

Análisis temporal de las concentraciones, distribución de tamaño y morfología de partículas suspendidas menores a 10 micras en la ciudad de Chihuahua, México

A. Campos^{1*}, G.I. Alcaraz¹, E.F. Herrera¹, M. Sosa², J. Jiménez², M. Delgado³, E. Ramírez¹
y S. Puga²

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Departamento de Medio Ambiente y Energía.

²Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Zootecnia. Departamento de Recursos Naturales.

³University of Texas at El Paso.

Recibido 5 Noviembre 2006, revisado 14 Marzo 2007, aceptado 23 Marzo 2007

Temporal trend on concentration, size and morphology of atmospheric suspended particles lower than 10 μm at Chihuahua City, Mexico.

Abstract

In the city of Chihuahua, México, there are a reason of concern with regard to air quality, mainly for particulate matter for which levels exceed the Standard of Health established limits. However, there are few studies focused to particles pollution in the region. The objective of this study was to analyze the temporary behavior of the suspended particulate matter PM_{10} , observing the possible differences in its concentration, size distribution and morphology through the year. Particulate Matter PM_{10} concentrations were monitoring for a year in seven sites. The sampling was developed at all sites every 6 days according to United States Environmental Protection Agency (USEPA). USEPA IO.2.1 Method was the standard procedures for sampling and mass determination. SABAMEX site (located to the east of the city) showed the highest concentrations of PM_{10} (65.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), whereas GRANJAS UNIVERSITARIAS (at the southwest area of Chihuahua) the lowest ones (22.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Comparisons of averages were done among autumn-winter (OI) and spring-summer (PV) observations, as well as working days (DL) and not working days (NL). No statistical differences of the PM_{10} concentrations were observed (confidence level of 95 %) between categories. Scanning Electronic Microscopy (SEM) was used for distribution size and morphology analysis of particles. In days of summer was observed the presence of bigger aerodynamic diameters (3-4 μm), whereas the particles diameter was smaller (2.7-3 μm) in winter season. By means of individual particles analysis, was observed a defined elementary compositions. With regard to morphology of the particles and its elementary composition, were not observed differences between the summer and winter seasons. In conclusion, with exception of the particle size, which tend to be bigger during summer season, do not exist differences in the temporary behavior of PM_{10} in the urban atmosphere of Chihuahua City.

Keywords: PM_{10} , Scanning Electronic Microscopy, particle size and morphology, temporal trend.

Resumen

En la ciudad de Chihuahua, México, existen motivos de preocupación con respecto a la calidad del aire, principalmente por partículas suspendidas, las cuales llegan a rebasar los límites establecidos en la Norma de Salud Ambiental, sin embargo los estudios enfocados a la contaminación por partículas en la región han sido escasos. El objetivo del estudio fue analizar el comportamiento temporal de las partículas suspendidas fracción respirable (PM_{10}) y observar las posibles diferencias en su concentración, distribución de tamaños y morfología a través de año. Se monitorearon en siete sitios de la ciudad durante un año. Los muestreos se realizaron simultáneamente cada 6 días de acuerdo al calendario de Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Para el muestreo y determinación gravimétrica se siguió el Método USEPA IO.2.1. Las mayores concentraciones de PM_{10} se observaron en el sitio SABAMEX, al este de la ciudad (65.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que los menores se observaron en GRANJAS UNIVERSITARIAS hacia el suroeste (22.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Las comparaciones de medias entre las observaciones de las estaciones de otoño e invierno (OI) y de primavera y el verano (PV), así como entre días laborables (DL) y días no laborables (NL) no mostraron diferencias estadísticas entre las categorías comparadas (intervalo de confianza del 95%). Para el análisis de la distribución de tamaños y la morfología de las partículas se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). Se observó que los diámetros aerodinámicos son mayores en los días de verano (3-4 μm), mientras que el diámetro de las

* Autor para correspondencia

E-mail: alfredo.campos@cimav.edu.mx; tel: 614 439 1110, fax: 614 439 4823

partículas fue menor durante el invierno (2.7-3 μm). El análisis de partículas individuales mostró que la morfología de las partículas tampoco presenta diferencias entre las temporadas de verano e invierno. En conclusión, no existen marcadas diferencias en el comportamiento temporal de las partículas menores a 10 micras en la atmósfera de la ciudad de Chihuahua, a excepción del tamaño de partícula, las cuales tienden a ser mayores durante el verano.

Palabras clave: PM₁₀, microscopia electrónica de barrido, morfología y tamaño de partículas, análisis temporal.

Introducción

La ciudad de Chihuahua, México, experimenta un acelerado desarrollo económico e industrial que trae como consecuencia el aumento de los niveles de contaminación y el deterioro de la calidad del aire, alcanzando concentraciones que pueden llegar a sobrepasar los límites máximos permisibles (Campos et al., 2005). La región, además tiene un clima desértico y condiciones meteorológicas propicias para presentar altas concentraciones de partículas suspendidas en la atmósfera (PM). En estas condiciones, las PM constituyen uno de los problemas de contaminación más frecuentes, al ser escasos los mecanismos naturales para mantener la humedad en los suelos y para lavar la atmósfera.

Estudios epidemiológicos han observado una ligera relación de efecto agudo entre las partículas en el aire y mortalidad cardiopulmonar (Ségala, et al., 2001). Sin embargo, parece que no todos los tipos de partículas son igualmente perjudiciales para la salud, las de diámetro aerodinámico menor a 10 μm (PM₁₀), han demostrado ser particularmente peligrosas (Marcazzan et al., 2003). Aun dentro de esta categoría, el tamaño de las partículas es muy variable, yendo desde algunas decenas de ángstrom a micrómetros.

Los estudios enfocados en la contaminación por PM en la ciudad de Chihuahua han sido escasos (Delgado, 2001; Ramírez, 2004), por lo que el presente trabajo se desarrolló con la finalidad de mejorar este conocimiento, estudiando el comportamiento temporal de las PM₁₀ y observando las posibles diferencias en su concentración, distribución de tamaños y morfología a través de año.

Material y Métodos

Área de Estudio. La ciudad de Chihuahua se ubica en el centro del Estado de Chihuahua, en los 28°39' de latitud norte y los 106° 05' de longitud oeste. Tiene una temperatura promedio anual de 13°

C. Su clima es seco, con una humedad relativa promedio anual de 45%.

Sitios de Muestreo. Los monitores de PM₁₀ se ubicaron en siete sitios: CIM (CIMAV, parque Industrial con zona residencial aledaña), DEL (Delphi, zona industrial), REC (Rectoría, centro histórico, zona comercial), SAB (SABAMEX, zona industrial), CBT (CBTIS, Zona residencial con calles sin pavimentar), LS (Laboratorio Regional de Salud, zona residencial) y GU (Granjas Universitarias, sitio control, zona suburbana con baja densidad poblacional).

Equipos. El muestreo se realizó con equipos de alto volumen (HiVol), con cabezal PM₁₀, Graseby Andersen/GMW a un flujo entre 1.1 y 1.2 m³/min. La calibración se efectuó en campo con platos de orificios Andersen y manómetro digital GE Druck 705. Para el pesaje de los filtros se utilizó una microbalanza con sensibilidad de 0.01 mg Sartorius, instalada sobre una mesa antivibraciones, dentro de una cámara hermética, con temperatura y humedad controladas.

Para la obtención de imágenes de las partículas se utilizó el microscopio electrónico de barrido Jeol, con detector de electrones retrodispersados.

Materiales. Como medio de captura para las muestras se utilizaron filtros de 8 X 11 pulgadas de fibra de vidrio (Whatman G653).

Procedimientos. El procedimiento seguido para el muestreo y determinación gravimétrica fue el Método EPA IO.2.1 (EPA, 1999). Se acondicionaron los filtros por 24 h a una temperatura de 24 \pm 2 °C y una humedad relativa de 45 \pm 5%.

Se realizaron muestreos de 24 \pm 1 h cada 6 días de acuerdo al calendario utilizado por EPA (2004), del 19 de agosto del 2004 al 25 de septiembre del 2005.

Se obtuvieron imágenes mediante electrones secundarios a 1500X para el análisis de distribución de tamaños de partículas, y de 5000 a 10000X por electrones retrodispersados para la identificación elemental en partículas individuales

utilizando energía dispersiva.

Análisis Estadístico. Los métodos estadísticos empleados para el análisis de los datos fueron series de tiempo, pruebas de t de Student para comparación de medias, y se obtuvieron los parámetros estadísticos descriptivos de los datos. Para estos análisis se utilizó el programa estadístico MINITAB™ versión 14.0.

Resultados

Para el análisis estadístico se agruparon en cada sitio los resultados de concentración de PM10 de las estaciones de otoño e invierno (OI) y los de primavera y verano (PV), las cuales son climatológicamente muy similares en la región de estudio. También se analizaron por separado los datos de concentración de PM10 de los días laborables (DL) y los días no laborables (NL).

Estaciones del año. Algunos sitios presentaron concentraciones de PM10 promedio ligeramente mayores en OI que en PV (SAB, DEL, LS), mientras que otros como CBT, REC CIM y GU mostraron un comportamiento inverso (Tabla 1).

Días de la semana. Los parámetros estadísticos mostraron pequeñas diferencias entre las categorías DL y NL (Tabla 1), siendo ligeramente mayores las

concentraciones de PM10 de los días laborables (DL). El sitio GU presentó promedios de concentración de PM10 muy semejantes entre ambas categorías, (= 22.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para DL, y = 22.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para NL).

Distribución de tamaño de partículas. Se utilizaron las imágenes obtenidas a 1500X de amplificación, lo que permitió observar las partículas y hacer conteos de 50 de ellas en un área de 88x66 μm . Los resultados obtenidos de la medición de diámetro aerodinámico se ajustaron a una distribución normal (Figura 1). Una prueba de t-Student mostró que la distribución de tamaño de partículas presenta diferencias entre estaciones (Figura 2). Durante el periodo de verano se presentan diámetros aerodinámicos de 3 a 4 μm mientras que en el periodo de invierno el diámetro de las partículas fue menor (2.7-3 μm).

Morfología. Se observó la morfología de 300 partículas individuales de todas las muestras colectadas. Estas partículas presentaron de manera general dos composiciones elementales muy definidas. Las partículas ricas en carbón (> 50%) son de tamaño pequeño (0.2-1.5 μm) y su morfología es esférica (Figura 3). Las partículas con altos contenidos de elementos metálicos

Tabla 1. Parámetros estadísticos de los valores de concentración de pm_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por temporada y días laborables y no laborables

Sitio	n	Media	DE	n	Media	DE
Primavera-verano			Otoño-invierno			
SAB	28	59.65	25.93	20	73.89	32.76
CBT	23	56.79	25.03	16	45.79	20.84
REC	27	48.65	18.55	18	40.57	17.31
DEL	28	40.35	14.80	16	43.10	25.99
CIM	28	37.97	15.10	19	33.66	21.69
LS	27	31.82	10.23	21	32.60	11.91
GU	27	25.09	11.10	15	16.70	13.73
Días laborables			Días no laborables			
SAB	40	67.12	28.80	8	57.91	33.83
CBT	33	53.41	22.09	7	46.03	33.32
REC	38	46.80	18.21	7	37.92	18.30
DEL	35	42.65	17.66	9	36.28	25.58
CIM	38	37.31	15.70	9	31.68	26.18
LS	39	32.89	10.25	8	28.54	13.64
GU	34	22.12	11.22	8	22.00	16.88

n= tamaño de muestra, DE= desviación estándar

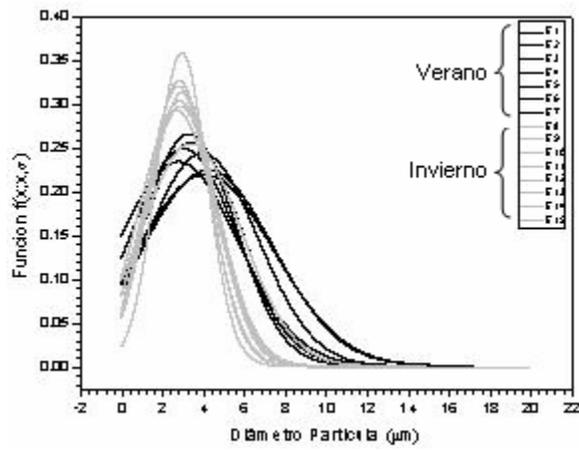


Fig. 1. Distribución de tamaño de partículas en verano e invierno en la ciudad de Chihuahua.

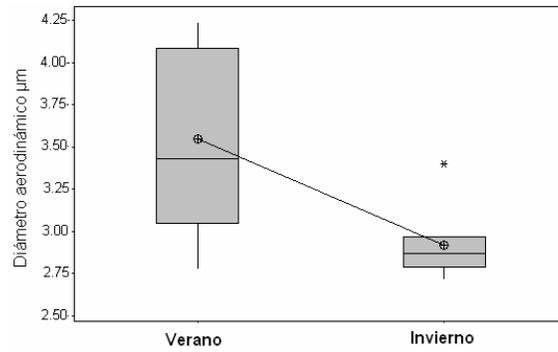


Fig. 2. Gráfico de cajas comparativo del tamaño de partículas en verano e invierno en la Ciudad de Chihuahua

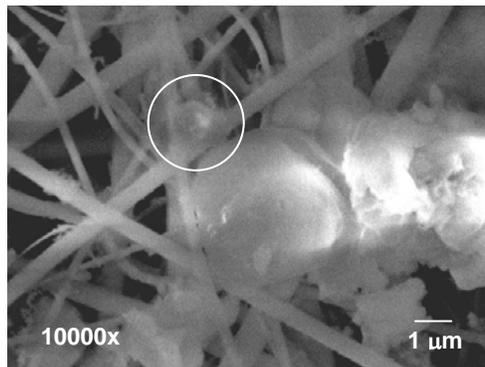


Fig. 3. Imagen de una partícula con alto contenido elemental de carbono de morfología esférica (encerrada en el círculo).

(>40%) son generalmente de tamaño fino (0.5-2 μm), pero también se observaron en la moda gruesa. La morfología de estas partículas puede ser esférica o amorfa (Figura 4).

Discusión

A diferencia de lo encontrado por otros autores en diferentes países (Bergametti et al., 1989; Brook et al., 1997; Marcazzan, 2003), no se encontraron diferencias entre las concentraciones de PM10 de OI-PV ni de DL-NL (Figura 5), reiterando lo reportado por Parra (2005) en el sentido de que las diferencias entre los promedios de las categorías son muy pequeñas, con desviaciones estándar muy grandes. Este comportamiento puede deberse a la gran variabilidad diaria en las concentraciones de PM10 observadas en todos los sitios a lo largo del período de muestreo (Figura 6), relacionada a una variación en los niveles de emisión de las fuentes. Los niveles de concentración de partículas en la atmósfera parecen obedecer más a los niveles de actividad humana en las áreas de influencia del monitoreo y las condiciones climáticas de corto

plazo, que a tendencias estacionales. En el sitio control (GU), donde actividad humana es muy baja y las diferencias entre categorías fueron muy pequeñas, la ausencia de un efecto temporal es más claramente observable.

Al respecto de los criterios de protección a la salud de la población, la Norma de Salud Ambiental NOM-025-SSA1-1993 (SS, 1994) establece el límite de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 como promedio anual. Durante la temporada PV este límite fue rebasado en los sitios SAB y CBT con 59.65 y 56.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, mientras que en la temporada OI solo el sitio SAB estuvo por arriba del mismo (73.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En cuanto a los días de la semana, nuevamente los sitios SAB y CBT presentaron concentraciones promedio de PM10 superiores a los 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante los días laborables (67.12 y 53.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), mientras que en los días no laborables solo SAB superó este límite (57.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Los resultados indican que las concentraciones de PM10 tienen mayor variación espacial que temporal, ya que los sitios SAB y CBT (localizados al sureste de la ciudad) presentaron

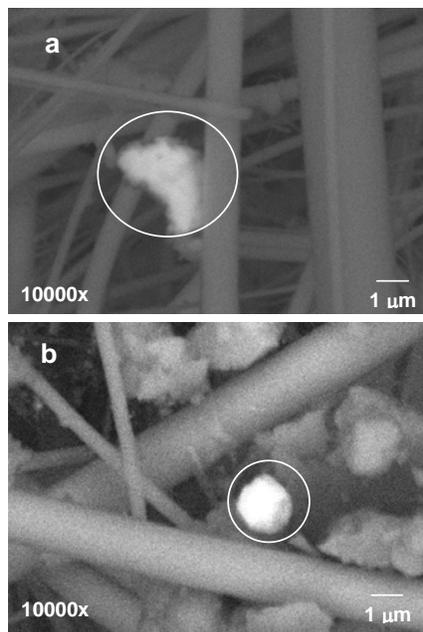


Fig. 4. Imagen de partículas metálicas (a) amorfa con alto contenido de Zn, (b) esférica con alto contenido de Pt.

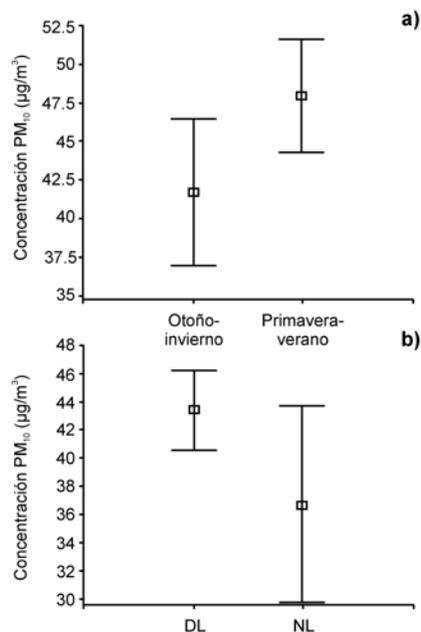


Fig. 5. Intervalos de confianza en la comparación de medias de concentración de PM₁₀ entre (a) primavera-verano y otoño invierno y (b) días laborables (DL) y no laborables (NL).

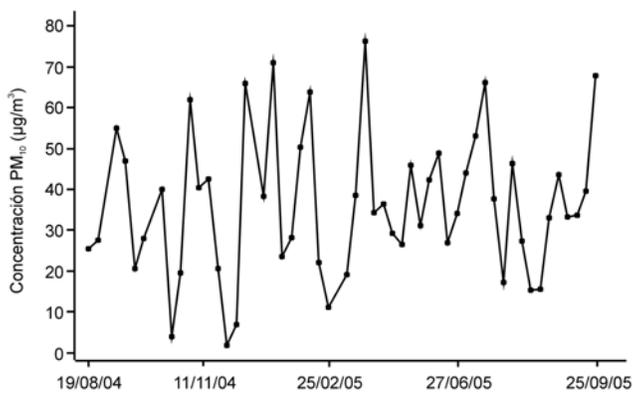


Fig. 6. Serie de tiempo de las concentraciones de PM₁₀ observadas en CIM (Agosto del 2004 - Septiembre del 2005).

consistentemente mayores las concentraciones de PM₁₀ tanto en PV como en OI, así como en ambas categorías por día de la semana.

Las partículas carbonosas observadas en todas las temporadas presentaron en su composición

elemental uno o varios metales pesados (Ti, Pb, Cu, Zn, Fe), tamaños muy pequeños (0.2-1.5 µm) y morfología esférica. Una posible razón de la forma esférica es la fuente de emisión, partículas esféricas indican combustión u otro proceso realizado a alta

temperatura (Zhu, et al., 2005). Investigaciones realizadas por Funasaka et al. (2000), revelan que las partículas finas presentan mayor concentración de carbono en comparación con partículas gruesas. Otros autores han reportado reportaron que partículas de alto contenido de carbono se asocian a actividades industriales y que la mayor concentración de este tipo de partículas se observan en el foco de emisión (Conner et al., 2001).

Las partículas metálicas presentaron en todas las temporadas morfologías tanto esféricas como amorfas, de acuerdo a Jacobson (2002) se considera que estas últimas son generadas por la acumulación de partículas de tamaño nanométrico (50-200 nm).

A excepción del tamaño aerodinámico, el análisis de partículas individuales no mostró una influencia del cambio estacional con respecto a la composición elemental (análisis EDS) y morfología (imágenes SEM) de las mismas (Figura 7). Estos resultados concuerdan con lo reportado por Campos (2006), el cual sugiere que las variaciones climatológicas de las diferentes estaciones del año no afectan la composición del PM10. Es posible que a causa de los fenómenos meteorológicos tales como inversión térmica, precipitación y velocidad del viento, la distribución de tamaño de partículas si resulte afectado, no así la composición elemental de las mismas.

Conclusiones

Las concentraciones de PM10 en la ciudad de Chihuahua presentan mucha variación diaria, sin embargo esta variación no se encuentra relacionada a los diferentes días de la semana ni a la época del año. Tampoco se observó una influencia temporal en la morfología de las partículas. Solamente la distribución del tamaño de partículas mostró pequeñas diferencias entre temporadas, encontrándose partículas de mayor diámetro durante el verano. Los resultados indican que existe una marcada variación espacial de las concentraciones de PM10.

Bibliografía

- Bergametti, G., Dutot A.L., Buat-Ménard P., Losno R., y Remoudaki E., 1989. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus*, 41B: 353-361.
- Brook, J.R., Dann T.F. y Burnett R.T. (1997). The relationship among TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, and inorganic constituents of atmospheric particulate matter at multiple Canadian locations. *Journal of Air and Waste Management Association*. 47: 2-19.
- Campos, A., Manzanares L., Keer A., Ramírez E., Ramos V.H., Carrillo J.F., 2005. Evaluación de la calidad del aire en la ciudad de Chihuahua en base a la concentración de contaminantes a nivel de piso. Informe Final. Preparado para la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología del Gobierno del Estado del Chihuahua. Centro de

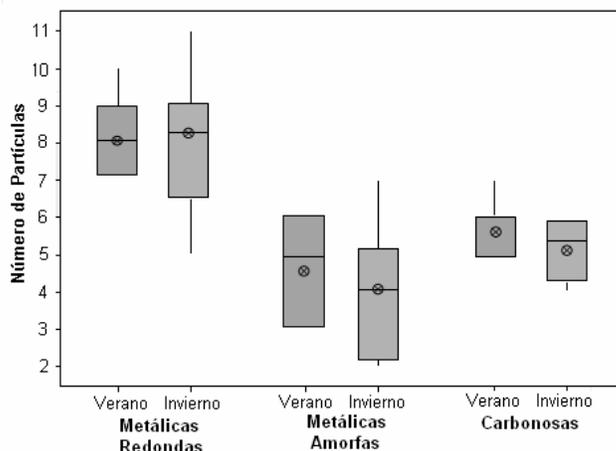


Figura 7. Gráfico de cajas comparativo entre la morfología de partículas carbonosas, metálicas amorfas y metálicas esféricas de verano e invierno.

- Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México.
- Campos, A. 2006. Evaluación de partículas atmosféricas PST y PM_{10} en la Ciudad de Chihuahua México: niveles de concentración, composición elemental e identificación de fuentes emisoras. Disertación Doctoral. Universidad Autónoma de Chihuahua. Chihuahua, México.
- Conner, T. L., Norris, G. A., Mathew, S. L. y Williams, R. W., 2001. Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study. *Atmospheric Environment*. 35: 3935-3946.
- Delgado M., 2002. Estudio Correlativo de la Concentración de Elementos Tóxicos con el Tamaño de Partícula. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México.
- EPA. U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Compendium Method IO-2.1. Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM_{10} using high volume sampler. EPA/625/R-96/010a. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Center for Environmental Research Information. Washington D.C.
- EPA. U.S. Environmental Protection Agency, 2004. AMTIC sampling schedule calendar. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/calendar.html>.
- Funasaka, K., Miyazaki, T., Tsuruho, K., Tamura, K., Mizuno, T., y Kuroda, K. 2000. Relationship between indoor and outdoor carbonaceous particulates in roadside households. *Environmental Pollution*. 110: 127-134.
- Marcazzan, G.M., Ceriani M., Valli G., y Vecchi R., 2003. Source apportionment of PM_{10} y $PM_{2.5}$ in Milan (Italy) using receptor modeling. *The Science of Total Environment*. 317:137-147.
- Parra, J., 2005. Tendencias diarias de los contaminantes criterio (CO , NO_2 , O_3 , SO_2 , PM_{10}) en la Ciudad de Chihuahua. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Durango, Durango, México.
- Ramírez, E., 2004. Determinación de sulfatos y nitratos y su distribución con el tamaño de partícula en aire ambiente de la ciudad de Chihuahua. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México.
- Ségala, W. C., Dor F., Festy B., Lameloise P., Le Moullec Y., Le Tertre A., Médina S., Quénel P., Wallaert B., y Zmirou D., 2001. Air pollution and health: Correlation or causality? The case of the relationship between exposure to particles and cardiopulmonary mortality. *Journal of Air and Waste Management Association* 51:220-235.
- SS. Secretaría de Salud. 1994. NOM-025-SSA1-1993. Salud Ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire, partículas menores a 10 micras (PM_{10}). Valor Permisible para la concentración de partículas menores a 10 micras (PM_{10}) en el aire ambiente como medida para la protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Federación del 23 de diciembre de 1994.
- Zhu, Y., Hinds, W.C., Krudysz, M., Kuhn, T., Froines, J., Sioutas, C., 2005. Penetration of freeway ultrafine particles into indoor environments. *Journal Aerosol Science*. 36: 303-322.

Este trabajo fue seleccionado de los presentados en el II Congreso Regional de Ciencias Ambientales celebrado en Ciudad Obregón, México, en Noviembre de 2006.