. Comparison of microenvironmental CO concentrations in two cities for human exposure modeling. *J Exp Anal Environ Epidemiol*, 2, 249-267.

Ouyang, W., Guo, B., Cai, G., Li, Q., Han, S., Liu, B., and Liu, X., 2014. The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing. *Science of The Total Environment*, 505, 306-314.

Preutthipan, A., Udomsubpayakul, U., Chaisupamongkollarp, T., and Pentamwa, P., 2004. Effect of PM₁₀ pollution in Bangkok on Children with and without asthma. *Pediatric Pulmonology*, 37 187 – 92.

Riediker, M., Williams, R., Devlin, R., Griggs, T., and Bromberg, P., 2003. Exposure to particulate matter, volatile organic compounds, and other air pollutants inside patrol cars. *Environmental Science & Technology* 37, 2084-2093.

Skoog, D., Holler, F. and Nieman, T., 2001. *Principios de análisis instrumental*, 5 ed. Mcgraw-Hill. Aravaca -Madrid.

Ta, W., Wang, T., Xiao, H., Zhu, X., and Xiao, Z., 2004. Gaseous and particulate air pollution in the Lanzhou Valley, China. *Science of the Total Environment* 320, 163-176.

Wark, K. and Warner, C., 2000. *Contaminación del aire, origen y control*. Editorial Limusa S.A. grupo Noriega editors, México.

Warneck, P., 1988. *Chemistry of the natural atmosphere volume 41*. Academic press, inc. London.

Watanabe, M., Takamatsu, T., Koshikawa, M., Sakamoto, K., and Inubushi, K., 2006. Simultaneous determination of atmospheric sulfur and nitrogen oxides using a battery operated portable filter pack sampler. *The Royal Society of Chemistry: Journal of Environmental Monitoring Paper* 8 167-173.

Xianlei, Z., Fanglan M., Hui, L., Dapeng, W., and Tieguan, W., 2010. Evaluation and comparison of measurement methods for personal exposure to fine particles in Beijing, China. *Bull environmental contamination and toxicology* 84, 29-33.

Xuan, D., Qian, K., Weihua, G., Shaojun, Z., and Lixin, F., 2010. Characterization of personal exposure concentration of the fine particles for adults and children exposed to high concentrations in Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences* 22 (11)1757-1764.

Yan, N., Wu, G., Zhang, X., Zhang, C., Xu, T., and Lazhu., 2014. Variation of aerosol optical properties from AERONET observation at Mt. Muztagh Ata, Eastern Pamir's. *Atmospheric research* 153, 480-488.

Páginas Web recomendadas

- ✓ www.oms.org. Ultima consulta marzo 2015
- ✓ www.inegi.org.mx. Ultima consulta septiembre 2014
- ✓ www.inecc.gob.mx. Ultima consulta octubre 2014
- ✓ www.bvsde.paho.org. Ultima consulta noviembre 2014
- ✓ www.salud.gob.mx. Ultima consulta noviembre 2014
- ✓ www3.epa.gov. Ultima consulta enero 2015
- ✓ www.environmental-expert.com. Ultima consulta septiembre 2014
- ✓ www.iso.org. Ultima consulta noviembre 2014
- ✓ www.sedema.df.gob.mx . Ultima consulta noviembre 2015
- ✓ www.airpointer.com. Ultima consulta noviembre 2015

Anexo A

Calculo del coeficiente de variación

$$cv = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad , \quad [Ec. I]$$

CV: coeficiente de variación

S: desviación estándar

\bar{x} : promedio

donde

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad S = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n}}$$

x_1, x_2, x_3, x_n : datos

n: número de datos

Corrección por longitud de onda

$$B_{abs870} = \frac{532}{870} \times B_{abs532} \quad , \quad [Ec. II]$$

donde:

B_{abs532} : Coeficiente de absorción del PAS (coeficiente a corregir)

B_{abs870} : Coeficiente de absorción del PAX

Desviación estándar del método para la cuantificación de NOx

$$S_T = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_{n-1}^2 + S_n^2} \quad , \quad [Ec. III]$$

donde:

S_T : desviación total.

$S_1^2 + S_2^2 + S_{n-1}^2 + S_n^2$: Suma de las desviaciones al cuadrado de cada material utilizado durante el proceso.

Intervalo de confianza

$$\bar{X} = t \cdot S \quad , \quad [Ec. IV]$$

donde

\bar{X} : promedio

t: T-student al 95% de confianza es: para n=10: 1.81, para n=20: 1.72 y para n=30: 1.69

S: desviación estándar

Anexo B

1. Preparación de la curva de calibración:

En el cuadro 1 se presentan los niveles de concentración de la curva de calibración en los laboratorios donde se validó la técnica para la cuantificación de óxidos de nitrógeno.

Cuadro 1. Niveles de concentración de la curva de calibración.

Nivel	Laboratorio Cromatografía Líquida	Laboratorio Geología Ambiental	
	[NO ₂ , NO ₃] ppm	[NO ₂] ppm	[NO ₃] ppm
1	0.5	0.05	0.05
2	1.0	0.1	0.1
3	2.0	0.3	0.3
4	3.0	0.5	0.5
5	4.0	1.0	1.0
6	5.0	2.0	2.0
7	---	---	3.0

2. Límites de detección y cuantificación:

Cada curva de calibración se preparó por triplicado para obtener los LD y LQ teóricos, en el cuadro 2 y 3 se muestran los resultados:

Cuadro 2. Límites de detección y cuantificación teóricos de nitritos y nitratos en el laboratorio de cromatografía líquida.

	NITRITOS			NITRATOS		
	Pendiente	Intercepto	Linealidad	Pendiente	Intercepto	Linealidad
	9812.90	1131.10	0.998	8880.60	863.62	0.999
	9652.00	460.42	0.998	8256.30	2495.10	0.994
	9874.00	1257.30	0.998	8468.00	1518.00	0.996
Promedio	9779.63	-----	-----	8534.96	-----	-----
Desviación	-----	428.32	-----	-----	821.04	-----
LD_T	0.14 ppm			0.32 ppm		
LQ_T	0.44 ppm			0.96 ppm		

Cuadro 3. Límites de detección y cuantificación teóricos y experimentales de nitritos y nitratos en el laboratorio de geología ambiental.

	NITRITOS			NITRATOS			
	Pendiente	Intercepto	Linealidad	Pendiente	Intercepto	Linealidad	
	13.98	0.018	0.999	17.59	0.053	0.998	
	14.36	0.079	0.998	19.02	0.070	0.998	
	14.60	0.0104	0.998	19.20	0.078	0.994	
Promedio	14.32	-----	-----	18.60	-----	-----	
Desviación	-----	0.0055	-----	-----	0.013	-----	
LD_T	1.0 ppb	LD_E	1.0 ppb	LD_T	2.0 ppb	LD_E	2.0 ppb
LQ_T	4.0 ppb	LQ_E	4.0 ppb	LQ_T	7.0 ppb	LQ_E	5.0 ppb

3. Repetibilidad:

Se preparó la curva de calibración por triplicado para evaluar repetibilidad. En el cuadro 4 se muestra el área bajo la curva de cada estándar para ambos analitos en el primer día de análisis por el cromatografo.

Cuadro 4. Repetibilidad de las curvas de nitritos y nitratos primer día de análisis en el cromatografo

Nivel ppm	Nitritos				Nitratos			
	Curva A (mV)	Curva B (mV)	Curva C (mV)	CV (%)	Curva A (mV)	Curva B (mV)	Curva C (mV)	CV (%)
0.5	4393.25	4636.90	4460.10	2.8	5403.50	5585.40	5243.65	3.16
1	8289.85	8167.05	8549.50	2.34	10217.30	10055.55	9313.90	4.88
2	18362.40	19426.25	17682.90	4.75	18288.45	18680.20	19804.05	4.15
3	28389.05	28366.40	28177.30	0.41	26791.55	28880.55	27682.80	3.77
4	37141.20	38184.50	37795.25	1.40	36482.85	36222.90	34795.25	2.53
5	48737.55	47761.95	48839.20	1.23	45647.65	42518.45	43522.90	3.64

Los coeficientes de variación de cada nivel de las tres curvas están por debajo del 5%, lo que sugiere que no hay diferencia significativa entre los datos.

4. Precisión intermedia:

Para la evaluación de la precisión intermedia, las tres curvas de calibración del laboratorio 1 se analizaron diferente día por diferente analista, los resultados se muestran en el cuadro 5.

Cuadro 5. Precisión intermedia para nitritos 1 y 2 día de análisis por el cromatografo

Concentración ppm	Promedio áreas de 3 Curvas. Día 1	Promedio áreas de 3 curvas. Día 2	Diferencia de áreas
0.50	4430.08	4380.72	49.36
1.00	8335.47	8267.17	68.30
2.00	18667.58	18490.52	177.11
3.00	28310.92	26832.98	1477.94
4.00	37706.98	35978.40	1728.58
5.00	48446.23	45006.27	3439.96

t experimental 2.20 t teórica 2.57 para n= 6 al 95%

Al encontrar que el promedio de las áreas de los estándares de mayor concentración difieren en mayor proporción que los de menor entre los diferentes días, se decide evaluar la estabilidad de los estándares. Los resultados se muestran en el Anexo C.

Anexo C

1. Estabilidad de los estándares:

Para evaluar la estabilidad de los analitos, se preparó y se analizó por CLAR tres curvas de calibración, se almacenaron los estándares en refrigeración y se repitió su análisis varios días en la semana. Los resultados muestran un decaimiento de la pendiente como se observa en la figura 1.

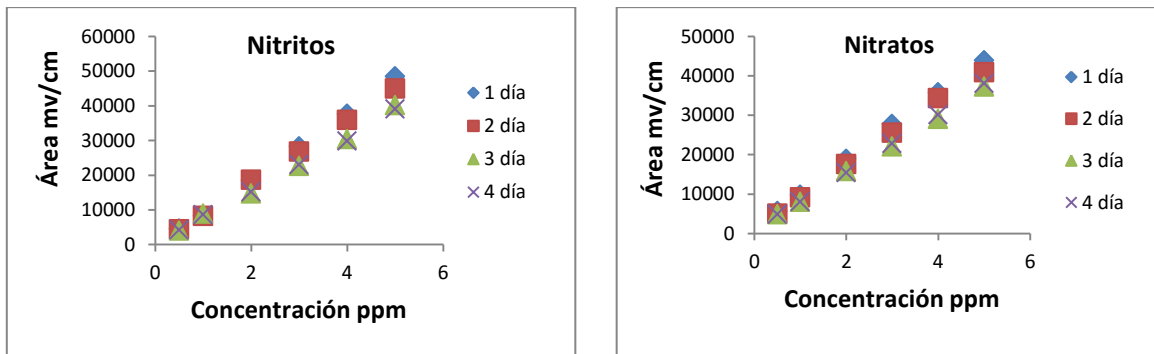


Fig. 1 Decaimiento de la sensibilidad de las curvas de calibración.

Los días enumerados de la figura 1 corresponden a los días de análisis de los estándares por el cromatografo con diferente tiempo de almacenamiento: 0, 4, 6 y 7 días respectivamente. A los datos obtenidos (promedio de las áreas de cada nivel) se aplicó una prueba t para saber si las curvas obtenidas son significativamente diferentes o no. En el cuadro 1 se observan los resultados obtenidos:

Cuadro 1. Prueba t para las aéreas promedio de los diferentes niveles de concentración de las tres curvas de cada día

Nitritos		Nitratos	
Día (pendiente)	t-studet	Día (pendiente)	t-studet
1(9779.7) y 2 (9061.4)	2.20	1(8535.0) y 2 (8073.9)	4.17
1(9779.7) y 3(7794.4)	2.84	1(8535.0) y 3(7115.7)	3.94
1(9779.7) y 4(7542.7)	2.66	1(8535.0) y 4(7381.1)	4.41
t teórica 2.57 para n= 6 al 95%			

Con los resultados se concluye: 1. Preferiblemente la curva con la que se debe cuantificar los analitos es con la curva analizada el mismo día de preparación debido a su mayor sensibilidad (capacidad de distinguir entre dos concentraciones de valor próximo). 2. Una vez se extraen los analitos la cuantificación de nitratos debe hacerse el mismo día, para el caso de los nitritos las muestras podrán soportar un tiempo de almacenamiento máximo hasta de cuatro días.

Anexo D

1. Evaluación del método pasivo con el automático

Se ubicó dos captadores pasivos al lado de la unidad móvil (laboratorio móvil que contiene un monitor automático que cuantifica NOx por quimioluminiscencia.) con tiempo de exposición de 24 y 417.5 horas. Los resultados para el captador expuesto por 24 horas presentaron concentraciones por debajo del límite de cuantificación del método cromatografico. El cuadro 1 muestra los resultados obtenidos para el captador con tiempo de integración de 417.5 horas.

Cuadro 1. Concentraciones de óxidos de nitrógenos captadas por diferentes equipos.

Especie	[ppb] Unidad móvil	[ppb] Captadores	% error
NO ₂	27.96	21.56	22.89
NO	21.51	23.95	11.34
NOx	49.47	45.51	7.92

El porcentaje de error en la cuantificación de NO₂ se debe a que el método automático no solo cuantifica la especie NO₂, sino también algunas otras especies de óxidos de nitrógeno. Sin embargo para las otras dos especies el error es bajo. En la figura 1 se observa la ubicación de los captadores pasivos Ogawa y la toma de muestra de la unidad móvil.



Fig. 1 ubicación de los captadores pasivos Ogawa y la toma de muestra de la unidad móvil

Anexo E

1. Evaluación de blancos

Debido a que los filtros utilizados en los captadores Ogawa vienen impregnados con una solución química, fue necesario realizar un estudio de interferencia de la matriz con los analitos, para ello se realizó un análisis de blancos. En la figura 1 se muestran los cromatogramas obtenidos:

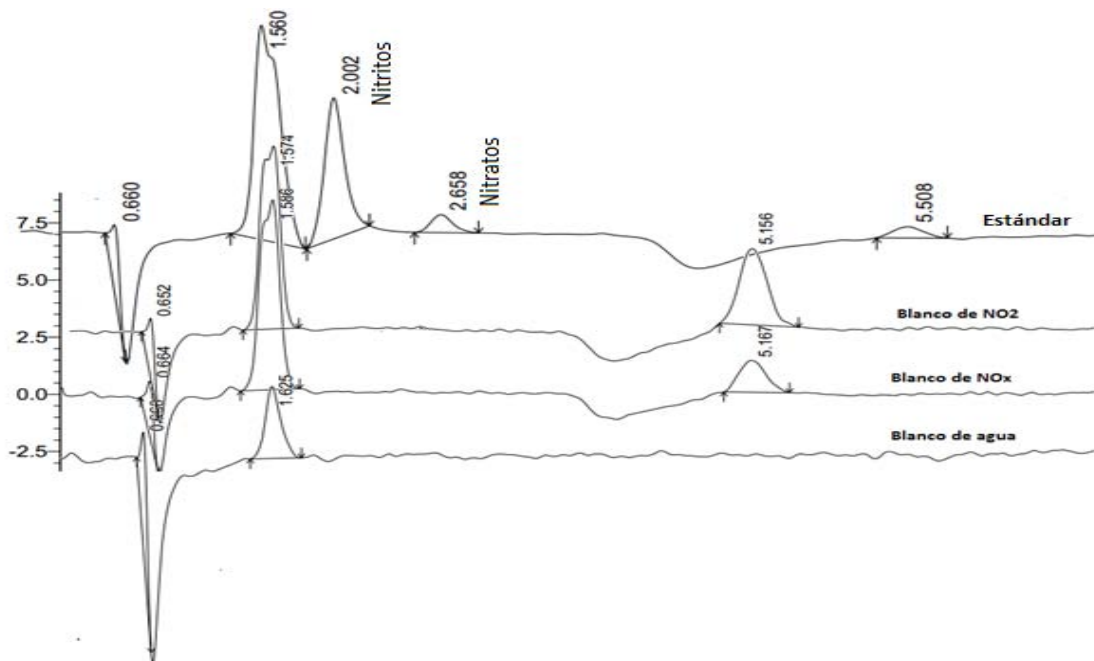


Fig. 1 Cromatogramas de análisis de blancos en la cuantificación de nitritos y nitratos por CLAR.

En la figura 1 se muestra los cromatogramas correspondientes a un estándar, el blanco de cada filtro utilizado y el de reactivos, en los que se observa que no hay señal en los tiempos de retención de los analitos de interés t_r 2.0 para nitritos y 2.6 minutos para nitratos como lo muestra el cromatograma del estándar.

Anexo F

1. Evaluación de la técnica de extracción

Según el protocolo Ogawa, la técnica de extracción del analito se lleva a cabo mediante ultrasonido por 30 minutos, debido a que en los laboratorios no se cuenta con una sonda sino con un baño de ultrasonido, se hizo necesario saber si con este es suficiente desorber completamente el analito del filtro, para ello se realizó además del ultrasonido la destrucción del filtro usando un agitador vórtex. Los resultados se muestran en el cuadro 1.

Cuadro 1. Concentraciones obtenidas en ppm de la evaluación de la técnica de extracción

Estándar de fortificación 4 ppm	Ultrasonido filtro de NO₂	Ultrasonido más vórtex filtro de NO₂	Ultrasonido filtro de NOx	Ultrasonido más vórtex filtro de NOx	CV (%)
3.72 ppm	3.88 ppm	3.90 ppm	3.96 ppm	4.10 ppm	3.56

Los resultados muestran que no hay diferencia significativa al destruir la muestra, así que se decidió que sólo se sonicarían los filtros para su extracción.

2. Evaluación de la cámara de aire inerte

Debido a que la manipulación de todas las partes de los captadores Ogawa se realizó en una cámara de aire inerte (proporciona una matriz libre de contaminantes), se evaluó una posible contaminación cruzada de los filtros por parte de esta.

Inicialmente los filtros utilizados por la cámara de aire cero son renovados, el filtro adsorbente de gases (purafil) y el filtro adsorbente de partículas (carbón activado), posteriormente se realizaron pruebas para asegurarse de su buen funcionamiento. En la figura 1 se muestran los cromatogramas del análisis de los filtros captadores de NOx que indican que no hay contaminación cruzada hasta una exposición de 4 horas al no presentar señal en los tiempos de retención de los analitos.

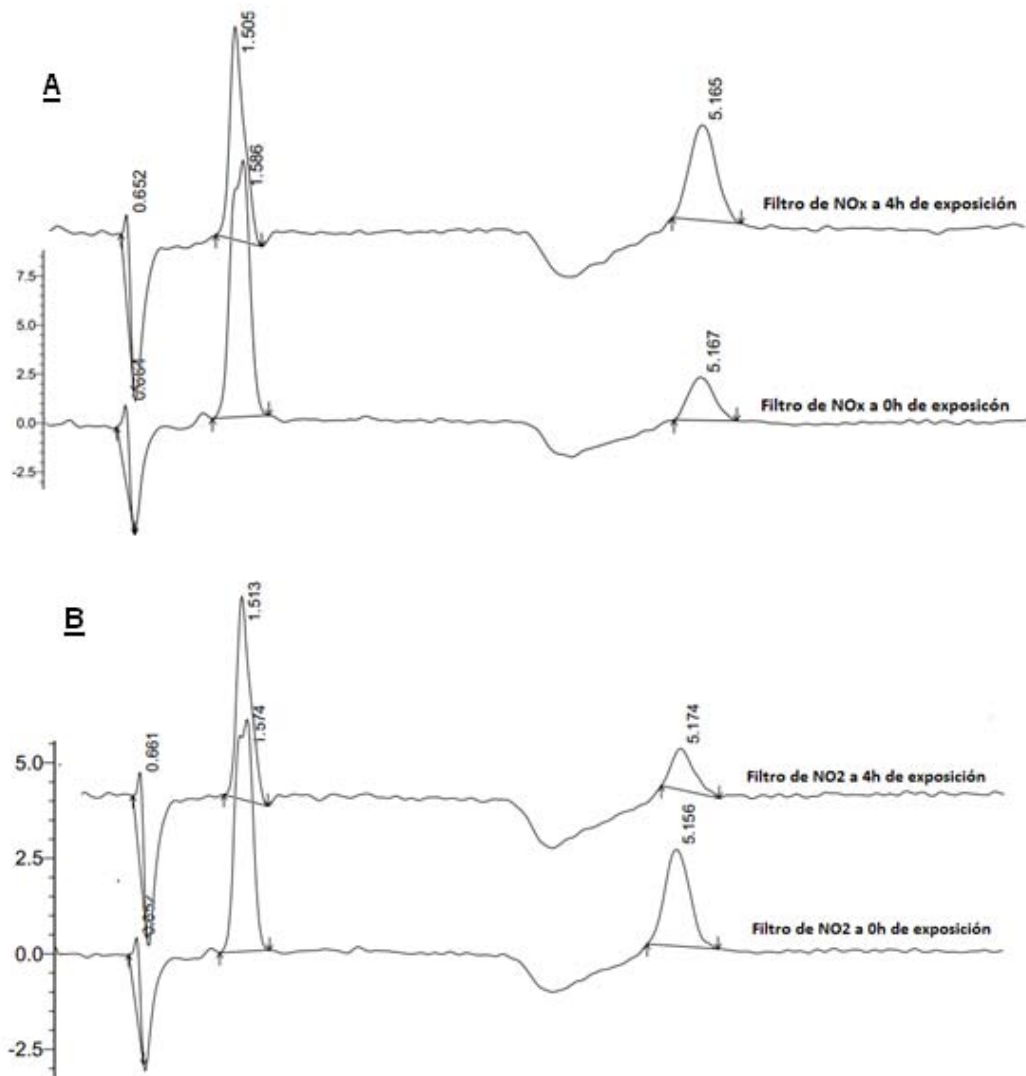


Fig. 1 Cromatogramas del análisis de contaminación cruzada. A) filtros para la captura de NOx. B) filtros para la captura de NO₂

Anexo G

1. Evaluación del tiempo de almacenamiento de muestras sin extracción

Se fortifico por triplicado unos filtros con un estándar de 4 ppm de nitritos y se almacenaron en refrigeración sin extracción hasta por 72 horas, con el fin de evaluar estabilidad del analito en el filtro durante ese tiempo. Se encontró que hasta las 72 horas no hay degradación. La figura 1 muestra los cromatogramas obtenidos:

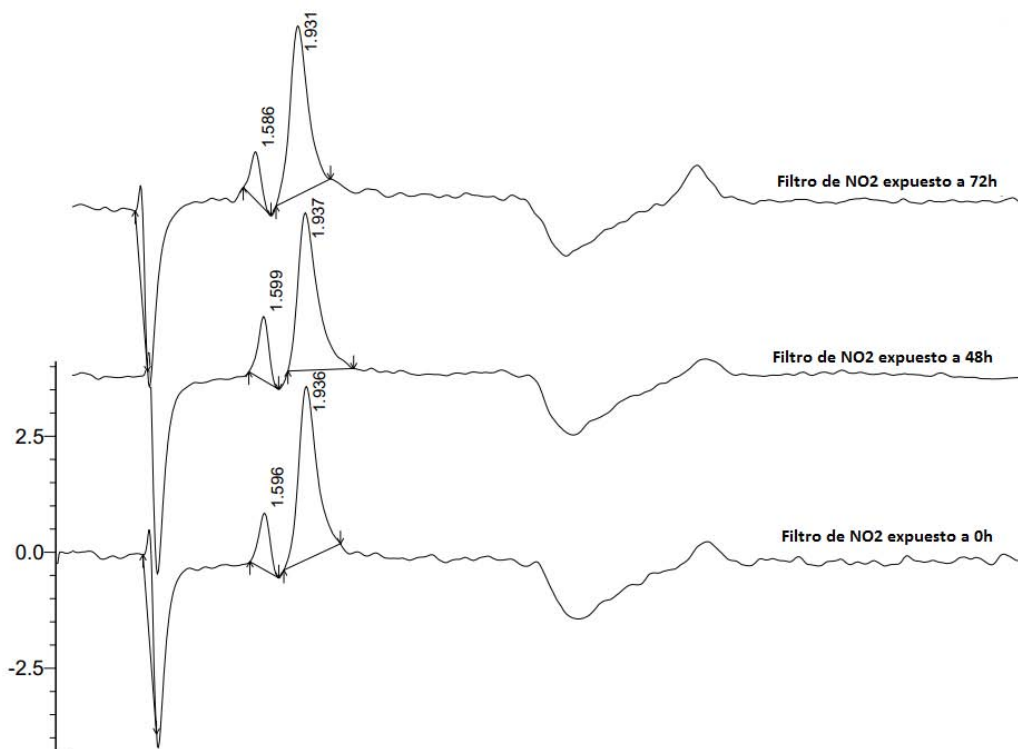


Fig. 1 Cromatogramas obtenidos en la evaluación en la estabilidad de NO₂ en filtros sin extracción

Al igual que los filtros de NO_x, los cromatogramas no presentan diferencias significativas de concentraciones. Los valores de las áreas del triplicado de cada filtro se muestran en el cuadro 1.

Cuadro 1. Concentración de óxidos de nitrógeno en filtros refrigerados por 72 horas sin extracción

	Concentración obtenida en el triplicado del filtro de NO ₂	Concentración obtenida en el triplicado del filtro de NO _x
1 muestra ppm	3.91	3.91
2 muestra ppm	3.96	3.90
3 muestra ppm	3.95	3.94
CV	0.63	0.46

Con estos resultados se establece que una vez las muestras se retiren, los filtros pueden guardarse hasta 72 horas en refrigeración. Tiempo en el cual el analito no presenta degradación alguna.

2. Porcentaje de pérdida de concentración por almacenamiento prolongado de muestras

Se fortificó por triplicado filtros de NO₂ y NO_x con un estándar de 6.7 ppm, se almacenaron al igual que las muestras reales (4 días de refrigeración y 25 de congelación) y se analizaron por CLAR. Los resultados mostraron que para filtros de NO₂ hay una pérdida del 44.3% y para los de NO_x la pérdida es de 44.02% de la concentración. A continuación se muestra los resultados obtenidos en las muestras fortificadas:

Cuadro 2. Pérdida de concentración en muestras fortificadas por almacenamiento prolongado

Muestra	Concentración Final (ppm)	Promedio (ppm)	C.V (%)	Pérdida de Concentración (%)
1-NO ₂	3.73	3.73	2.04	44.30
2-NO ₂	3.65			
3-NO ₂	3.80			
1-NO _x	3.61	3.75	3.42	44.02
2-NO _x	3.85			
3-NO _x	3.80			

Este porcentaje de concentración perdido se tuvo en cuenta para calcular la concentración captada por los Ogawa en los sitios de muestreo, las ecuaciones utilizadas son:

$$\text{concentració real } NO_2 = \frac{\text{concentració obtenida del cromatograma} \times 100}{(100 - 44.30)} \quad [EC.1]$$

$$\text{concentració real } NO_x = \frac{\text{concentració obtenida del cromatograma} \times 100}{(100 - 44.02)} \quad [EC.2]$$

La ecuación 1 se utilizó en los filtros captadores de NO₂ y la ecuación 2 se utilizó en los filtros captadores de NO_x, obteniendo la concentración real en cada filtro, posteriormente se realiza el seguimiento del protocolo Ogawa.

Anexo H

Cuadro 1. Resultados de los filtros para NO₂ aplicando el protocolo Ogawa

Filtro	[ppm] cromatograma	W acumulado (ng)	α NO ₂	[ppb] por protocolo Ogawa
1-NO ₂	0.25	2016.74	65.08	282.26
2-NO ₂	0.09	741.10	65.08	104.40
3-NO ₂	0.09	741.10	65.09	105.09
4-NO ₂	0.12	946.96	65.09	134.87
5-NO ₂	<LQ			
6-NO ₂	<LQ			
7-NO ₂	0.71	5681.74	65.19	898.97
8-NO ₂	0.07	535.24	65.19	84.69
9-NO ₂	0.47	3730.45	65.07	528.86
10-NO ₂	0.067	535.24	65.08	76.22
11-NO ₂	0.25	1976.26	65.07	281.41
12-NO ₂	0.63	5064.16	65.08	722.71
13-NO ₂	0.09	741.10	65.18	115.83
14-NO ₂	0.17	1358.68	65.18	212.36
15-NO ₂		Blanco		
16-NO ₂	<LQ			
17-NO ₂	0.22	1770.40	65.20	231.32
18-NO ₂	0.07	535.24	64.95	54.92
19-NO ₂	1.28	10251.14	64.95	1051.78
20-NO ₂	0.23	1810.88	65.09	213.55
21-NO ₂	0.118	946.96	65.09	111.87
22-NO ₂	0.14	1152.82	64.91	100.31
23-NO ₂	0.40	3211.42	64.92	279.82
24-NO ₂	0.07	535.24	65.12	65.39
25-NO ₂	0.12	946.96	65.12	115.91
26-NO ₂	0.52	4142.17	64.94	405.11
27-NO ₂	0.07	535.24	64.94	52.43
28-NO ₂	0.14	1152.82	66.53	162.50
29-NO ₂	0.25	1976.26	66.53	278.58
30-NO ₂	0.35	2799.70	66.54	420.54
31-NO ₂	0.20	1564.54	66.54	235.01
32-NO ₂	0.25	1976.26	66.54	298.20
33-NO ₂	0.15	946.96	66.54	142.89
34-NO ₂	0.14	1152.82	66.54	175.95
35-NO ₂	0.22	1770.40	66.54	270.21
36-NO ₂	0.07	535.24	66.54	82.06
37-NO ₂	0.17	1358.68	66.54	208.31
38-NO ₂	0.27	2182.12	66.53	340.00
39-NO ₂	0.25	1976.26	66.53	307.93
40-NO ₂	0.14	1152.82	66.53	180.05
41-NO ₂	0.09	741.10	66.53	115.74
42-NO ₂		Blanco		

Las líneas sombreadas corresponden a filtros desechados por daño de los mismos

Cuadro 2. Resultados de los filtros para NOx aplicando el protocolo Ogawa

Filtro	[ppm] cromatograma	W acumulado total (ng)	W acumulado NO (ng)	α NO	[ppb] NO	[ppb] NOx
1-NOx	1.04	8313.14	6296.40	52.94	716.85	999.11
2-NOx	1.24	9951.20	9210.10	52.91	1054.70	1159.10
3-NOx	1.04	8313.14	7572.04	52.88	872.40	977.49
4-NOx	1.04	8313.14	7366.18	52.86	852.02	986.89
5-NOx	0.30	2375.19	2375.19	51.71	298.13	298.13
6-NOx	0.20	1556.16	1556.16	51.71	195.32	195.32
7-NOx	0.55	4422.76	-1258.98	51.70	-158.00	740.97
8-NOx	1.12	8927.41	8392.18	51.70	1053.18	1137.86
9-NOx	1.04	8313.14	4582.69	52.73	526.45	1055.31
10-NOx	0.30	2375.19	1839.95	52.70	212.19	288.41
11-NOx	0.35	2784.70	808.44	52.68	93.19	374.60
12-NOx	0.60	4832.27	-231.89	52.67	-26.78	695.93
13-NOx	0.37	2989.46	2248.36	52.32	282.09	397.92
14-NOx	0.53	4218.00	2859.32	52.32	358.74	571.10
15-NOx			Blanco			
16-NOx	0.25	1965.67	1965.67	51.62	203.33	203.33
17-NOx	0.14	1146.64	-623.76	51.62	-64.52	166.80
18-NOx	0.55	4422.76	3887.52	52.31	321.27	376.19
19-NOx	0.35	2784.70	-7466.44	52.31	-617.04	434.74
20-NOx	1.14	9132.17	7321.29	52.60	697.63	911.17
21-NOx	1.24	9951.20	9004.24	52.59	859.38	971.25
22-NOx	1.99	15889.16	14736.34	52.97	1046.29	1146.61
23-NOx	1.31	10472.44	7261.02	52.96	516.16	795.98
24-NOx	0.40	3194.21	2658.98	52.44	261.58	326.97
25-NOx	0.76	6060.81	5113.86	52.42	503.93	619.84
26-NOx	0.66	5241.79	1099.62	52.81	87.46	492.57
27-NOx	0.50	4013.24	3478.00	52.80	277.00	329.43
28-NOx	0.63	5037.03	3884.21	51.69	425.38	587.88
29-NOx	0.53	4218.00	2241.74	51.69	245.50	524.08
30-NOx	1.24	9951.20	7151.50	51.20	826.48	1247.01
31-NOx	1.24	9951.20	8386.66	51.20	969.22	1204.23
32-NOx	1.19	9541.69	7565.43	51.18	877.91	1176.12
33-NOx	0.89	7084.60	6137.64	51.18	712.23	855.12
34-NOx	0.78	6265.57	5112.75	51.12	599.51	775.46
35-NOx	0.53	4218.00	2447.60	51.12	287.00	557.21
36-NOx	0.58	4627.51	4092.28	51.11	481.91	563.98
37-NOx	0.53	4218.00	2859.32	51.11	336.72	545.03
38-NOx	0.35	2784.70	602.58	51.06	72.05	412.05
39-NOx	0.53	4261.79	2285.53	51.06	273.28	581.21
40-NOx	0.25	1965.67	812.85	51.05	97.41	277.45
41-NOx	1.65	13190.64	12449.54	51.05	1491.86	1607.60
42-NOx			Blanco			

Cuadro 3. Promedio de los datos meteorológicos a los que estuvieron expuestos cada filtro en los días muestreados.

Filtro	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Presión (atm)	Tiempo de exposición (min)
1	18.34	51.84	0.77	465
2	18.39	51.64	0.77	462
3	18.43	51.50	0.77	459
4	18.46	51.36	0.77	457
5	20.15	44.38	0.77	412
6	20.15	44.38	0.77	412
7	20.17	44.33	0.77	412
8	20.17	44.33	0.77	412
9	18.68	50.58	0.77	459
10	18.72	50.43	0.77	457
11	18.76	50.29	0.77	457
12	18.77	50.21	0.77	456
13	19.20	48.11	0.77	417
14	19.20	48.11	0.77	417
15			Blanco	
16	20.30	43.80	0.77	499
17	20.30	43.80	0.77	499
18	19.48	48.12	0.77	633
29	19.48	48.12	0.77	633
20	18.86	49.81	0.77	552
21	18.87	49.75	0.77	551
22	18.50	52.04	0.77	746
23	18.51	52.00	0.77	745
24	19.09	48.83	0.77	533
25	19.10	48.76	0.77	532
26	18.71	51.12	0.77	664
27	18.72	51.07	0.77	663
28	18.65	44.28	0.77	472
29	18.65	44.28	0.77	472
30	19.45	41.17	0.77	443
31	19.45	41.17	0.77	443
32	19.48	41.03	0.77	441
33	19.48	41.03	0.77	441
34	19.56	40.71	0.77	436
35	19.56	40.71	0.77	436
36	19.59	40.61	0.77	434
37	19.59	40.61	0.77	434
38	19.69	40.28	0.77	427
39	19.69	40.28	0.77	427
40	19.70	40.23	0.77	426
41	19.70	40.23	0.77	426
42			Blanco	

Anexo I

Cuadro 1. Características de la ubicación de los captadores pasivos.

Filtro	Característica (ubicación, altura, tiempo de exposición)
1	P3, 1m, 8h
2	d P3, 1m, 8h
3	P3, 1.5m, 8h
4	d P3, 1.5m, 8h
5	P2, 1m, 8h
6	d P2, 1m, 8h
7	P2, 1.5m, 8h
8	d P2, 1.5m , 8h
9	P1, 1m, 8h
10	d P1, 1m, 8h
11	P1, 1.5m, 8h
12	d P1, 1.5m, 8h
13	Sobre el PACS, 2.5m, 8h
14	d Sobre el PACS, 2.5m, 8h
15	Blanco primer lote
16	P2, 1m, 10 h
17	d P2, 1m, 10 h
18	P2, 1m, 12 h
19	d P2, 1m, 12 h
20	P3, 1m, 10 h
21	d P3, 1m, 10 h
22	P3, 1m, 12 h
23	d P3, 1m, 12 h
24	P1, 1m, 10 h
25	d P1, 1m, 10 h
26	P1, 1m, 12 h
27	d P1, 1m, 12 h
28	Sobre el PACS, 2.5m, 8h
29	d Sobre el PACS, 2.5m, 8h
30	P3, 1m, 8h
31	d P3, 1m, 8h
32	P3, 1.5m, 8h
33	d P3, 1.5m, 8h
34	P1, 1m, 8h
35	d P1, 1m, 8h
36	P1, 1.5m, 8h
37	d P1, 1.5m, 8h
38	P2, 1m, 8h
39	d P2, 1m, 8h
40	P2, 1.5m, 8h
41	d P2, 1.5m, 8h
42	Blanco segundo lote

Los filtros se dejaron a exposición de 8 horas sin lluvia, los de 10 y 12 horas presentaron saturación debido a la presencia de lluvia. Las muestras de óxidos de nitrógeno están divididas en dos lotes:

Lote1: muestras 1-27: día de exposición miércoles 25 de marzo 2015

Lote2: muestras 28-42: día de exposición jueves 26 de marzo 2015