
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



T E S I S

**MONITOREO DE LOS NIVELES DE CONTAMINACION DE
MATERIAL PARTICULADO EN ZONAS RURALES Y
URBANAS DEL ESTADO DE BAJA CALIFORNIA.**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

MARÍA CRISTINA CASTAÑÓN BAUTISTA

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 011

Tijuana, B. C., a 03 de noviembre de 2008

C. MARIA CRISTINA CASTAÑON BAUTISTA

Pasante de: Doctor en Ciencias

Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por los C. Dres. Gerardo Cesar Díaz Trujillo y José Alvaro Chávez Carvayar

quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema MONITOREO DE LOS NIVELES DE CONTAMINACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO EN ZONAS RURALES Y URBANAS DEL ESTADO DE BAJA CALIFORNIA

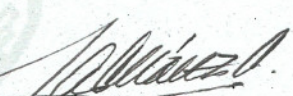
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:


- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- OBJETIVOS Y METAS
- IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN
- VIII.- BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. José Alvaro Chavez Carvayar
Asesor


MC. Rubén Guillermo Sepúlveda Marqués

Sub-Director Secretario


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Asesor


MC. Eduardo Raymundo de la Trinidad Reyes Rodríguez

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** dentro del proyecto: *Monitoreo de los niveles de contaminación de material particulado en zonas rurales y urbanas del estado de Baja California* dentro del programa, de *Fondos Sectoriales CONACYT-SEMARNAT 2004*, y de apoyo a *Formación de Nuevos Doctores*, aunado a una beca de manutención, por lo cual se desea hacer patente el agradecimiento.

Asimismo, se contó con un apoyo de la **Universidad Autónoma de Baja California** a través de la Dirección de Investigación y Postgrado mediante el programa de apoyo para investigación, bajo el mismo título de proyecto, por lo cual se desea expresar agradecimiento.

Enmarcado el presente proyecto de tesis en la *colaboración interinstitucional entre la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad Autónoma de Baja California*, permite el poder llevar una Codirección de tesis entre investigadores de ambas instituciones; Dr. José Álvaro Chávez Carvayar y Dr. Gerardo César Díaz Trujillo, fortaleciendo de esta forma la colaboración ya existente.

Para lograr hacer efectivo el *Objetivo General*, plantearon una serie de objetivos específicos dentro de los cuales se encuentran:

- o Dar *continuidad* en el ámbito regional la investigación dentro del área de Calidad de Aire.
 - o *Promover* la colaboración entre instituciones educativas en el campo de la investigación,
 - o Generar grupo de investigadores multidisciplinarios dentro del *Cuerpo Académico de Química Aplicada* a fin de lograr un avance mas
-
-

acelerado en el proceso de caracterización, aplicando técnicas utilizadas dentro del proceso de análisis de material particulado.

A raíz de estos objetivos, se genera una serie de proyectos de tesis a nivel Licenciatura dentro del cual se encuentra uno en la carrera de Químico Industrial y Químico Farmacobiólogo y abre la línea de investigación dentro del Posgrado en Ciencias e Ingeniería promoviendo el estudio de material particulado.

Se desea hacer patente el agradecimiento al **Ing. Carlos Flores Morales y MC. Omar Novelo Peralta** por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización morfológica por medio de Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía Electrónica de Barrido.

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	ANTECEDENTES	2
	II.1. Atmósfera	2
	II.2. Contaminantes atmosféricos	3
	II.3. Origen de las partículas PM _{2.5} A PM ₁₀	6
	II.4. Efectos en la salud humana y el ambiente	12
	II.5. Normatividad aplicable	15
III.	OBJETIVOS Y METAS	17
IV.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
	IV.1. Área de estudio	19
	IV.2. Descripción del área de estudio	20
	IV.3. Criterios de selección de los sitios de estudio	22
	IV.4. Materiales y tratamiento de la muestra	28
	IV.5. Métodos	29
	IV.5.1. Caracterización multielemental	30
	IV.5.2. Análisis de la microestructura	31
	IV.5.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	31
	IV.5.2.2. Microscopio de Rayos X por Dispersión de Energías	33
	IV.5.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica	34
	IV.6. Criterio empleado para la identificación morfológica de las partículas	38
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
	V.1. Caracterización multielemental	40
	V.1.1. Análisis químico elemental	40
	V.2. Análisis de la microestructura	45
	V.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	45
	V.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	61
VI.	CONCLUSIONES	99
VII.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	103
VIII.	BIBLIOGRAFÍA	104

Lista de Tablas

No.	Tabla	Página
I.	Composición típica de la atmósfera limpia cerca del nivel del mar	2
II.	Clasificación de Material Particulado	5
III.	Clasificación morfológica de PM _{2.5}	7
IV.	Contaminantes por fuente de emisión de PM _{2.5}	9
V.	Elementos presentes en PM _{2.5}	10
VI.	Valores reportados de metales en PM _{2.5}	11
VII.	Episodios de contaminación atmosférica	12
VIII.	Fracción inhalable en material particulado	13
IX.	Contaminantes específicos en material particulado y su toxicidad	14
X.	Estándares internacionales de calidad de aire	15
XI.	Normatividad estadounidense de calidad de aire	16
XII.	Normatividad vigente de calidad de aire	16
XIII.	Climas de Baja California	21
XIV.	Localización geográfica de los sitios de estudio	23
XV.	Análisis químico elemental, mediana en ng/m ³	41
XVI.	Metales: concentración máxima, mínima y mediana (ng/m ³)	42
XVII.	Elementos más abundantes por sitio	44
XVIII.	Resultados de monitoreo en condiciones ambientales particulares (ng/m ³)	44
XIX.	Clasificación morfológica de material particulado	59
XX.	Clasificación morfológica material particulado de aspecto irregular	60

Lista de Figuras

No.	Título	Página
1	Capas de la atmósfera	3
2	Constituyentes del aire y diferenciación con respecto a sus propiedades de deposición	4
3	Partículas finas	6
4	Representación de sistema respiratorio y las áreas de inclusión de material particulado	14
5	Agentes que afectan el clima (balance radiativo) desde la Revolución Industrial al año 2000.	15
6	Península de Baja California	20
7	Localización geográfica del área de estudio	24
8	Ubicación de sitios de estudio	28
9	Preseparador y ensamble de filtro	28
10	Muestreador de aire de bajo volumen: Airmetrics Mini-Vol	29
11	Diagrama del proceso físico de la técnica PIXE	30
12	Principio de la Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido	32
13	Principio de microscopio de Fuerza Atómica	35
12	Espectro de Emisión de Energía (PIXE) de material particulado	43
13	Micrografías de material particulado correspondiente a la ciudad de Ensenada	46
14	Micrografías de material particulado correspondiente al Ejido Guadalupe Victoria, Mexicali, B. C.	48
15	Micrografías de material particulado correspondiente al Ejido Nuevo León, Mexicali, B. C.	49
16	Micrografías de material particulado correspondiente a la Col. Lucio Blanco en Playas de Rosarito, B. C.	50
17	Micrografías de material particulado en Colonia Benito Juárez, en Tecate, B. C.	51
18	Micrografías de material particulado en Zona de Camino Verde, en Tijuana, B. C.	52

19	Micrografías de material particulado en Zona de Las Cumbres, en Tijuana, B. C.	53
20	Micrografías de material particulado en Zona de Las Cumbres, en Tijuana, B. C.	54
21	Micrografías de material particulado en Zona del Pipila, en Tijuana, B. C.	55
22	Micrografías de material particulado en Zona de CONALEP Plantel Tijuana II, en Tijuana, B. C.	57
23	Micrografías de material particulado en Zona de Loma Blanca, en Tijuana, B. C.	58
24	Micrografías de FA de material particulado muestreado en primavera de la zona de Lucio Blanco en Playas de Rosarito, B. C.	65
25	Micrografías de FA de material particulado muestreado en otoño de la zona de Lucio Blanco en Playas de Rosarito, B. C.	68
26	Micrografías de FA de material particulado muestreado en primavera de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.	72
27	Micrografías de FA de material particulado muestreado en verano de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.	74
28	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.	76
29	Micrografías de FA de material particulado muestreado en otoño de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.	77
30	Micrografías de FA de material particulado muestreado en verano de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.	80
31	Micrografías de FA de material particulado muestreado en invierno de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.	82
32	Micrografías de FA de material particulado muestreado en invierno de la zona de Las Cumbres en Tijuana, B. C.	85
33	Micrografías de FA de material particulado muestreado en primavera de la zona de Mariano Matamoros en Tijuana, B. C.	87
34	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño	90

	de la zona Río de Tijuana, B. C.	
35	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.	91
36	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.	93
37	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.	94
38	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Loma Blanca en Tijuana, B. C.	95
39	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Loma Blanca en Tijuana, B. C.	97
40	Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona de Loma Blanca en Tijuana, B. C.	98

I. INTRODUCCIÓN

La atmósfera es un medio gaseoso que rodea el planeta, con capacidad limitada para asimilar y dispersar los contaminantes emitidos por fuentes Naturales y antropogénicas: la concentración de contaminantes en la atmósfera depende del punto de emisión y de los procesos atmosféricos de transporte (Siskos, et al; 2003). Por muchos años, las investigaciones se enfocaron en el estudio de las partículas suspendidas totales (PST), hasta que se demostró el grado de riesgo para la salud en humanos generado por partículas finas (Freitas, et al; 2003), específicamente en la fracción respirable entre los 10 y 2.5 μm (Buckley, et al; 2004).

Los factores como la expulsión del material y las propiedades de las capas superficiales en las partículas determinan las características morfológicas de éstas. Si la velocidad del material que genera las partículas es alta, pueden tener una apariencia de la fuente, si por el contrario la velocidad es baja, la probabilidad de consolidación de la partícula se incrementa (Umbría, et al; 2004).

El material particulado 2.5 μm (PM_{2.5}) puede estar formado por elementos químicos como el potasio, cloro, silicio, magnesio, azufre, plomo, zinc, titanio, o constituido por compuestos químicos tales como sulfatos, nitratos, óxidos metálicos, silicatos, sales minerales (Hopke, et al; 2004; Lin, et al; 2004; Paoletti, et al; 2002).

II. ANTECEDENTES

II.1. Atmósfera

La atmósfera constituye un mecanismo de defensa de la tierra como protección de las radiaciones procedentes del Sol; es una envoltura gaseosa con una altura aproximada de unos 700 km. La densidad de los gases desciende con la altitud, de tal manera que la mitad de la masa de la atmósfera se encuentra en la primera capa, hasta una altura de unos 12 km. La temperatura también varía con la altitud y esto permite dividir la atmósfera en capas. De estas, la más importante es la tropósfera ya que es donde se desarrolla la vida; así como también los procesos meteorológicos que determinan el clima (Estevan, 1989).

Tabla I. Composición típica de la atmósfera limpia cerca del nivel del mar

<i>Componente gaseoso</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Volumen en porcentaje</i>	<i>Partes por millón (ppm) por volumen</i>
<i>Gases Permanentes</i>			
Nitrógeno	N ₂	78.084	
Oxígeno	O ₂	20.946	
Argón	Ar	0.934	
Neon	Ne		18.2
Helio	He		5.2
Kriptón	Kr		1.1
Hydrógeno	H ₂		0.5
Óxido nitroso	N ₂ O		0.3
Xenón	Xe		0.09
<i>Gases variables</i>			
Vapor de agua	H ₂ O	0.01-7	
Dióxido de carbono	CO ₂	0.035	
Metano	CH ₄		1.5
Monóxido de carbono	CO		0.1
Ozono	O ₃		0.02
Amonia	NH ₃		0.01
Dióxido de nitrógeno	NO ₂		0.001
Dióxido de azufre	SO ₂		0.0002
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S		0.0002

Fuente: Molina, et al., 2002

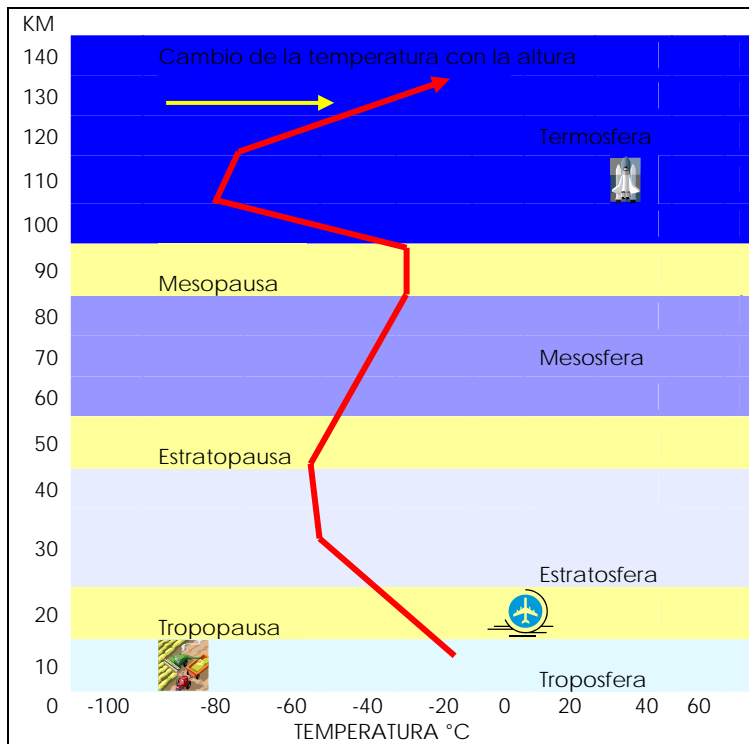


Figura 1.
Capas de la atmósfera

II.2. Contaminantes atmosféricos

La contaminación atmosférica es un fenómeno que ocurre cuando se sobrecarga la capacidad de asimilación de contaminantes emitidos a la atmósfera. Un contaminante puede ser gaseoso, líquido o sólido, macroscópico o microscópico, corrosivo o tóxico, emitido por fuente de origen natural o procedente de actividades humanas, siendo tales características esenciales para determinar su efecto sobre la salud humana y el ambiente (Alley, et al; 2001).

La exposición de la población a los contaminantes atmosféricos se remonta al siglo IV, cuando en las casas se empezó a utilizar el carbón, incrementándose su uso con el desarrollo industrial, generando contaminantes tales como: partículas, dióxido de carbono e hidrocarburos no quemados.

La muerte de 4000 personas en la década de los 50's ocasionadas por la denominada: niebla en Londres, fue lo que sirvió para la introducción en 1956 de la Ley del Aire Limpio en el Reino Unido. En 1986 la Comunidad Europea declaró bajo

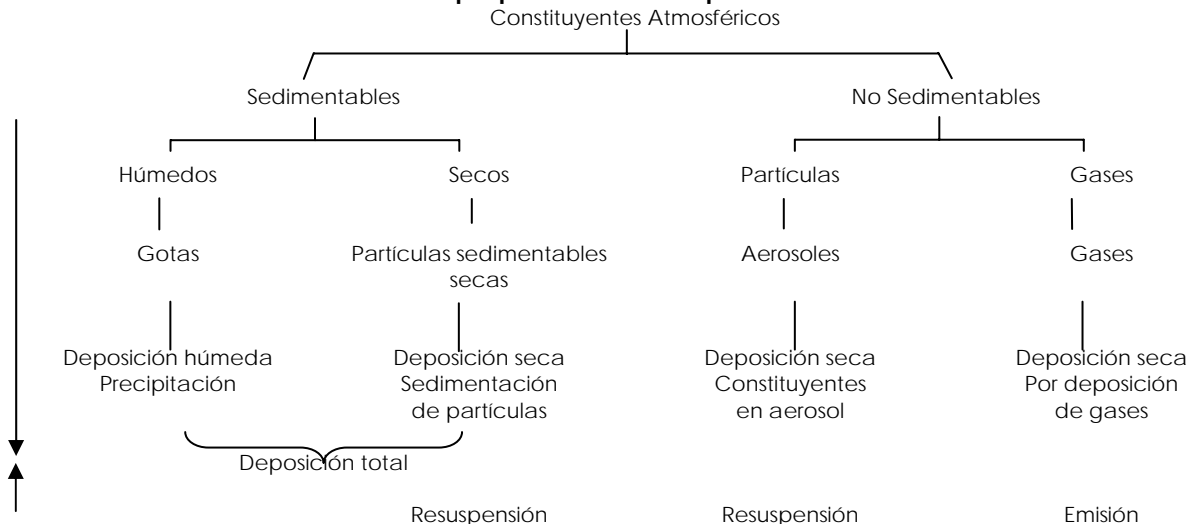
control y como agentes tradicionales causantes de la contaminación atmosférica el humo y las partículas.

En Estados Unidos el caso de contaminación más severo ocurrió en 1953, cuando durante 11 días la ciudad de Nueva York estuvo en una condición de inversión térmica y hubo entre 175 y 260 muertes relacionadas con dicho evento. Durante la Segunda Guerra Mundial se observó en y alrededor de Los Ángeles smog fotoquímico, generado principalmente por el motor de combustión interna.

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en contaminantes criterio y contaminantes no criterio. Los primeros son perjudiciales para la salud y bienestar humano, la Environmental Protection Agency (EPA, USA), estableció seis clases principales de contaminantes del aire: material particulado, dióxido de azufre, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, ozono y plomo.

El material particulado se considera un contaminante criterio importante debido al conocimiento que existe sobre éste con respecto a la salud y al ambiente.

Figura 2. Constituyentes del aire y diferenciación con respecto a sus propiedades de deposición



La contaminación por partículas incluye partículas sólidas y líquidas directamente emitidas o formadas en el aire por procesos naturales y antropogénicos; donde sus características en cuanto a tamaño, forma y composición pueden variar, dependiendo de su origen (EPA, 2007). Las partículas emitidas directamente de su fuente (natural o antropogénica) son conocidas como partículas primarias y las formadas por procesos atmosféricos ajenos a su origen, formadas en el aire; son llamadas partículas secundarias.

Tabla II. Clasificación de Material Particulado

Tipo	Diámetro aerodinámico	Simbología	Referencia
Partículas Sólidas Totales	Menor a 50 μm medidas con un muestreador de alto volumen	PST	NOM-025-SSA1-1993
Material Particulado menor a 10 μm	Igual o menor a 10 μm	PM ₁₀	http://www.epa.gov/oar/oaqps/pm25/general.html
Material Particulado Grueso Inhalable	Mayor a 2.5 pero menor a 10 μm	PM ₁₀	http://www.epa.gov/oar/oaqps/pm25/general.html , Fang, et al; 2005
Material Particulado fino menor a 2.5 μm	Partícula igual o menor a 2.5 μm	PM _{2.5}	http://www.epa.gov/oar/oaqps/pm25/general.html , Fang, et al; 2005, Saarikoski, et al; 2007, Wang, et al; 2005, Viana, et al; 2007
Partículas submicrón	Material particulado < 1 μm	PM ₁	Fang, et al; 2003, Lin, et al; 2004, Thorne, et al; 2004
Partículas ultrafinas	Diámetro < 100 nm	NR	Dahl, et al; 2006, Ehrlich, et al; 2007, Holmén, et al; 2002
Nanopartículas	Diámetro < 50 nm	NR	Holmén, et al; 2002

NR.- No reportado

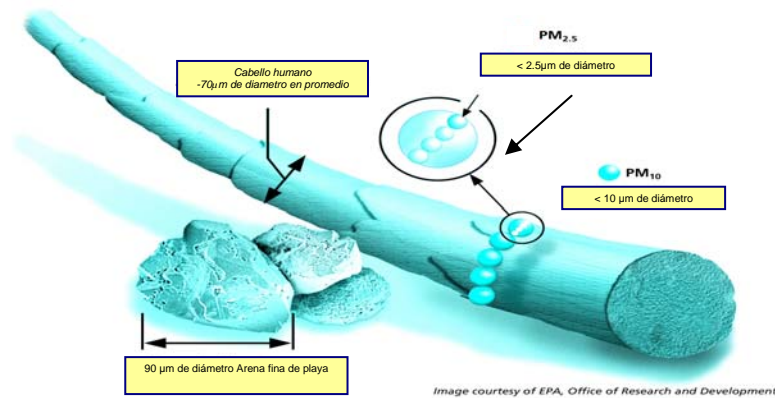


Figura 3. Partículas Finas. Fuente: EPA Office of Air Quality Planning and Standards June 20, 2007. www.epa.gov.mx

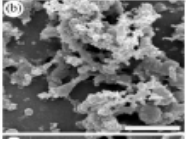
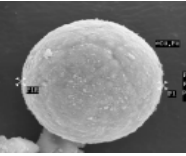
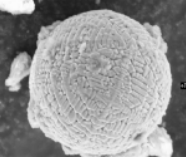
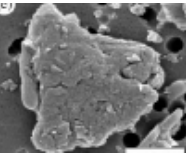
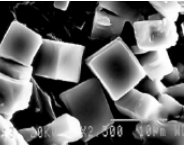
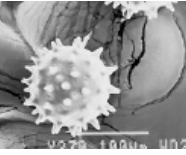
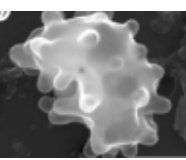
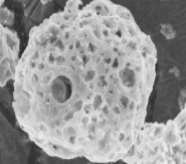
II.3 Origen de las partículas PM_{2.5} a PM₁₀.

En cuanto a las características morfológicas, usualmente asociamos a las partículas con formas esféricas, sin embargo muchos tipos de partículas son radicalmente distintas a estas formas geométricas. En este sentido, se entenderá para una partícula no esférica, el diámetro aerodinámico es el correspondiente al mismo de una esfera de volumen igual. La identificación de PM_{2.5} se realiza de acuerdo a su diámetro aerodinámico (World Health Organization - WHO, 2008).

La caracterización morfológica del material particulado PM_{2.5} es una herramienta útil en la identificación del origen del mismo: natural o antropogénico. La morfología puede verse afectada por factores como la expulsión de las partículas en la fuente y las propiedades físicas y químicas de las capas superficiales de éstas, entre otros.

Se estima, que si la velocidad del material de expulsión de las partículas es alta, pueden tener su apariencia real y muy porosa, si por el contrario la velocidad es baja, la probabilidad de consolidación de la partícula se incrementa (Umbría, et al; 2004).

Tabla III. Clasificación morfológica de PM_{2.5}

<i>Descripción de la fuente</i>	<i>Característica morfológica</i>	<i>Ejemplo</i>
Agregados de hollín, generados en procesos de combustión	Pequeños grupos de cadenas dentro de más largas. Al humedecerse cambian a un aspecto esponjoso	
Procesos de fundición	Partícula esférica, rugosa. Algunas pueden estar recubiertas con partículas menores a 2.5 µm	 
Material mineral, de origen geológico o mineral con matriz de K y/o Al en adición a CaSO ₄ . Arcillas, calcitas, silicatos.	Granos de forma irregular y de barra, con bordes y fracturas. Cuando son de mayor envejecimiento, presentan alta erosión.	
Partículas de origen natural: origen marino fundamentalmente compuestas de Cl, SO ₄ , NaSO ₄ , KSO ₄ , MgSO ₄ , matriz carbonácea	De forma simétrica y estructurada	
Partículas de origen natural: biológico (biomasa, hongos, bacterias, virus, microfósiles)	Formas amorfas, irregulares, en forma de barra.	 
Partículas generadas en procesos de hornos de fundición	Aspecto carvernososo, se dice que han resistido la velocidad de expulsión de la fuente	

Fuente: Kovács, et al; 2006, Monroy, et al; 2000, Shah, et al; 2006, Shao, et al; 2003, Umbria, et al; 2004.

El tamaño y composición de las partículas esta limitado a la fuente de origen, procesos atmosféricos (condensación, evaporación, coagulación, reacciones

químicas y fotoquímicas), factores meteorológicos, topografía del sitio de estudio y propiedades del material particulado: densidad, forma, higroscopicidad, principalmente (Fang, et al; 2003, Tsai, et al; 2005).

Las partículas generadas de forma natural pueden estar constituidas por emisiones del suelo, el mar, la biomasa, esporas, microorganismos, microfósiles, virus, erupciones volcánicas, por mencionar algunos. En relación a las partículas de origen antropogénico, estas pueden generarse a través de diversos procesos de combustión (domésticos, industriales), actividades agrícolas e industriales, incendios forestales, reacciones fotoquímicas de los contaminantes primarios en la atmósfera: óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x); entre otros. Se estima que el tráfico, incendios forestales, sulfatos y emisiones del suelo son fuentes significativas que contribuyen a las emisiones de material particulado (Hopke, et al; 2007, Viana, et al; 2007).

Las PM_{10} pueden estar constituidas químicamente por una diversidad de elementos y sustancias químicas; entre los elementos y compuestos que forman las partículas pueden mencionarse: metales tóxicos, como el cromo, níquel, plomo (éstos puede ser importantes constituyentes trazas en ambientes con material particulado); sílice, hierro, aluminio, cobre; compuestos orgánicos tóxicos tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos: PAH (muchos de éstos considerados como cancerígenos o mutagénicos) (Beebe, et al; 2001), partículas ricas en carbono (carbón orgánico, elemental); este último es un medio de transporte para compuestos orgánicos, y se ha encontrado que estas partículas pueden estar cubiertas de azufre, potasio, calcio, fierro y compuestos de azufre; este revestimiento ocurre entre 1% al 22% en partículas ricas en carbono (Paoletti, et al; 2002).

Por otro lado, las partículas $PM_{2.5}$ pueden estar formadas por elementos como el sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio (Beebe, et al; 2001), o constituidas por compuestos químicos o minerales como sulfatos, nitratos, óxidos metálicos, silicatos,

carbonatos de calcio, partículas ricas en carbono; asimismo, diversos autores señalan que éstas representan entre el 60-70% de PM₁₀ (Fang, et al; 2005, Lin, et al; 2004).

Tabla IV. Contaminantes por fuente de emisión de PM_{2.5}

<i>Lugar / referencia / año</i>	<i>Contaminantes por fuente</i>			<i>Concentración total µg/m³</i>
	<i>Industrial</i>	<i>Tráfico vehicular</i>	<i>Suelo</i>	
Taiwan / Guor-Cheng Fang /2003	Ni, Cd.	Pb, Zn	Fe, Mg, Cr, Cu	42.8
Italia / R. Vecchi /2004	Fe, Zn, Pb	Fe, Zn, Pb	Al, Si, Ca, Ti	85.8
Brasil / E. C. Teixeira / 2005	Zn, Cr	Cu, Zn	Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe	15.0
Tanzania / P. Jonsson / 2004	Zn, Cr	Pb	Ti	60
España / M. Viana / 2007	NR*	Pb, Zn, Cu, Br,	NR	5.1-8.1

*NR.- No reportado

Tabla V. Elementos presentes en PM_{2.5}

Lugar/referencia/año	Concentración media en ng/m ³					Técnica analítica	Uso de suelo	Clima
	K	Cl	Zn	Pb	Ti			
Grecia/ P. A. Siskos/ 2003	NR	NR	NR	143	NR	Espectrometría de Atomización Atómica Electrotérmica (ETAAS)	Urbano, semiurbano, industrial	NR
Taiwán/ G-Ch Fang/ 2003	NR	NR	177.8	283.1	NR	Espectrofotómetro de Absorción Atómica y de Flama	Urbano, industrial	NR
E.U.A./ R. C. Ewing / 2004	313	163	103	25	86	Espectrometría de Masas acoplada con Plasma de Acoplamiento (ICP-MS). Microscopía Electrónica de Transmisión (HAADF-STEM)	Urbano	NR
Tanzania/ P. Jonsson / 2004	655	6070	39.5	54.3	160.2	Energía de Dispersión Fluorescencia de Rayos X	Urbano	Húmedo caliente, precipitación anual 1050 mm, temperatura anual de 26°C
Italia/ R. Vecchi / 2004	342* 124**	408 28	135 66	55 22	14 8	Energía de Dispersión Fluorescencia de Rayos X	Urbano, industrial	Continental, precipitación promedio anual 1000mm.
Taiwán/ G-Ch Fang / 2005	NR	NR	641.3	NR	NR	Espectrofotómetro de Absorción Atómica y de Flama acoplado con lámpara de cátodo	Urbano, industrial, rural	NR
Grecia/ C. Samara/2005	NR	NR	NR	5.07	NR	ETAAS	Urbano, industrial	Mediterráneo, temperaturas entre los 5.5 y 28°C
Brasil/ E. C. Teixeira/ 2005	249.7	79.1	47.3	NR	11.9	Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)	Urbano	Subtropical húmedo, precipitación anual 1300mm, temperatura 22°C
Nueva Zelanda/H. Wang/ 2005	49	494	12	NR	NR	PIXE	Habitacional, industrial	NR
China/J. Z. Yu/ 2005	0.00242	0.00109	NR	NR	NR	Sistema de Cromatografía de Iones (IC)	Urbano	NR

NR.- No reportado. * Invierno. ** Primavera.

Tabla VI. Valores reportados de metales en PM_{2.5}

Lugar / Referencia / Año	Concentración en ng/m ³							
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
España / X. Querol / 2001	28	5	1.5	5	NR	3	9	186
España / X. Querol / 2001	14	7	1.0	3	NR	3	10	170
Taiwan / G-Ch Fang / 2003	NR	NR	33.5	19.1	162.8	11.8	11.5	177.8
E. U. A. / S. G. Buckley / 2004	NR	NR	37	29	NR	NR	32	NR
E. U. A. / R. C. Ewing / 2004	86	8.23	NR	NR	5.8	10.3	NR	NR
E. U. A. / P. K. Hopke / 2004	NR	8.58	2.73	45.2	NR	NR	13.7	103
E. U. A. / P. K. Hopke / 2004	NR	0.48	0.43	1.62	45.44	3.84	NR	22.79
Tanzania / P. Jonsson /2004	100	NR	NR	NR	NR	NR	NR	90.7
Italia / R. Vecchi / 2004	9.3	7.5	3.3	10.3	205	4.3	11.3	75.3
Taiwan / G-Ch Fang / 2005	NR	NR	300.9	41.2	891.2	NR	275.5	641.3
Taiwan / G-Ch Fang / 2005	NR	NR	289.4	64.8	974.5	NR	256.9	532.5
Grecia / C. Samara / 2005	NR	1.18	0.15	1.31	23.7	0.44	26.9	NR
Grecia / P. A. Siskos / 2005	NR	NR	NR	NR	NR	4.55	NR	NR
Nueva Zelanda / H. Wang / 2005	NR	NR	NR	NR	20	NR	NR	12
E. U. A. / P. K. Hopke /2007	2.47	0.75	0.54	0.67	13.43	0.21	0.25	1.73

NR.- No reportado.

Referente a su deposición, las partículas mayores a 10µm son afectadas por la gravedad, investigaciones señalan que las PST representan 50% del polvo en caminos, por otro lado, los procesos de difusión atmosférica impactan en material particulado menor a 10 µm (Fang, et al; 2003). En cuanto al sitio de sedimentación, se estima que las PST precipitan cerca de la fuente de emisión, y las partículas < 6 µm se depositan lentamente y lejos de la fuente de generación. La resuspensión de material particulado afecta a partículas de tamaño entre 1 y 50 µm, además de viajar grandes distancias; por ejemplo, éstas se han encontrado en Hawai y fueron emitidas en Asia (Sabin, et al; 2006).

II.4. Efectos en la salud humana y el ambiente.

El sistema respiratorio es un indicador del impacto de la contaminación atmosférica sobre la salud humana (Davis, et al; 2005). La exposición y efectos de los

contaminantes atmosféricos se remontan al siglo XIV con el uso del carbón como fuente de energía, algunos de estos casos se listan en la Tabla VII.

Tabla VII. Episodios de contaminación atmosférica

<i>Lugar</i>	<i>Fecha</i>	<i>Muertes</i>	<i>Enfermedades reportadas</i>	<i>Causa probable</i>
Donora, Pennsylvania	25 / 10 / 48	18	5900	Óxidos azufre y partículas
Poza Rica, México	21 / 11 / 50	22	>350	Densa neblina y emisión de sulfuro de hidrógeno
Londres, Inglaterra	5 / 12 / 52	3500-4000	Se desconoce	Óxidos de azufre y partículas

Fuente: Alley, et al 2001; Davis, et al; 2005.

En hogares donde se utiliza carbón y biomasa para cocinar o calentar, los niveles de material particulado pueden ser 10-50 veces mas altos que los valores establecidos (WHO, 2008).

Las PST y los SO_x generan un sinergismo donde las partículas son un medio de transporte para el SO₂ absorbido al tracto respiratorio inferior (bronquios y pulmones). En ausencia de material particulado, los óxidos de azufre se absorberían en el tracto respiratorio superior (nariz, faringe, laringe, traquea). Estudios realizados muestran una mejora en la salud con la disminución de las concentraciones de SO₂ y PST (Davis, et al; 2005).

Referente a PM_{2.5} y su impacto a la salud humana, investigadores han reportado un aumento en los síntomas respiratorios, hospitalizaciones, enfermedades cardiovasculares, disminución de la función pulmonar (inflamación de células pulmonares) y muertes prematuras, al incrementar la contaminación atmosférica por partículas (Fang, et al; 2003, Fiorentini, et al; 2004, Namdeo, et al; 2005); por otro lado, la World Health Organization (WHO, 2008), señala que la exposición crónica

contribuye al riesgo de desarrollar enfermedades cardiovasculares y respiratorias, como cancer del pulmón.

En este sentido, tamaño, composición y solubilidad de éstas son parámetros importantes en la determinación de sus efectos en la salud humana (Swing, et al; 2004, Fang, et al: 2007); como puede observarse en la Tabla VIII, el grado de penetración y afectación en bronquios y alvéolos depende en gran medida de su tamaño; estudios han mostrado que las partículas finas pueden alcanzar regiones profundas del pulmón y son vehículos de sustancias tóxicas; al respecto, se han detectado compuestos mutagénicos en partículas menores a 2 μ m (Vecchi, et al; 2004).

La exposición a ciertos metales pesados traza (Mn, Ni, etc.), pueden afectar habilidades de aprendizaje, daños a órganos vitales (Ewing, et al; 2004).

Tabla VIII. Fracción inhalable en material particulado

<i>Tamaño μm</i>	<i>Región pulmonar</i>
< 0.8	Alveolar
0.8-1.3	Alveolo-bronquial
1.3-2.7	Bronquial
2.7-6.7	Traqueo-bronquial
>6.7	Extratorácica

Fuente: Samara, et al; 2005.

Asimismo, la identificación de la especie es un aspecto importante en la determinación de su impacto a la salud y al ambiente; es decir si se encuentra como elemento o como compuesto, siendo éste último el de menor riesgo (Ewing, et al; 2004).

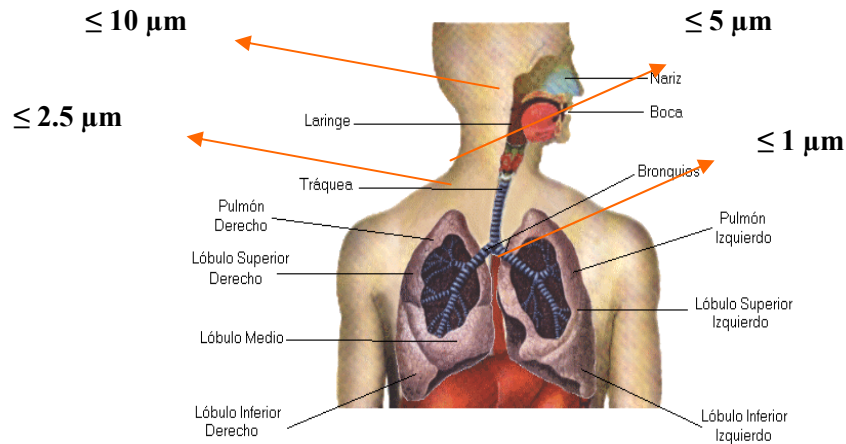


Figura 4. Representación de sistema respiratorio y las áreas de inclusión de material particulado.

Tabla IX. Contaminantes específicos en material particulado y su toxicidad

Lugar / referencia / año	Contaminante	Impacto negativo	Material particulado
E. U. A. / Naresh Shah / 2006	Dióxido de Titanio	Induce inflamación y daño epitelial	la Ultrafino
E. U. A. / Naresh Shah / 2006	Hierro soluble (III)	Relacionado con destrucción de radicales hidroxilos los cuales son conocidos como un factor de patogenicidad	PM ₁₀

El material particulado ha mostrado efectos negativos sobre la calidad del aire, específicamente las partículas menores a 2.5µm, consideradas como las principales responsables de la reducción de la visibilidad y contribuyen a la deposición ácida (Moorthy, et al; 2002, Zhen, et al; 2005, Fang, et al; 2007, Lee, et al; 2008), afectación a la calidad de cuerpos de agua a través de la deposición de metales pesados (Sabin, et al; 2006).

Los aerosoles pueden dispersar o absorber la radiación solar y terrestre, afectando el balance radiativo de la tierra (escala regional) y en consecuencia

influir en el cambio del clima (Alastuey, et al; 2005, Antuña, et al; 1994, Vecchi, et al; 2004, Zhen, et al; 2005).

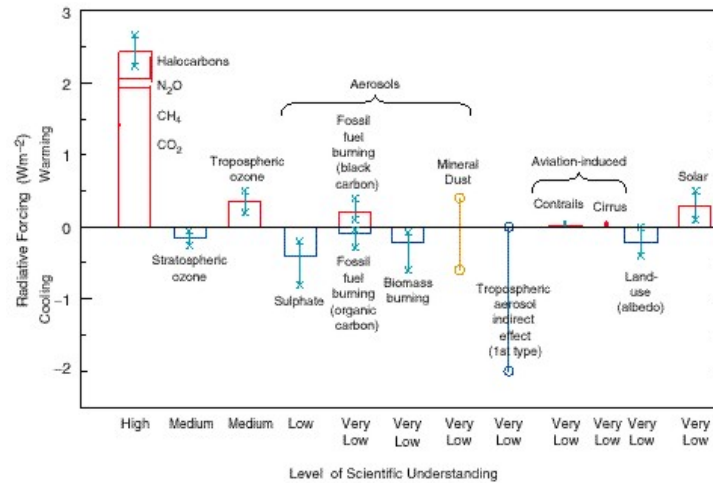


Figura 5. Efectos del material particulado en el Balance Radiativo. Fuente: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/about/climate.html>

II.5. Normatividad aplicable

Tabla X. Estándares internacionales de calidad de aire

Organismo	PM _{2.5} µm/m ³	Periodo
World Health Organization (WHO)	10	Anual
	25	24 hr. promedio

Fuente: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/print.html>

Tabla XI. Normatividad estadounidense de calidad de aire

Institución	Normatividad	Aplicación	Objetivo
Environmental Protection Agency (EPA)	40 CFR Part 51	Salud Pública	Norma Primaria, establece concentración límite de PM _{2.5} en aire ambiente: promedio anual de 15 µm/m ³ y 35 µm/m ³ en 24 hrs.
EPA	Appendix L to Part 50	Aire ambiente	Establece los requerimientos para el monitoreo de Material Particulado PM _{2.5} en la atmósfera.
EPA	Appendix L to Part 50	Especificación de filtros	Establece las características de los filtros utilizados para el monitoreo de PM _{2.5} , tales como tamaño de poro, tipo de material y resistencia.

Fuente: www.epa.gov

Tabla XII. Normatividad vigente de Calidad de Aire

<i>Institución</i>	<i>Normatividad</i>	<i>Aplicación</i>	<i>Objetivo</i>
Secretaría de Salud	NOM-025-SSA1-1993	Salud Pública	Establece los criterios para evaluar el límite permisible para la concentración de material particulado. Valor límite permisible para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM ₁₀ y partículas menores de 2.5 micrómetros (PM _{2.5}) de la calidad del aire ambiente. Establece que el valor de concentración máxima de partículas menores de 2.5 micrómetros en el aire ambiente es de 65 µm/m ³ promedio en 24 horas y como promedio anual de los valores diarios de 15 µm/m ³ o menor.
Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales	NOM-035-SEMARNAT-1993	Aire ambiente	Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales (PST) en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.
Secretaría de Economía	NMX-AA-106-1987	Especificación de filtros	Determinación del diámetro máximo de poro en filtros rígidos y de membrana en función de la presión, aplicable a filtros de cerámica, vidrio sinterizado, membranas de plástico y otros materiales con diámetro de poro absoluto entre 0.1 y 15 µm.

III. OBJETIVOS Y METAS

III.1. Objetivo general

Llevar a cabo la caracterización del material particulado suspendido en las diferentes regiones urbanas y rurales del estado de Baja California apoyándose en la metodología aplicando las técnicas de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fuerza Atómica (FA). Dado que en la actualidad se cuenta con información parcial regional. Con los resultados obtenidos, se podrán evaluar la composición química, mineralógica y microestructural de la serie de muestras obtenidas por espacio de 12 meses y estimar su efecto en la salud de los habitantes, de igual forma proponer programas de apoyo para la reducción en lo concerniente a Calidad de Aire. A la fecha, el conocimiento es puntual en lo que respecta a cantidad cuantitativa en peso, cumpliendo con Norma Oficial Mexicana, no se tiene conocimiento de estado de su estructura y composición química.

III.2. Objetivo específico

La información con la que se cuenta en el Estado de Baja California en lo concerniente a calidad de aire, es proporcionada por un programa en el cual participan en colaboración con Estados Unidos Americanos mediante la dependencia de California Air Resources Board (CARB) y México a través del Instituto Nacional de Ecología.

El presente proyecto de investigación, pretende, iniciar a nivel regional la caracterización fisicoquímica de las partículas suspendidas en la atmósfera del estado de Baja California para poder evaluar su efecto sobre la salud, así como el conocer la situación actual a fin de implementar programas preventivos mediante el diseño de actividades encaminadas a Educación Ambiental. El proceso de investigación es amplio y diverso, ya que se estima el de realizar la caracterización

en las regiones urbanas y rurales existentes. Por la extensión del proyecto, se traza una serie de objetivos específicos; de orden inmediato y mediano, los cuales se subdividen considerando el tiempo de ejecución.

De orden inmediato

Se inicia con la selección de zonas de muestreo a nivel estatal, durante un año de ejercicio, para lo cual se colabora estrechamente con la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT-México) y la Dirección de General Ecología del Estado de Baja California (DGE).

Posteriormente, el llevar a cabo la caracterización fisicoquímica específicamente con apoyo de técnicas de: Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) para la conocer la composición química de los principales elementos identificados en el material particulado, observar y analizar la morfología por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fuerza Atómica (FA).

De orden mediano

Se incluyen los objetivos que se pretende cumplir en un lapso de tiempo mayor de un año, se incluyen como Futuras Líneas de Investigación, y son la aplicación directa de estaciones de monitoreo y procesos de evaluación en muestras que sean generadas en distintas regiones del estado por lo que es indispensable el poder contar con el apoyo institucional de dependencias oficiales a nivel local, estatal y nacional.

Aquí es donde es posible el poder dar un diagnóstico para promover la continuidad a la investigación iniciada, ya se contará con técnicas, recursos humanos con formación, laboratorios disponibles a nivel regional por la colaboración existente y la experiencia, siendo la limitante los equipos de muestreo, ya que la acción dependerá de su existencia.

III.3. Metas

A corto plazo:

Llevar a cabo el monitoreo de $PM_{2.5}$ mediante un equipo portátil de bajo volumen, cuyas muestras se coleccionarán en distintos sitios del estado de Baja California durante cinco días en las cuatro estaciones durante 2005 - 2007.

Caracterización morfológica de las muestras obtenidas mediante la aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (ATM).

A largo plazo:

Caracterización de composición química elemental del material particulado $PM_{2.5}$ a través de la técnica de análisis de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE).

Establecer la posible relación de la composición química de $PM_{2.5}$ y sus potenciales fuentes de generación.

Conforme a resultados obtenidos, el justificar la instalación de estaciones de monitoreo de y/o un sistema de monitoreo continuo de aquellas zonas que se consideren pertinentes.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En cuanto a este caso de estudio y con base en el equipo y material empleado para la toma de muestras en los distintos sitios, a la fecha no se cuenta con legislación ambiental que establezca procedimientos de muestreo, equipo y materiales para material particulado igual o menor de 2.5 micrómetros.

IV.1. Área de estudio

Las emisiones atmosféricas es uno de los problemas de contaminación detectados en el estado de Baja California (Programa Estatal de Protección al Ambiente); en este sentido, a la fecha se cuenta con información escasa publicada referente a la caracterización de material particulado en Baja California, luego entonces, es de nuestro interés contar con información actual referente a la caracterización morfológica y composición química de material particulado, debido a sus efectos adversos sobre el ambiente y la salud, ya que pueden contener una amplia variedad de metales tóxicos, compuestos orgánicos tales como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH); los cuales, pueden ser mutagénicos y/o cancerígenos (Beebe, et al; 2001).

Por otro lado, dos de las nueve áreas de estudio se encuentran localizadas cerca de la zona costera, la cual se considera un sistema complejo por los cambios de temperatura, viento y brisa marina que se dan durante el día y la noche; en las estaciones secas y húmedas; por tanto es importante correlacionar los resultados con parámetros climatológicos, como elementos que pueden afectar la dispersión de contaminantes atmosféricos (Jonson, et al; 2004), asimismo estas áreas puede considerarse como blancos.

IV.2. Descripción del área de estudio.

El estado de Baja California se encuentra ubicado en el noroeste de México y ocupa la porción norte de la península del mismo nombre. Sus coordenadas

extremas son: 32°43´ y 28°00´ de latitud norte, 112°47´ y 117°07´ de longitud oeste. Limita al norte con los Estados Unidos de América (U.S.A.) Sonora y el Golfo de California; al este con el Golfo de California; al sur con Baja California Sur y el Océano Pacífico y al oeste con el Océano Pacífico. El Estado de Baja California esta integrado por cinco municipios y representa el 3.7% de la superficie del país.

Ensenada se ubica a 31° 52´ de latitud norte y a 116° 36´ de longitud oeste, se asienta a una altura de 20 msnm. Mexicali, es la capital del estado y cabecera del mismo nombre, se ubica al noreste del estado a los 32° 39´ de latitud norte y a los 115° 28´ de longitud oeste a una altura de 10 metros sobre el nivel del mar (msnm). Tecate se encuentra al norte del estado a los 32°34´ de latitud norte y a los 116°38´ de longitud oeste, su altitud es de 540 msnm. Tijuana es una de las ciudades fronterizas más importantes del país. Las coordenadas geográficas del municipio de Tijuana se ubican entre los 32° 34´ y 32° 22´ de latitud norte y los 116° 35´ y 117° 07´ de longitud oeste.



Figura 6. Península de Baja California. Fuente: www.oceanoasis.org/fieldguide/map-locations-sp.html (Junio 2007).

Los climas predominantes en la entidad son secos y extremosos. Las lluvias son escasas en la mayor parte del estado. En las costas del Golfo de California se presenta la menor incidencia de precipitación del país, en particular en la zona del delta del río Colorado, con registros medios anuales cercanos a los 40 mm. La

presencia de altitudes importantes a lo largo de la cadena montañosa de Juárez y San Pedro Mártir condiciona climas templados y semifríos, ambos subhúmedos en las cimas y mesetas altas. Una característica relevante de la climatología peninsular es la presencia en toda su porción central y occidental y al oeste de las laderas orientales de las mencionadas sierras, de climas secos cuyos regímenes de lluvias son invernales. Tal distribución de lluvias afecta también a los climas templados y de las cumbres serranas y a los muy secos, excepto los de la costa del Golfo de California (INEGI, 2006).

Tabla XII. Climas de Baja California

<i>Tipo o subtipo</i>	<i>% de la superficie estatal</i>
Templado subhúmedo, con lluvias en invierno	2.33
Semifrío subhúmedo con lluvias en invierno	4.12
Seco templado	24.31
Muy seco muy cálido y cálido	19.17
Muy seco semicálido	34.13
Muy seco templado	15.94

Fuente.- INEGI, 2006.

La ubicación geográfica, en especial la topografía y los parámetros meteorológicos tales como las condiciones del viento: velocidad, dirección, temperatura, variación de la temperatura con la altura; son principalmente los factores que condicionan la dispersión de la contaminación atmosférica. Esta situación puede ser más compleja si el sitio de interés es una zona costera, debido a los contrastes de temperatura tierra/océano generados por la brisa marina (Jonsson, et al; 2004, Querol, et al; 2004).

Es importante mencionar que en el caso de la ciudad de Tijuana, de acuerdo a Jáuregui (1981) señala que una vez que anochece (brisa-viento es débil) y en las

primeras horas de la mañana los contaminantes arrojados en la atmósfera de Tijuana tienden a ser acarreados hacia el noroeste de la ciudad, en dirección a San Isidro, California; después del mediodía, una vez que se establece el movimiento de brisas del oeste, los contaminantes comienzan a ser transportados por el flujo inverso, en dirección a Tijuana.

IV.3. Criterios de selección de los sitios de estudio.

Las consideraciones tomadas en cuenta para la selección de las áreas de estudio fueron:

- Localizarse dentro del estado de Baja California
- Ubicarse en zonas habitacionales urbanas o rurales
- Sitios con mayor densidad de población con respecto a otras áreas del municipio, de acuerdo a INEGI
- Seguridad y accesibilidad para la instalación y operación del equipo
- Localizarse al sur, sureste, suroeste en el caso del municipio de Tijuana
- Sitio cercano a la línea de costa (Tijuana).

Los sitios de muestreo para los municipios de Ensenada, Playas de Rosarito, Tecate y Tijuana, se encuentran localizados en zonas habitacionales adyacentes a sitios urbanos con actividades comerciales, de negocios.

En el caso de Mexicali, las áreas de estudio se localizan en zonas con actividad agrícola principalmente y cercana a Geotérmica de Cerro Prieto, en el caso de Ej. Nuevo León.

De acuerdo a información oficial (Programa de Desarrollo Urbano de Centro de Población de Mexicali 2025), la calidad del aire se ve afectada por material particulado menor a 10µm debida a emisiones de zonas agrícolas, calles sin pavimentar, transporte público y actividades industriales

Tabla XIII. Localización geográfica de los sitios de estudio

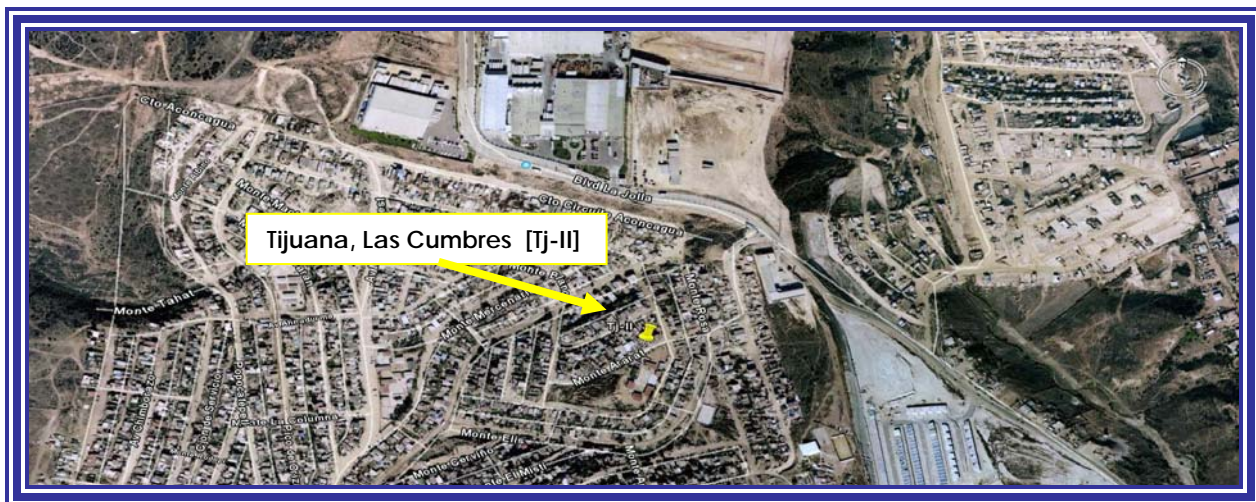
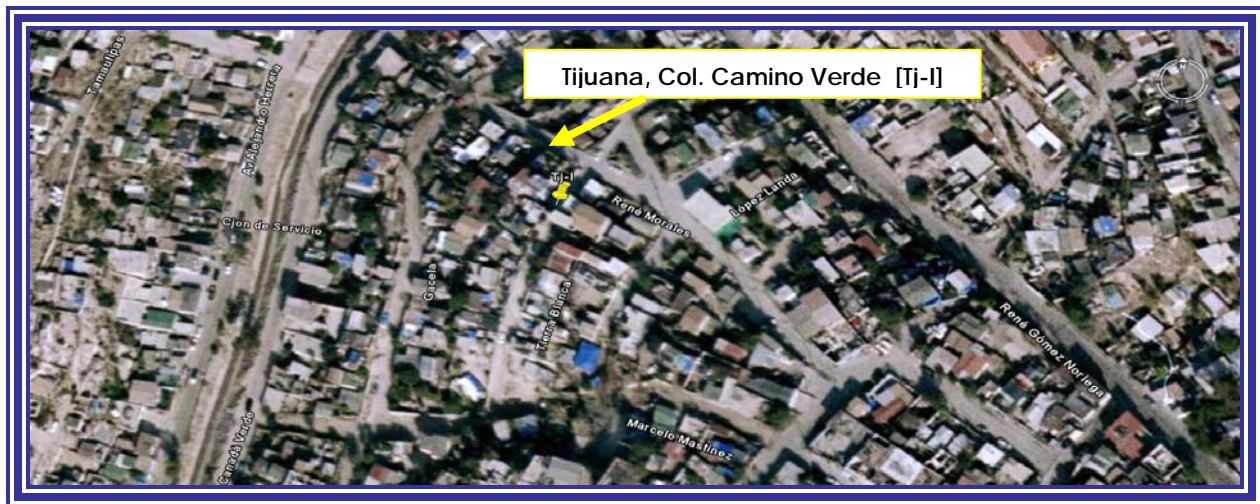
<i>Área de Estudio</i>		<i>Simbología</i>	<i>Latitud Norte</i>	<i>Longitud Oeste</i>	<i>Altura sobre el nivel del mar (m)</i>
Ensenada	Col. Moderna	E-I	31° 52´	116° 36´	33
	Guadalupe				
Mexicali	Victoria	M-I	31° 17´	115° 06´	12
	Ejido Nuevo León	M-II	32° 25´	115° 11´	18
Playas de Rosarito	Col. Lucio Blanco	R-I	32° 22´	117° 03´	46
Tecate	Col. Benito Juárez	T-I	32° 33´	116° 37´	606
	Camino Verde	Tj-I	32° 28´	116° 58´	176
	Las Cumbres	Tj-II	32° 29´	117° 05´	200
	Mariano				
Tijuana	Matamoros	Tj-III	32° 29´	116° 52´	196
	El Pípila	Tj-IV	32° 29´	116° 52´	197
	CONALEP	Tj-V	32° 30´	116° 58´	46
	Loma Blanca	Tj-VI	32° 25´	117° 01´	172



Figura 7. Localización geográfica del área de estudio. Fuente <http://earth.google.com>







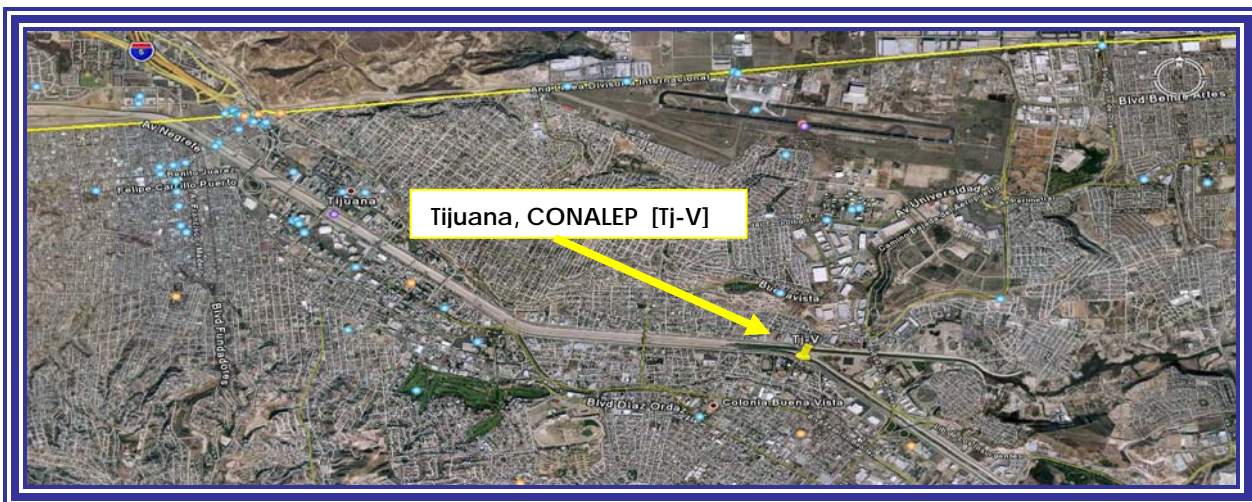
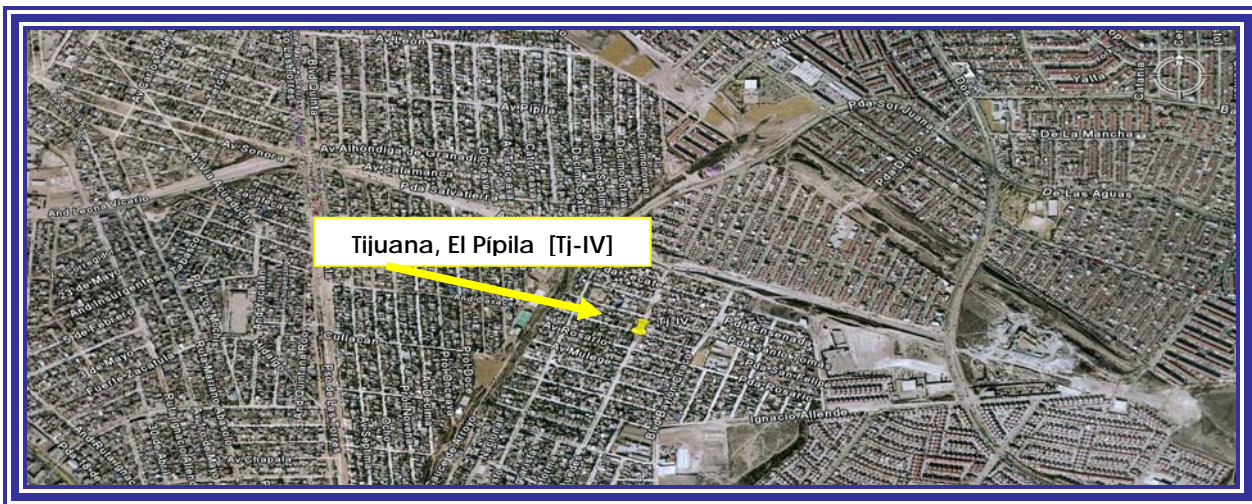




Figura 8. Ubicación de Sitios de estudio. Fuente: <http://earth.google.com>

IV.4. Materiales y tratamiento de la muestra.

El instrumental utilizado para la toma de muestras consiste en un equipo portátil de bajo volumen (Airmetrics Mini-Vol Air Sampler) con impactor para separar material particulado menor a $2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), el principio de operación del equipo esta basado en una modificación establecida para el muestreo de PM_{10} del Código Federal de Regulaciones de Estados Unidos (U.S. Code of Federal Regulations, 40 CFR part 50 Appendix J). El volumen de muestra de aire fue de 5 l/min durante 24 Hrs por cinco días a la semana. El flujo se calibro en cada muestreo. Para la toma de muestras, el Min-Vol fue colocado aproximadamente a 5 m de altura sobre la superficie (techo) de los sitios de estudio (ver ubicación geográfica, Tabla XIII).



Figura 9. Preseparador y ensamble del filtro

Las muestras de $\text{PM}_{2.5}$ fueron colectadas en filtros de 46.2 mm de diámetro, con tamaño de poro de $2\mu\text{m}$, de politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) con anillo (soporte) de polipropileno, los cuales cumplen con los requerimientos establecidos en

el Appendix L to Part 50 (EPA-USA) para la captura de PM_{2.5} en la atmósfera. Los filtros se identificaron, se pesaron en una balanza analítica calibrada con sensibilidad de 0.01g, se estabilizaron a condiciones de temperatura y humedad una semana antes y después de la toma de muestra.



**Figura 10. Muestreador de aire de bajo volumen:
Airmetrics Mini-Vol**

IV.5. Métodos

Los métodos utilizados a la fecha para su caracterización química, mineralógica y morfológica son Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

Se obtuvieron sesenta y una muestras colectadas en periodos de 24 hrs. durante cinco días a la semana (lunes-sábado) en las estaciones de invierno, primavera y otoño para seis sitios de estudio localizados en los municipios de Ensenada, Rosarito, Tecate y Tijuana durante el año 2005. Asimismo, durante el año 2006 se tomaron muestras en periodos de 24 hrs. durante cinco días a la semana en las cuatro estaciones del año para las áreas de estudio localizadas en los municipios de Mexicali, Rosarito y Tijuana, colectando un total de 85 muestras en este año. En el caso de lluvias intensas el muestreo fue suspendido en cinco ocasiones por razones de resguardo y seguridad del equipo de monitoreo.

IV.5.1. Caracterización multielemental

Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) es una técnica utilizada para el análisis multielemental, basada en aceleradores de partículas, con gran sensibilidad y rapidez en el análisis.

El fenómeno físico de la técnica de PIXE encuentra su fundamento en la medición de energía de los rayos X característicos, producidos por transiciones en capas atómicas internas de aquellos átomos que se encuentran en la superficie del material bajo estudio ($50\mu\text{m}$) y ocurren debido a la incidencia de un ión positivo, y la subsecuente desexcitación del átomo por el decaimiento de un electrón desde una capa superior para cubrir la vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo (Fig. 9). En este último hay una competencia con otros procesos, como la emisión de un electrón Auger, o la emisión simultánea de un electrón Auger y un fotón de rayos X (efecto Auger radiativo). La energía del fotón emitido es característica del elemento en cuestión, por lo cual es posible mediante la medición de dicha energía, la identificación del elemento.

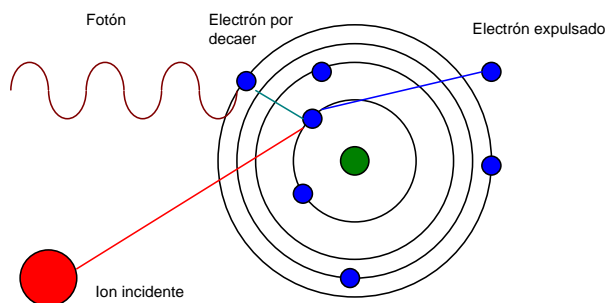


Figura 11. Diagrama del proceso físico de la técnica PIXE.

El análisis químico multielemental de las muestras se llevo a cabo utilizando la técnica de PIXE, usando emisor de protones de 2.2 MeV producido por el acelerador de Pelletron del Instituto de Física (IF) de la UNAM.

IV.5.2 Análisis de la microestructura

IV.5.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su

comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 Volts.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

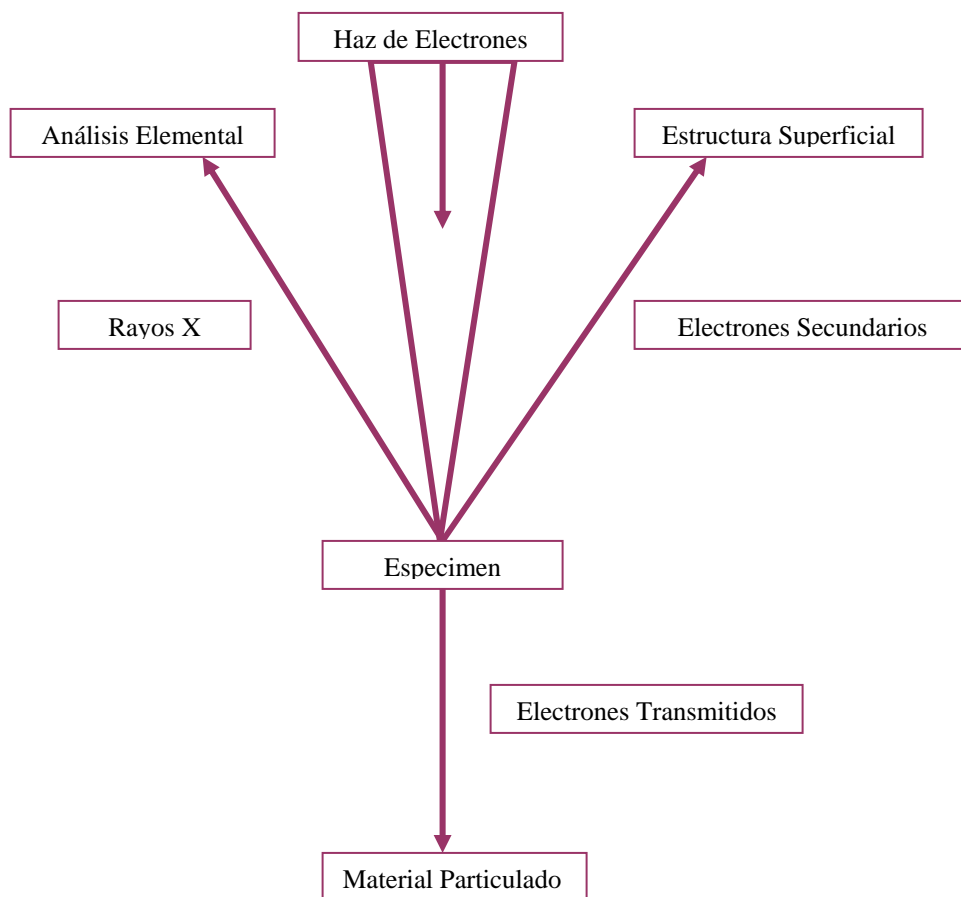


Figura 12. Principio de la Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido. Fuente: Díaz, 1987.

Para este caso de estudio, el análisis morfológico y tamaño del material particulado colectado en los filtros, se tomaron porciones de aproximadamente 1x1 cm, se recubrieron de una microcapa de oro para su análisis por MEB en un microscopio marca Leica Cambridge del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

IV.5.2.2. Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y entre los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al " chocar " contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos-X, electrones Auger, etc.

Para poder ver cada uno de estos "productos", se necesita un detector apropiado. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Si el laboratorio cuenta con suficientes recursos, se puede adquirir un detector que "vea" electrones rebotados (llamados retrodispersados). Se puede adquirir también un detector de rayos-X, y aprovechar la característica de que los rayos-X tienen la "firma" del elemento que los produjo, y por lo tanto podemos hacer un análisis químico en áreas de la resolución del instrumento, esto es, del orden de 1 nm; además, con la ventaja de no tener que deshacer la muestra.

En el método de formación de imagen, como ya se mencionó, se hace barrer el haz sobre la muestra. Para ejemplificar el método, se supone que se comienza con la esquina superior izquierda, esto define la posición x , y ; al mismo tiempo, nos fijamos en cuántos electrones secundarios recibe nuestro detector, y esto se registra como intensidad. Por lo tanto, en un tubo de rayos catódicos (monitor), "escribimos"

en la esquina superior izquierda la intensidad que nos dio el detector. Ahora movemos el haz un poco hacia la derecha del primer punto, y se lee cuánta "intensidad" da el detector, esto lo "escribe" el monitor como intensidad en la posición derecha de la anterior. Así sucesivamente se barre toda el área de interés punto por punto y se escriben las intensidades, también punto por punto en el monitor de despliegue de imagen.

Cuando se termina el proceso, se vuelve a empezar, así podemos estar generando imágenes continuamente. La calidad de imagen que obtengamos va a depender de varios factores, entre ellos la rapidez con que hagamos el barrido, no damos tiempo a que haya una buena producción de electrones secundarios y por lo tanto la razón de señal a ruido es baja (esto es, poca señal en comparación al ruido); si por el contrario se hace el barrido muy lentamente, damos tiempo a que haya una buena cantidad de señal, y por lo tanto tenemos una imagen de mejor calidad.

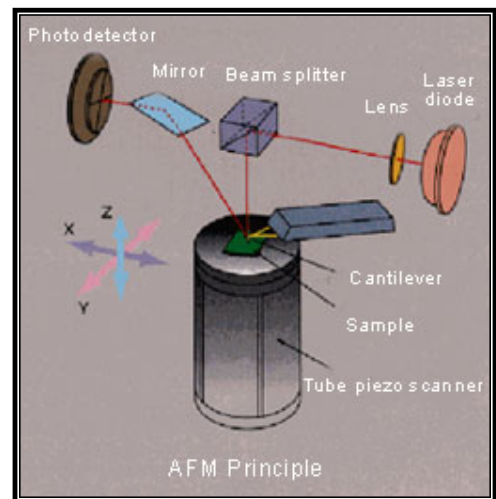
La amplificación de la imagen en estos casos va a estar dada simplemente por la razón entre el tamaño de la imagen (en el monitor, o en la placa fotográfica) y el tamaño del área barrida en la muestra. En los microscopios modernos, también existe la facilidad de guardar imágenes en memoria de circuitos integrados (memoria RAM), y por lo tanto, desplegarla y reproducirla a voluntad.

El hecho de que la muestra a observar esté al vacío (para que los electrones no se pierdan por colisiones con las moléculas del aire), y además sea barrida con electrones nos limita a que las mismas deban estar secas y ser buenas conductoras de la electricidad. Lo anterior no es crítico cuando se observan metales, pero cuando se observan materiales aislantes o biológicos es necesario, a veces, cubrirlos con una capa conductora (por ejemplo de oro), si se desea tener imágenes de mejor calidad.

IV.5.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica.

La Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) es una técnica relativamente nueva dentro del campo de caracterización de material particulado, su principio se basa en proceso mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento de un *cantilever* (una pequeña punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro con un sensible terminado en una punta) sobre la superficie de la muestra y midiendo luego la fuerza atómica entre ambas. Permite visualizar con gran detalle las características de la superficie (Figura 13).

Figura 13. Principio de microscopio de Fuerza Atómica



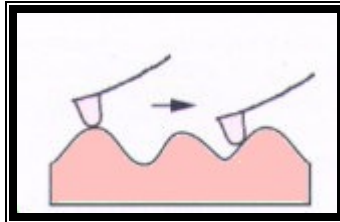
La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es de 200 μm , y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora.

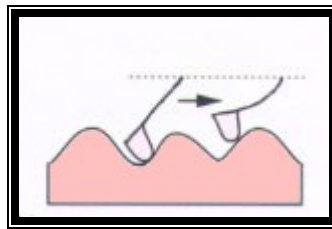
La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

Hay varias técnicas de trabajo posibles:

- a) Técnica de contacto : Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido.



- b) Técnica de altura constante : En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.

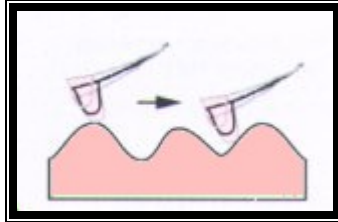


- c) Técnica sin contacto : Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra.



- d) Técnica dinámico : Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de

resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.



Se pueden observar metales, semiconductores, cerámicos, materiales orgánicos, polímeros de alto Peso Molecular muestras biológicas sin necesidad de un revestimiento previo, y la imagen de la superficie se puede obtener con una magnificación de varios millones de veces. La resolución es de menos de 1 nm en los tres ejes.

El fundamento de esta técnica es su resolución atómica en lo vertical y horizontal de las muestras (0.08 nm) en estudio, el fundamento de esta técnica radica en las fuerzas empleadas en el análisis de las muestras: Van der Waals, capilaridad, repulsión, fricción, adhesión electrostática y magnética. En el presente estudio, el análisis morfológico de alta resolución se realizó por AFM a través de la técnica de contacto, utilizando un microscopio (Scanning Probe Microscopy) Modelo JSPM-4210 del IMM-UNAM.

IV. 6. Criterio empleado para la identificación morfológica de las partículas

- Se considero como material particulado irregular (AI) aquel que no presentara una configuración bien definida, como para incluirlo en alguna de las otras categorías (Díaz, 1987).
- Aerosol de aspecto irregular y laminar (AI-L).
- Las partículas multi-angulares (MA)son aquellas que presentan aristas afiladas
- El aerosol redondeado, ovoide (RE) posee aristas que han sufrido desgaste (Díaz, 1987).
- Aerosol que presenta forma geoméricamente definida: cúbica, tubular con o sin aristas afiladas (GD).
- Material particulado esférico(ES), son del todo circulares, generalmente como consecuencia de la fusión completa de sus constituyentes (Díaz, 1987).
- Material particulado esférico (ES-AI), circular, con partículas de aspecto irregular adheridas a su superficie.
- Material particulado de aspecto irregular (AM-AI), con partículas amorfas adheridas a su superficie
- Material particulado de aspecto irregular con partículas geoméricamente definidas (AI-GD) adheridas a su superficie
- Conglomerado de partículas (CP) con tendencia circular o esférica.
- Conglomerado de partículas (CP-AM) sin forma definida

- Partículas de aspecto poroso (PO) generadas en procesos de combustión con o sin forma definida y aisladas.
- Partícula con fracturas en su superficie (PF).
- Nanoesferas (NE), partículas $< 1\mu\text{m}$ aisladas o formando cadenas con estructuras indefinidas.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Caracterización multielemental

V.1.1. Análisis químico elemental

El análisis químico elemental se realizó a través de la técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), donde los setenta y un filtros con muestra fueron analizados a fin de realizar el análisis químico multielemental.

Como se puede apreciar en la Tabla XV, el S y Fe son los elementos predominantes en los sitios de estudio M-I, M-II, R-I, Tj-II, Tj-III; en E-I, T-I y Tj-I es el S y Si. En M-I, los elementos más abundantes corresponden al Ca y Si. Entre los elementos no metálicos y menos abundantes fue el P, reportado para los sitios de R-I, T-I (primavera), Tj-I, Tj-II y Tj-IV.

Como se observa en la Tabla XV y en las áreas donde se tienen resultados de dos estaciones (R-I, T-I, Tj-I, Tj-II), en verano las concentraciones de S se elevaron, en T-I el incremento fue de 18 ng/m³, mientras que para R-I y Tj-I, el incremento fue de hasta tres veces más que la estación de primavera. Estas diferencias pueden darse debido a factores tales como época de sequía (verano), viento, incendios forestales, entre otros.

Asimismo, de acuerdo a los niveles de concentración de cada sitio de estudio, se puede observar un efecto de "lavado" de PM_{2.5} durante y después de un evento de llovizna, tal como ocurrió en primavera para las áreas de Tj-I, Tj-III y R-I, presentándose una disminución en los niveles de material particulado en dichos sitios. De igual manera, las condiciones meteorológicas incluyendo el viento presente durante el muestreo (13 de julio) en Rosarito, tuvo un efecto al día siguiente, mostrando una disminución en los niveles de V, Zn, Ti, K, Ca, Si, S, Mn y Fe.

IV.1.1. Análisis químico elemental

Tabla XV. Mediana en ng/m³

Elemento	E-I	M		R-I		T-I		Tj					
		M-1	M-2					Tj-I		Tj-II		Tj-III	Tj-IV
<i>S</i>	1051.4 ¹	2930.0	174.0	637.7 ¹	2115.4 ²	2330.4 ¹	2349.1 ²	1802.0 ¹	2579.7 ²	668.4 ¹	1987.2 ²	1421.7 ¹	3549.8 ²
<i>Fe</i>	451.6	4220.0	42.0	451	562.4	791.0	834.5	746.5	514.9	461.7	440.1	771.0	789.7
<i>K</i>	29.0	2670.0	36.0	87.4	262.4	364.4	443.0	131.2	131.2	139.9	186.6	332.3	465.0
<i>Ca</i>	53.7	6370.0	5.00	186.4	360.3	437.7	356.3	564.9	227.5	102.7	169.0	589.4	1183.6
<i>Cr</i>	141.4	NR	NR	125.6	140.4	120.6	117.1	151.3	132.5	163.19	157.2	113.7	125.6
<i>Si</i>	553.5	5290.0	24.0	154.1	147.1	1009.0	1643.2	1100.1	875.9	420.4	77.0	679.7	953.0
<i>Mn</i>	34.3	80.0	1.0	49.5	52.1	63.5	37.2	63.5	47.0	45.7	63.5	49.5	52.1
<i>Cu</i>	31.8	210.0	7.0	34.5	40.3	37.4	26.1	119.5	45.0	37.4	54.7	69.1	72.0
<i>Ni</i>	22.92	NR	NR	31.2	20.8	8.33	31.6	19.7	39.5	4.1	35.4	43.7	22.9
<i>Zn</i>	14.9	270.0	12.0	7.4	ND	75.4	49.6	103.0	41.2	11.2	28.1	97.4	67.4
<i>V</i>	0.0	50.0	2.0	0.0	13.32	31.7	0.0	41.5	0.0	18.0	14.9	4.9	17.2
<i>Ti</i>	23.9	410.0	5.0	0.0	18.62	29.2	110.6	33.2	114.4	0.0	0.0	0.0	30.6
<i>Cl</i>	409.7	308.0	14.0	0.0	0.0	19.5	304.3	106.9	436.8	0.0	0.0	363.0	130.3
<i>P</i>	0.0	NR	NR	0.0	0.0	0.0	242.6	0.0	0.0	0.0	0.0	179.1	0.0

1. Primavera
 2. Verano
- ND.- No detectado
NR.- No reportado

En cuanto a la concentración de elementos metálicos, el área de M-I presento los valores más altos en Ti, V, Mn, Fe, Cu y Zn; Ensenada presentó las concentraciones más altas para Cr y Tj-IV para Ni. Para los sitios de M-I y M-II, no se reportaron Cr y Ni (Tabla XV).

Tabla XVI. Metales: concentración máxima, mínima y mediana (ng/m³)

Área de estudio	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	
M	E-I ¹	173-0 23.9	47-0 0.0	231-92 141.4	62-13 34.3	1040-374 451.6	71-0 22.9	130-0 31.8	101-0 14.9
	M-I ¹	2616-378 410.0	119-13 50.0	NR	546-44 80.0	27005-1738 4220	NR	370-18 210	521-68 270
	M-II ¹	90-8 50	34-12 20	NR	53-12 10	659-229 420	NR	99-0.0 70	362-67 120
	R-I ¹	43-0 0.0	25-0 0.0	144-102 125.6	67-9 49.5	503-345 451.8	40-27 31.2	78-17 34.5	75-0 7.4
	R-I ²	266-0 18.6	33-0 13.3	200-107 140.4	72-47 52.1	898-404 562.4	60-19 20.8	98-14 40.3	49-0 0.0
	T-I ¹	168-15 110.6	8-0.0 0.0	129-97 117.1	52-28 37.2	1259-444 834.5	39-16 31.6	71-6 26.1	79-7 49.6
	T-I ²	114-13 29.2	62-8 31.7	196-62 120.6	132-0 63.5	1932-538 791.0	40-0 8.3	81-32 37.4	97-41 75.4
Tj	Tj-I ¹	53-16 33.2	76-22 41.5	156-130 151.3	93-44 63.5	899-724 746.5	40-10 19.7	251-81 119.5	154-49 103.03
	Tj-I ²	194-45 114.4	11-9 0.0	178-89 132.5	80-27 47.0	1213-495 514.9	73-8 39.5	81-17 46.0	101-26 41.2
	Tj-II ¹	27-0.0 0.0	29-0.0 18.1	173-23 163.1	104-0.0 45.7	600-266 461.7	35-0.0 4.1	92-14 37.4	41-0.0 11.2
	Tj-II ²	21-0.0 0.0	53-0.0 14.9	200-105 157.2	89-34 63.5	522-397 440.1	50-23 35.4	69-9 54.7	30-0.0 0.0
	Tj-III ¹	48-0.0 0.0	26-0.0 4.9	143-97 113.7	78-39 49.5	912-410 771.0	36-29 43.7	118-72 69.1	438-34 97.4
Tj-IV ²	231-0.0 29.2	33-0.0 15.0	161-98 125.6	70-14 52.1	856-689 789.7	77-0.0 22.9	72-0.0 72.0	112-7 67.4	

1. Primavera

2. Verano

NR.- No reportado

Con base en los resultados cuantitativamente, la muestra No. 2 tomada en M-I ($155.74 \mu\text{m}/\text{m}^3$), rebaso los $65 \mu\text{m}/\text{m}^3$ por año que establece la NOM-025-SSA1-1993.

Con base en la Tabla XVI, el sitio localizado en Tj-V registró cuantitativamente más altas concentraciones que el sitio ubicado en Tj-VI del total de muestras, la más elevada para Tj-V fue la número tres ($24.85 \text{ ng}/\text{m}^3$), mientras que para Tj-VI fue la muestra número cuatro ($6.52 \text{ nm}/\text{m}^3$). Los elementos más abundantes por sitio en orden descendiente son: para Tj-V es el Cl, K y S; para Tj-VI el S, K y Ca, como se puede apreciar en la Tabla XVII.

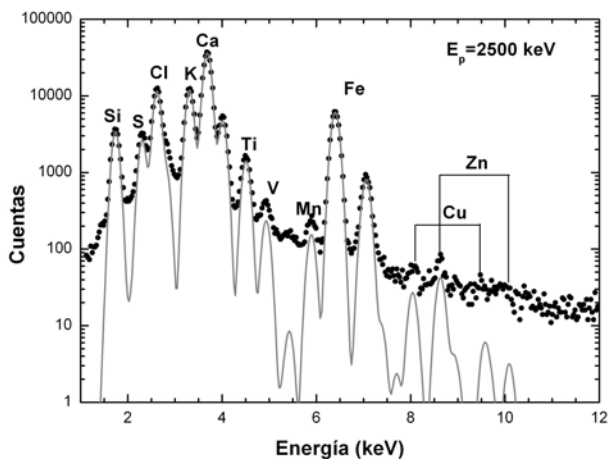


Figura 12. Espectro de Emisión de Energía (PIXE) de material particulado

Tabla XVII. Elementos más abundantes por sitio

	Ensenada	S>	Si>	Ca
	Gpe. Victoria	Ca>	Si>	Fe
Mexicali	Ejido N. León	S>	Fe>	K
	Playas de Rosarito ¹	S>	Fe>	Ca
	Playas de Rosarito ²	S>	Fe>	Ca
	Tecate ¹	S>	Si>	Fe
	Tecate ²	S>	Si>	Fe
	Camino Verde ¹	S>	Si>	Fe
	Camino Verde ²	S>	Si>	Fe
Tijuana	Las Cumbres ¹	S>	Fe>	Si
	Las Cumbres ²	S>	Fe>	Si
	M. Matamoros ¹	S>	Fe>	Si
	El Pípila ²	S>	Fe>	Si

1. Primavera

2. Verano

Tabla XVIII. Resultados de monitoreo en condiciones ambientales particulares* (ng/m³)

Elemento	Tj-V			Tj-VI		
	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana
S	5636.0	7.0	1820.0	2819.0	450.0	1230.0
Fe	2051	271.0	830.0	756.0	243.0	320.0
K	1655.0	586.0	1260.0	1121.0	228.0	420.0
Ca	2134.0	522.0	1110.0	655.0	302.0	380.0
Cr	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Si	2841.0	0.0	630.0	749.0	0.0	70.0
Mn	119.0	0.0	40.0	46.0	0.0	30.0
Cu	455.0	0.0	200.0	307.0	10.0	160.0
Ni	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Zn	608.0	0.0	210.0	171.0	10.0	120.0
V	118.0	0.0	20.0	31.0	11.0	20.0
Ti	507.0	32.0	110.0	86.0	20.0	50.0
Cl	13623.0	366.0	1990.0	434.0	270.0	360.0
P	NR	NR	NR	NR	NR	NR

NR.- No reportado

*Se declaró estado de Alarma y Normal para el municipio de Tijuana, de acuerdo al Departamento de Bomberos y Protección Civil de Tijuana., B.C.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) muestra que únicamente el sitio M-I, registró cuantitativamente los valores más altos (10 y 155 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en todas las muestras. La concentración más alta para el resto de los sitios fue entre los 10 y 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondiente a las áreas de T-I, E-I, Tj-I y Tj-V.

Con relación a la composición elemental y su relación con fuentes potenciales, cualitativamente el área M-I presentó las más altas concentraciones elevadas para elementos relacionados con emisiones del suelo, de origen mineral y quema de biomasa (Si, V, Ti, Fe, Cl, K), ello probablemente debido a que el sitio se encuentra en una zona agrícola donde es frecuente la quema de biomasa, generación y dispersión de polvo debido a calles sin pavimentar y vientos fuertes característicos del municipio. Otros elementos en abundancia en el sitio arriba mencionado y asociados a emisiones generadas por tráfico vehicular y actividad industrial fueron: Zn y Cu. Para esta área no se reportó Cr y Ni, elementos relacionados con la industria metalúrgica.

V.2 Análisis de la microestructura

V.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se aplicó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para el análisis de morfología de las distintas muestras obtenidas durante el muestreo del 2005, 2006 y 2007. Del total de las muestras (100%) un 90% fueron recubiertas con una microcapa de oro con el objeto de promover una mejor conductividad y el poder contar con una mejor calidad de imágenes donde pudiera observarse claramente la estructura morfológica del material particulado. Por la cantidad de muestras (71), se seleccionaron aquellas que presentaron una presencia marcada de material particulado la cual se observa por la apariencia del papel filtro, que tiende a tomar un tono oscuro. Es pertinente mencionar el que se presentaron zona y épocas en las cuales el papel filtro carecía de material particulado visible. De las muestras seleccionadas se seccionó una fracción de 1 X 1 cm para observarse en el microscopio.

Área de estudio: E-I

El material particulado obtenido en la ciudad de Ensenada, presenta una variedad de partículas con un tamaño medio menor a $2.5 \mu\text{m}$ aisladas, de forma esférica principalmente y agregados formados por partículas de aspecto irregular con tamaños $<2.5 \mu\text{m}$. En la Figura 13, se presenta una serie de micrografías que permite apreciar las partículas aisladas (Fig.13A) y los aglomerados a menores aumentos en la Fig. 13B, puede apreciarse la distribución de dichos aglomerados que tiende a tomar una ubicación interna que tiende a ser perpendicular debido al sistema de funcionamiento de equipo muestreador.

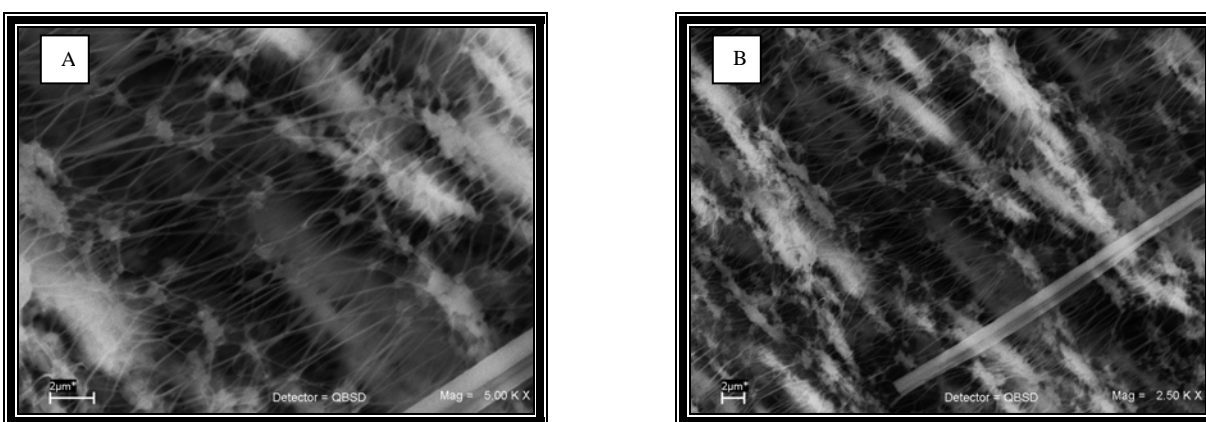


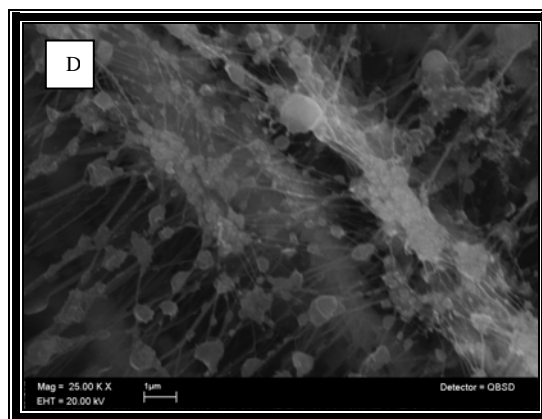
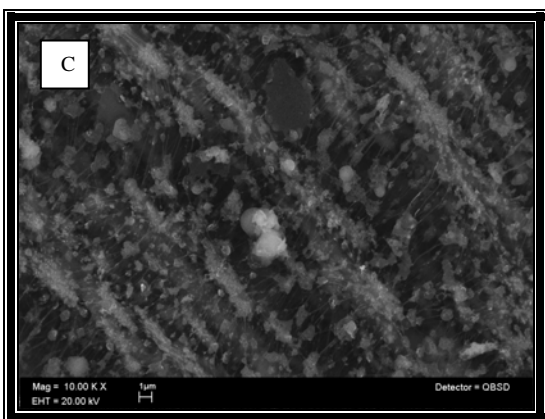
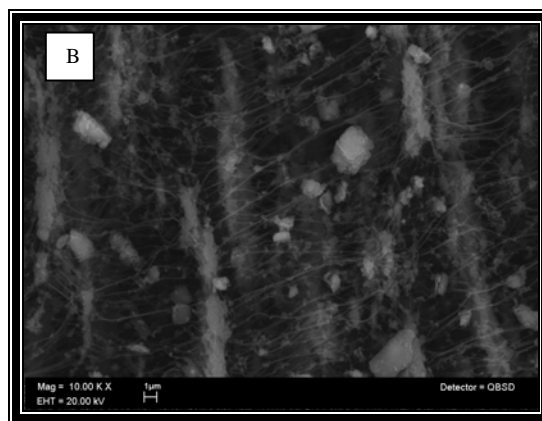
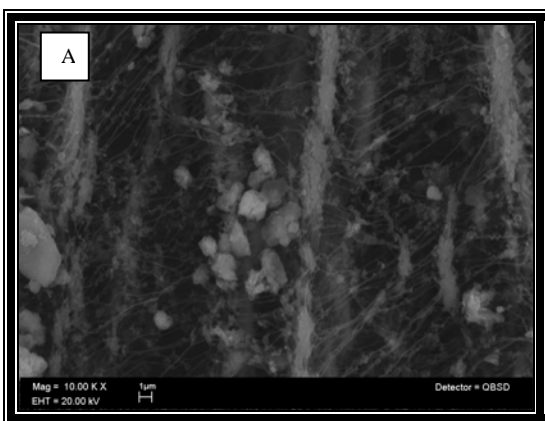
Figura 13. Micrografías de material particulado correspondiente a la ciudad de Ensenada

Área de estudio: M-I

Material particulado correspondiente a la zona de Mexicali B. C., específicamente en ejido Guadalupe Victoria, se aprecian partículas de forma irregular aisladas con bordes afilados y tamaños entre los 2 y $10 \mu\text{m}$, así como también aglomerados de partículas $<2.5 \mu\text{m}$ formando estructuras de aproximadamente $5 \mu\text{m}$. También se encontraron partículas de aspecto esferoidal con tamaños $<2.5 \mu\text{m}$ y algunas de ellas cubiertas en la superficie por nanopartículas.

En comparación con el material muestreado en la ciudad de Ensenada, se observa una mayor abundancia de presencia de partículas, el papel filtro

presenta una apariencia oscura a vista normal en su gran mayoría y a nivel microscópico, variedad en aspecto de las mismas que permiten una mayor serie de micrografías, como se puede apreciar en la Figura 14 que ofrece imágenes que permiten identificar de manera clara las partículas de hábito circular, irregulares en superficie y la conformación clara de los aglomerados, predominando material particulado menor de $2.5 \mu\text{m}$.



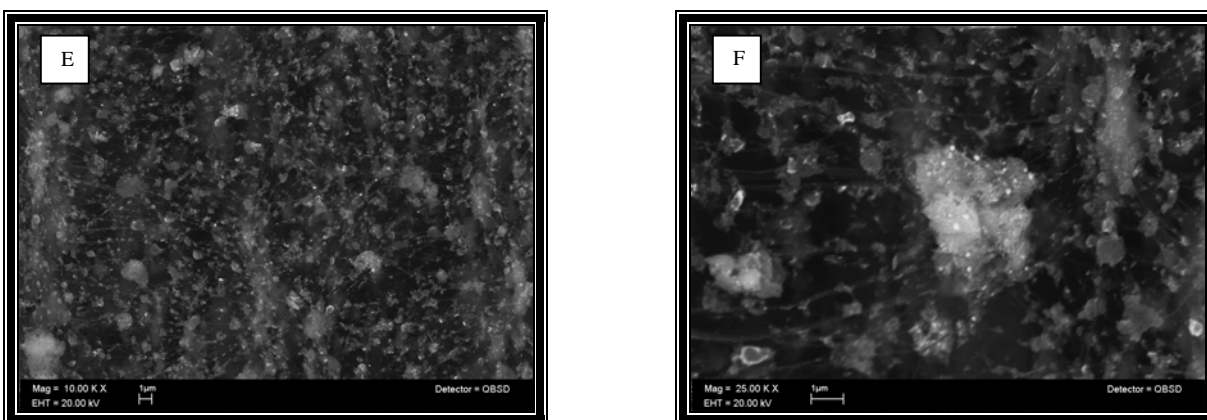
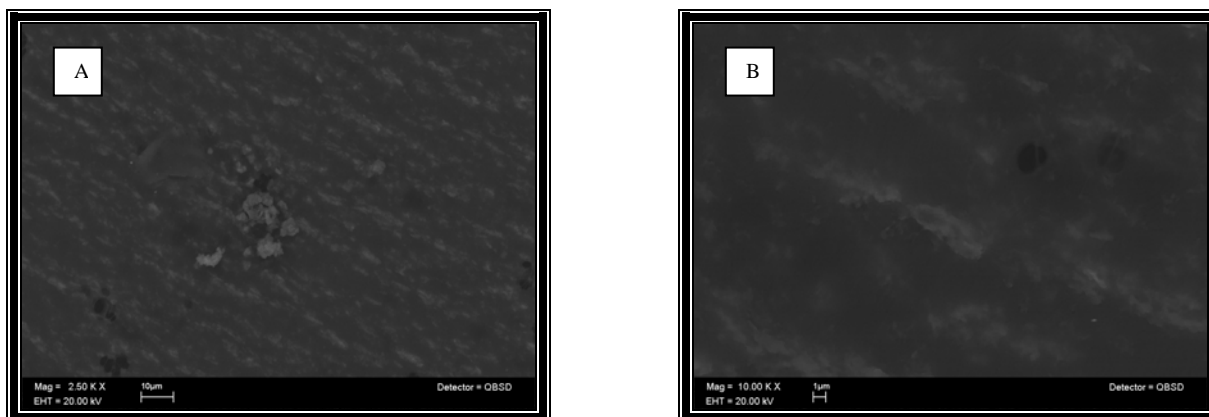


Figura 14. Micrografías de material particulado correspondiente al Ejido Guadalupe Victoria, Mexicali, B. C.

Área de estudio: M-II

Zona que corresponde a Ejido Nuevo León en la ciudad de Mexicali, se obtiene una serie de material muestreado que presenta conglomerados de aspecto irregular con tamaños de 10 μm y formados por partículas <2 μm, así como material particulado amorfo aislado <2.5 μm.



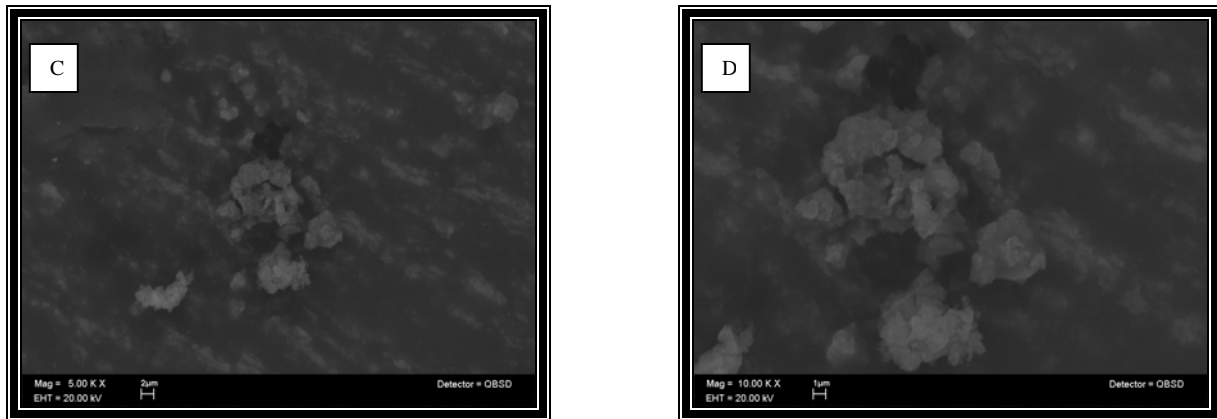


Figura 15. Micrografías de material particulado correspondiente al Ejido Nuevo León, Mexicali, B. C.

Comparando el material particulado entre las dos zonas de Mexicali B. C., se puede indicar el que la zona de Guadalupe Victoria presenta una mayor diversidad tanto en cantidad como en morfología.

Área de estudio: R-I

En la ciudad de Playas de Rosarito B. C., se llevó a cabo el monitoreo en la colonia Lucio Blanco, un solo punto fue considerado en función de su densidad de población y de que no se tienen estudios de monitoreo, el material muestreado genera una serie de micrografías que permite identificar partículas de morfología que tiende a ser irregular entre tamaños de 1 y 2 μm y nanopartículas menores a 250 nm. En la Figura 16, se presenta una serie de micrografías que permite observar el aspecto de las mismas y que tiende a ser muy similar al generado en otras zona muestreadas, la variante es la cantidad que se observa por la apariencia del papel filtro utilizado en el muestreo, no se aprecian partículas con determinada morfología que las diferencie de las otras zonas muestreadas.

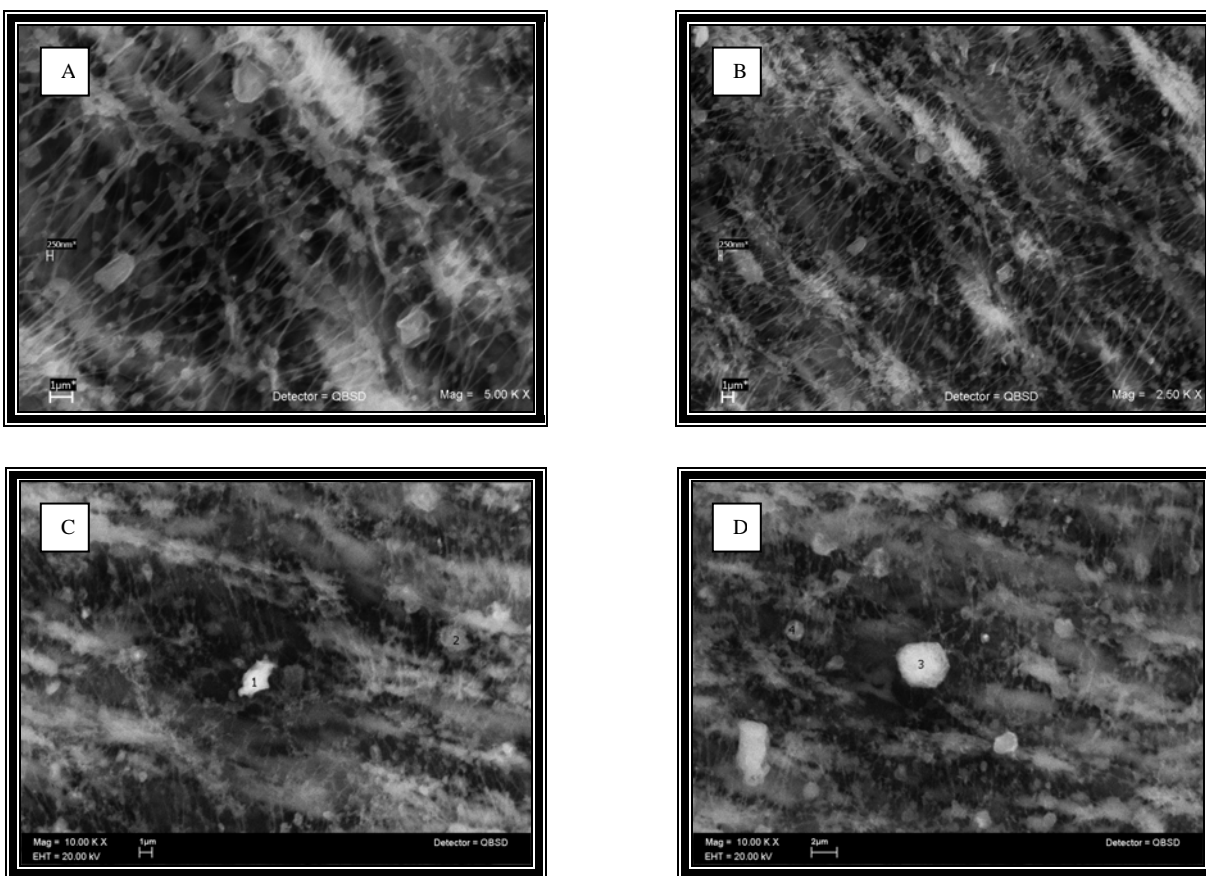


Figura 16. Micrografías de material particulado correspondiente Col. Lucio blanco en Playas de Rosarito, B. C.

Área de estudio: I-I

Se inicia el muestreo en la ciudad de Tecate en la zona de Benito Juárez, es pertinente mencionar el que las muestras obtenidas tienden a ser homogéneas en todas las estaciones del año, observándose una disminución en material particulado en la época de otoño que corresponde al periodo de lluvia parcial y por ende el que las partículas tienden a depositarse en la superficie terrestre, efecto similar en invierno debido a las bajas temperaturas y la humedad del medio ambiente. En Primavera y Verano, la morfología de las partículas es similar, e inclusive hay días de muestreo que el papel filtro tiende a no presentar material que pueda ser analizado. En general se encontraron partículas de aspecto irregular $<2.5 \mu\text{m}$ formando aglomerados $<10 \mu\text{m}$ y aisladas con tamaño $<2.5 \mu\text{m}$, así como también material particulado aislado de forma esférica $<2.5 \mu\text{m}$. en la

Figura 17 se presenta un tar de micrografías que permiten observar el aspectos de las partículas y de aglomerados.

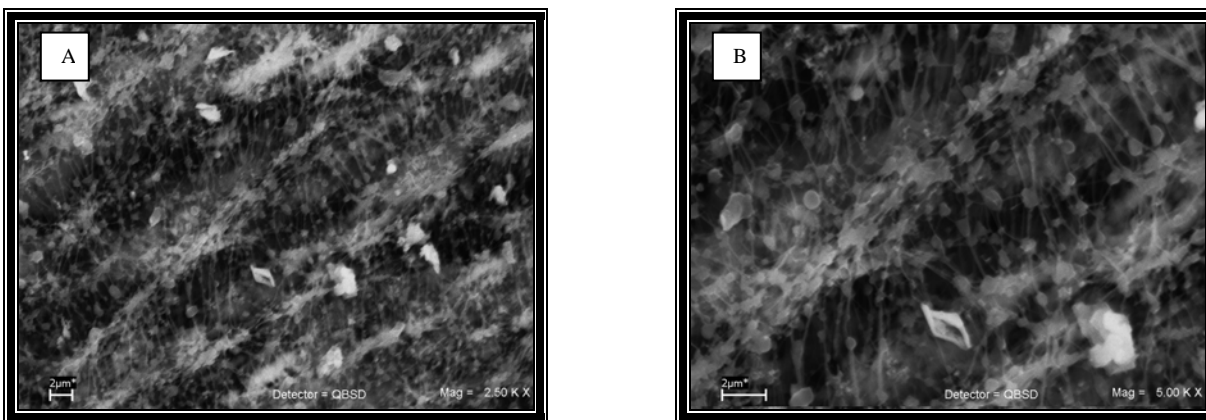
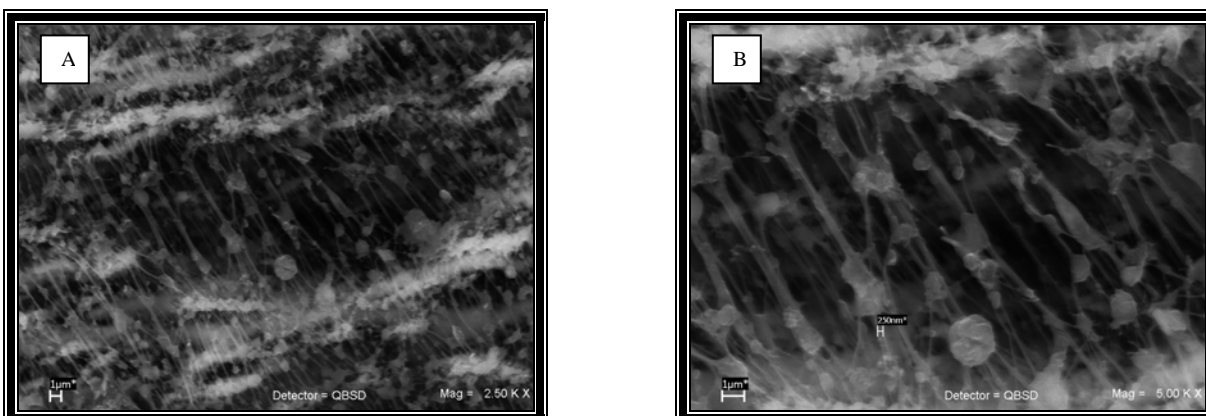


Figura 17. Micrografías de material particulado en Colonia Benito Juárez, en Tecate, B. C.

Área de estudio: Tj-I

Se inicia el muestreo en al ciudad de Tijuana en la Colonia Camino Verde, aquí es posible observa una mayor diversidad en cuanto a las partículas y aglomerados, se aprecian tamaños medios entre 2 y 4 μm . conformados por nanopartículas, y material particulado de hábito circular e irregular menor a 2 μm ; de aspecto poroso y con tendencia a adquirir forma regular. En la Figura 18 B se puede apreciar con claridad un aglomerado de hábito circular, conformado por nanopartículas, que se pueden diferenciar por las fronteras de grano. En la Figura 18 D se puede apreciar la abundancia de material particulado de forma circular y en la Figura 19 E la diversidad de morfología de partículas.



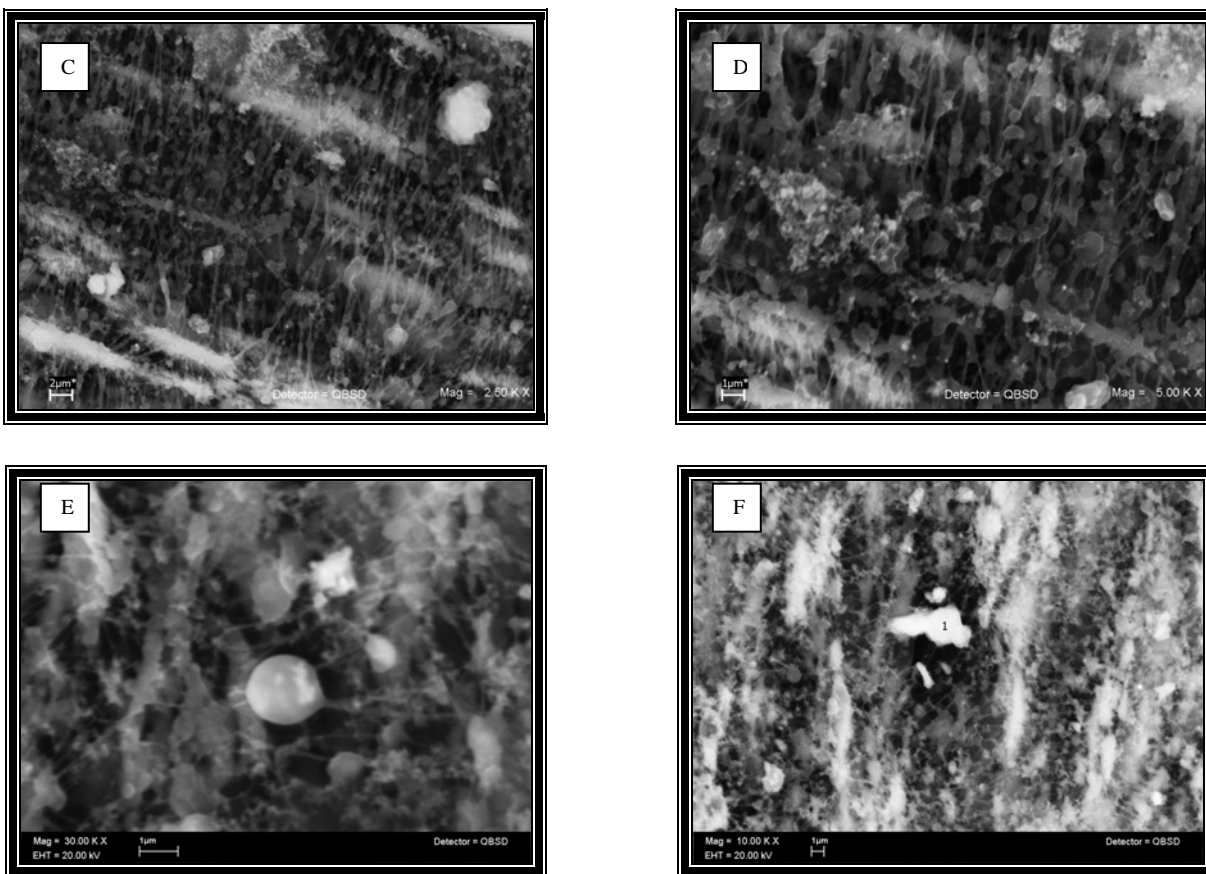


Figura 18. Micrografías de material particulado en Zona de Camino Verde, en Tijuana, B. C.

Área de estudio: Tj-II.

El material particulado obtenido en el área de Las Cumbres, en la ciudad de Tijuana, presenta una morfología homogénea en cuanto a apariencia, no tan abundante como el zona de Camino Verde y es debido a que Las Cumbres es una zona cercana a la zona de la costa, se mantiene una humedad relativa constante, un tanto densa en la mañana y tarde que permite el que el material particulado tienda a depositarse en la superficie y por lo tanto en muestreo, el material obtenido es menor y mas selectivo por su presencia en la atmósfera, el tamaños varia entre los 2 μm y 250 nm, percatándose aglomerados principalmente y formando estructuras entre los 5 y 10 μm. También se aprecia

material de hábito circular de tamaño $<2.5 \mu\text{m}$. como se puede apreciar en la serie de micrografías que se presentan en la Figura 19.

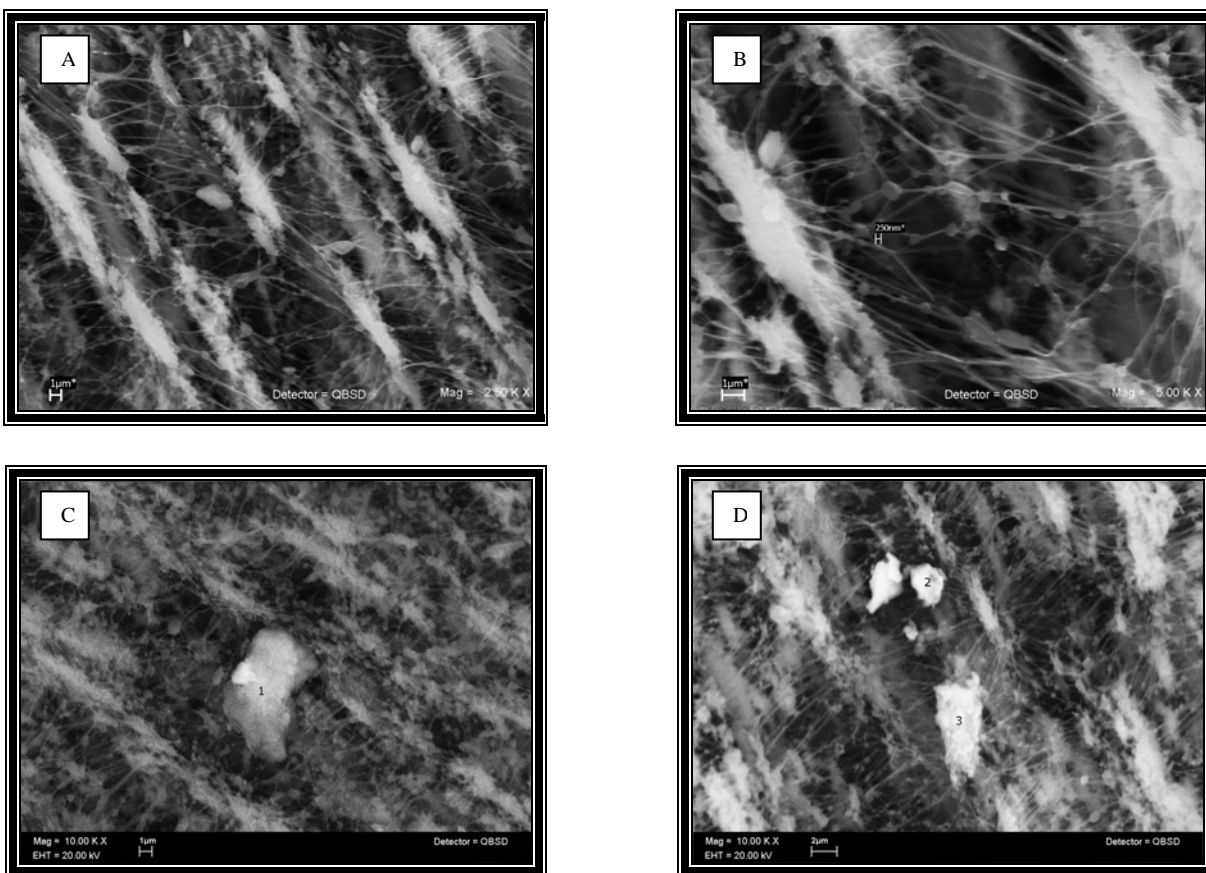


Figura 19. Micrografías de material particulado en Zona de Las Cumbres, en Tijuana, B. C.

Área de estudio: Tj-III

La zona de Mariano Matamoros de la ciudad de Tijuana, B. C., presenta un material particulado muestreado con una apariencia similar a la observada en zona de Camino Verde, partículas con hábito circular e irregulares, siendo estas últimas atribuidas a material de tipo arcilloso, generado por polvo de la zona y conforme a la humedad persistente en el medio, tiende a elevarse, asimismo se observan aglomerados conformado por nanopartículas, analizando las micrografías es posible estimar tamaños medios de hasta 250nm, irregulares y aglomerados con tamaños entre 1 y 2 μm , así como partículas con bordes suaves y de aspecto esferoidal (Figura 20).

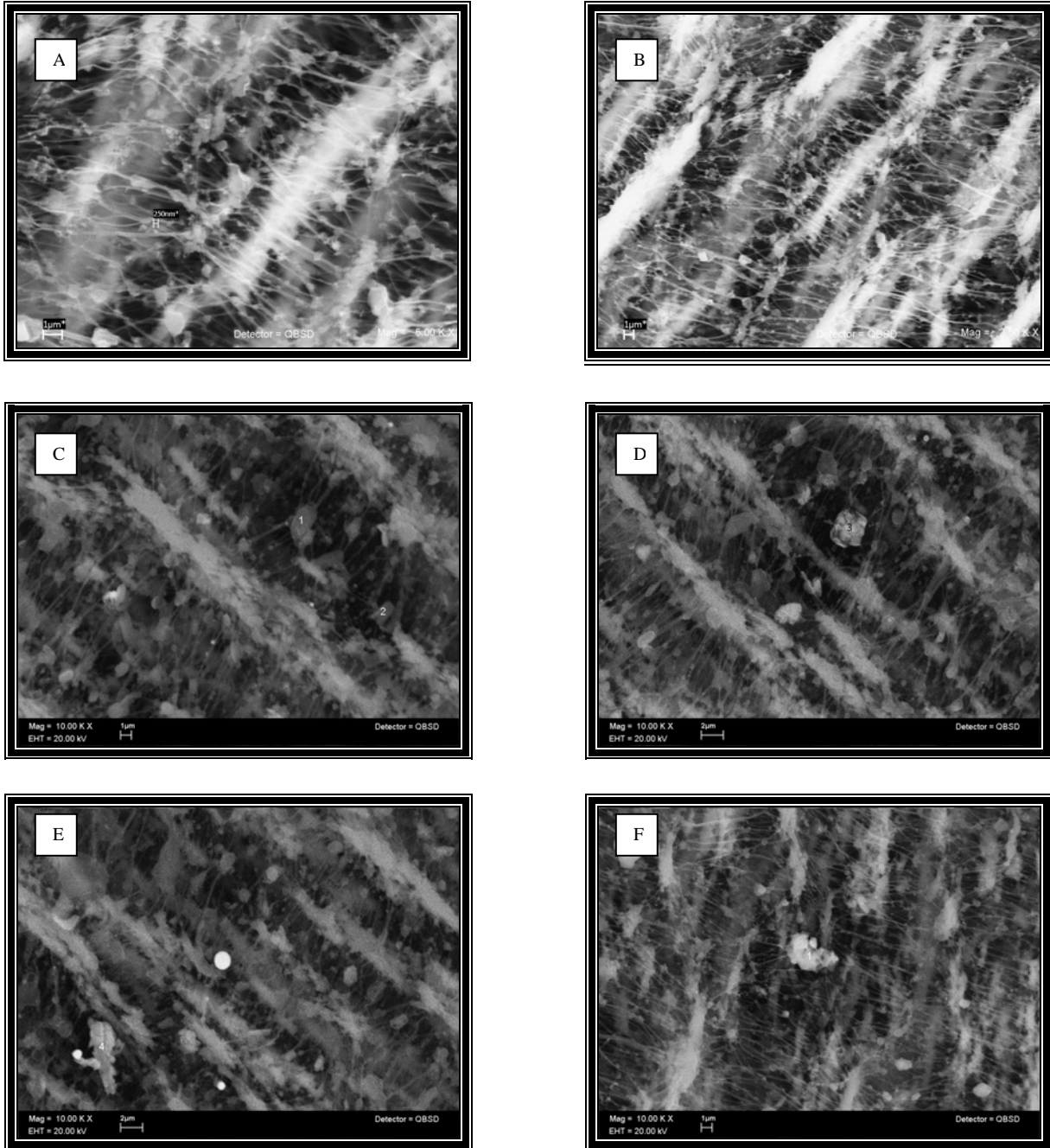


Figura 20. Micrografías de material particulado en Zona de Las Cumbres, en Tijuana, B. C.

Área de estudio: Tj-IV

El área de la ciudad de Tijuana, B. C., identificada como Colonia El Pipila, presenta un comportamiento similar al observado en Tecate B. C., se ve

disminuida la contaminación de partículas en las épocas de Otoño e Invierno y la generada en Primavera y Verano de igual forma es homogénea en cuanto a cantidad presente en los filtros. Se observan partículas principalmente de aspecto irregular que se atribuye a material arcillo proveniente de la superficie, con tamaños $>2.5 \mu\text{m}$., aglomerados conformados por nanopartículas. En la Figura 21, se presentan tres micrografías representativas de material de morfología irregular que están plenamente identificadas y se pueden apreciar dado que se encuentran etiquetadas con números.

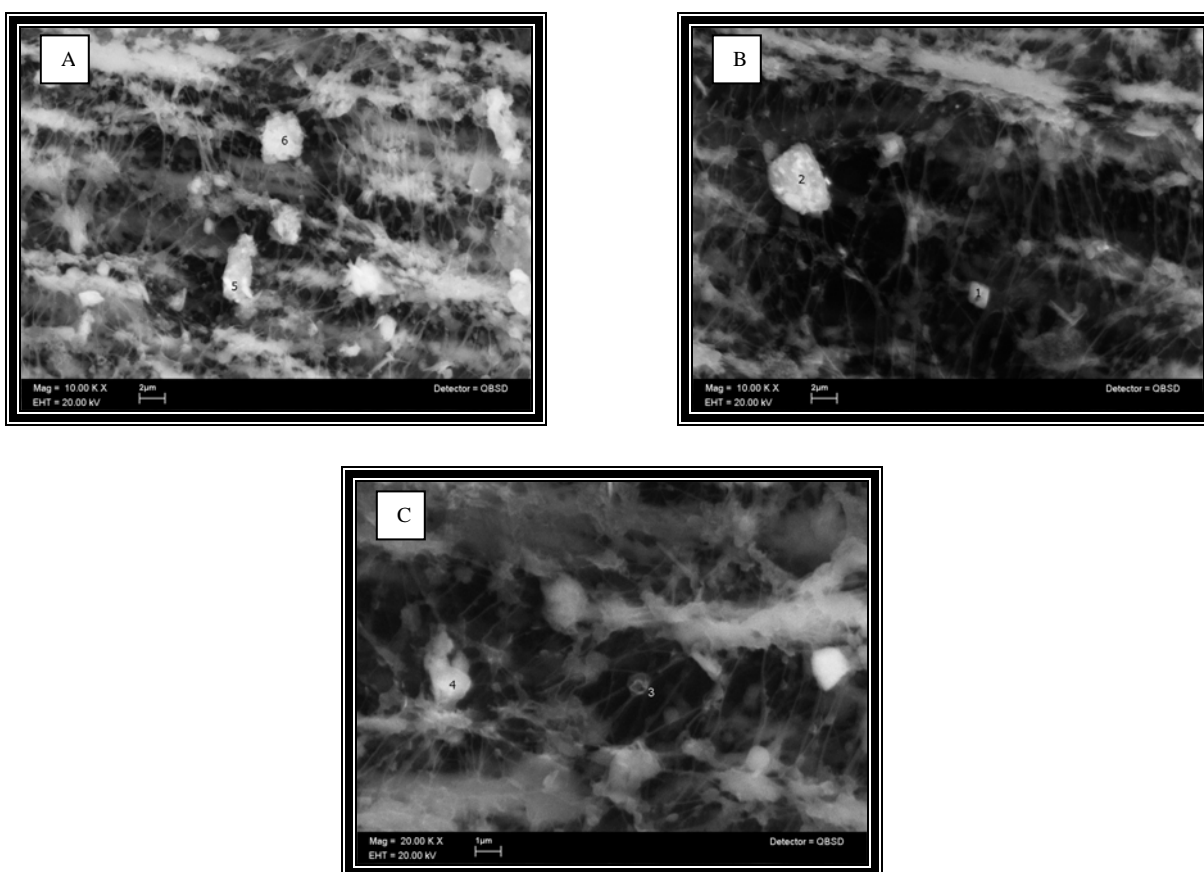


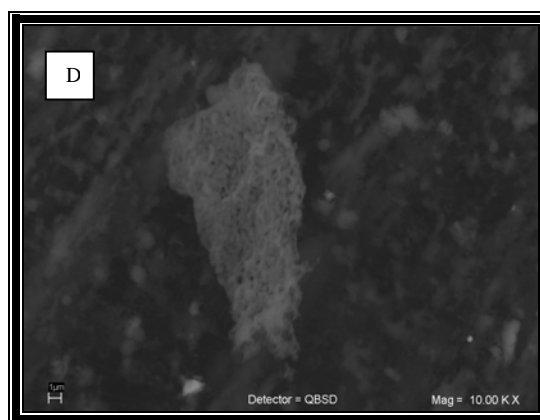
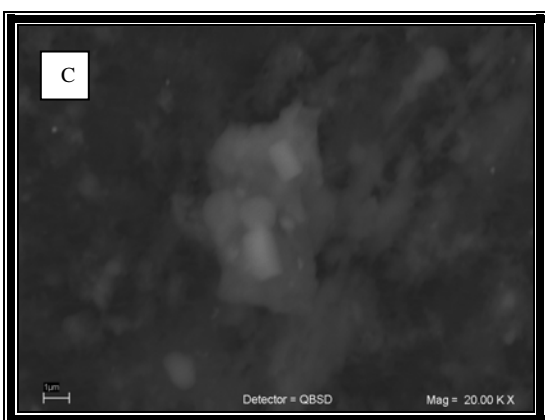
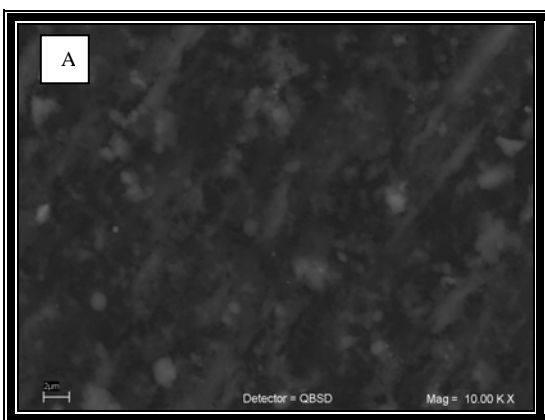
Figura 21. Micrografías de material particulado en Zona del Pípila, en Tijuana, B. C.

Área de estudio: Tj-V

En el mes de Octubre de 2007, se presenta un evento de contingencia ambiental en la ciudad de Tijuana y, dado que se cuenta con los elementos para realizar un

monitoreo, se procede a realizar en dos puntos de la ciudad, siendo uno de ellos en la zona Río, a la altura de la ubicación de la escuela técnica de educación media superior; CONALEP Plantel Tijuana II, por espacio de una semana se monitorea de manera continua las 24 horas del día y se obtiene una serie de muestras que permiten identificar la presencia en la zona, partículas con tamaño medio menor a $2.5 \mu\text{m}$, otras entre los 10 y $20 \mu\text{m}$ con morfología irregular y bordes afilados.

Se encontró material particulado de forma esférica con tamaños $<2.5 \mu\text{m}$, así mismo, se aprecian partículas $<2.5 \mu\text{m}$ de aspecto circular y cúbico sobre superficie de material de forma irregular. También se observan partículas sin forma definida y de aspecto poroso; así como material de aspecto irregular con fracturas en su superficie.



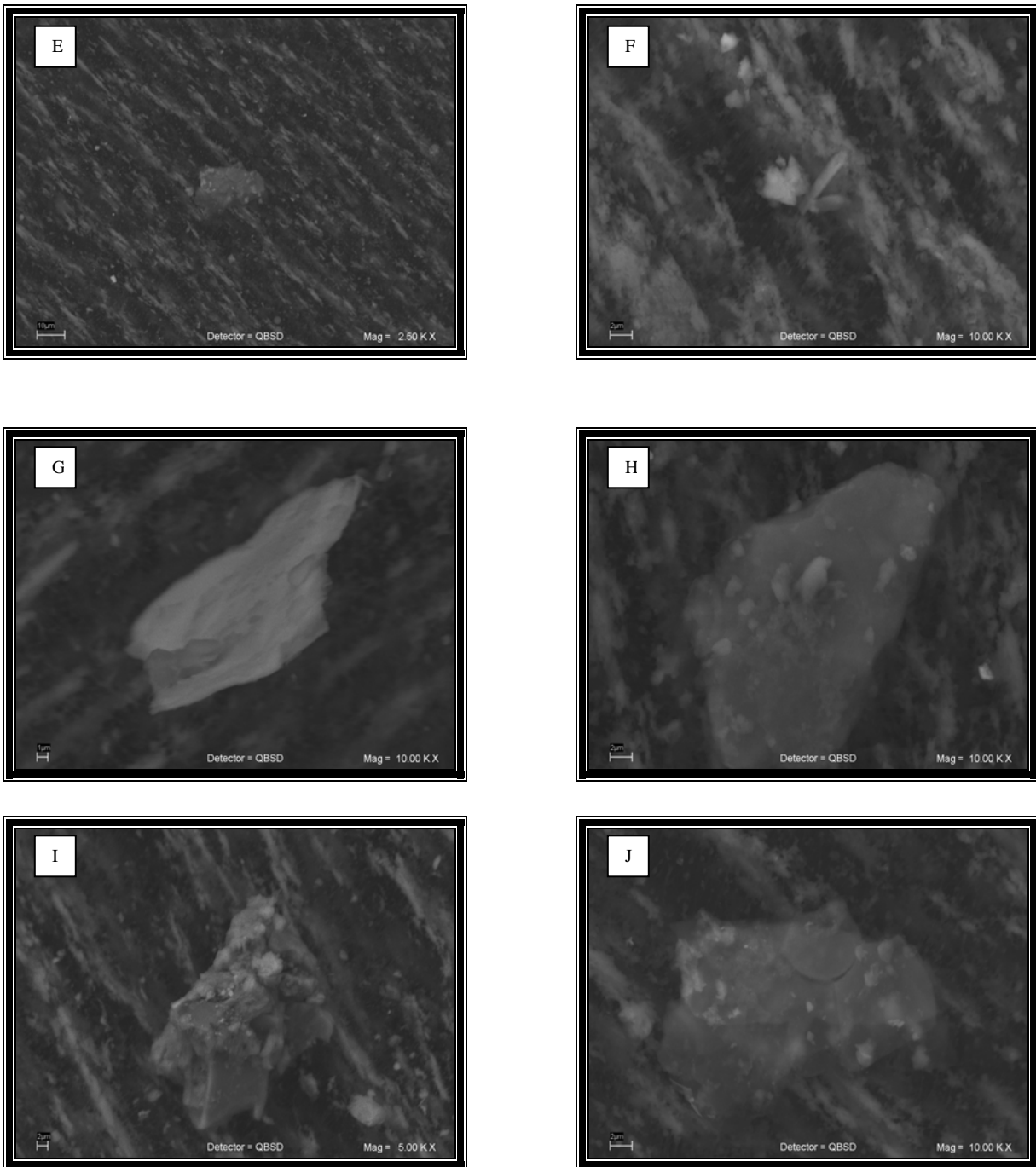


Figura 22. Micrografías de material particulado en Zona de CONALEP Plantel Tijuana II, en Tijuana, B. C.

Área de estudio: Tj-VI

Dentro del mismo periodo de contingencia ambiental presente en el mes de Octubre de 2007 en la ciudad de Tijuana, se llevó a cabo la toma de muestras en *María Cristina Castañón Bautista*

la zona residencial de Loma Blanca, tras la toma de siete muestras por un periodo continuo de 24 hs. Se logró obtener una serie de material que una vez analizado fue posible evaluar la morfología de dicho material, en todo momento, se aprecian partículas con hábitos circulares que se atribuyen a material con carbón (Figura 23 A y G) y los irregulares a material generado por erosión de la superficie (Figura 23 D y E), asimismo se identifican como es común, aglomerados conformados por nanopartículas de forma circular y otras nanopartículas de aspecto rugoso esferoidales y esferoidales homogéneas y de manera aislada partículas alargadas.

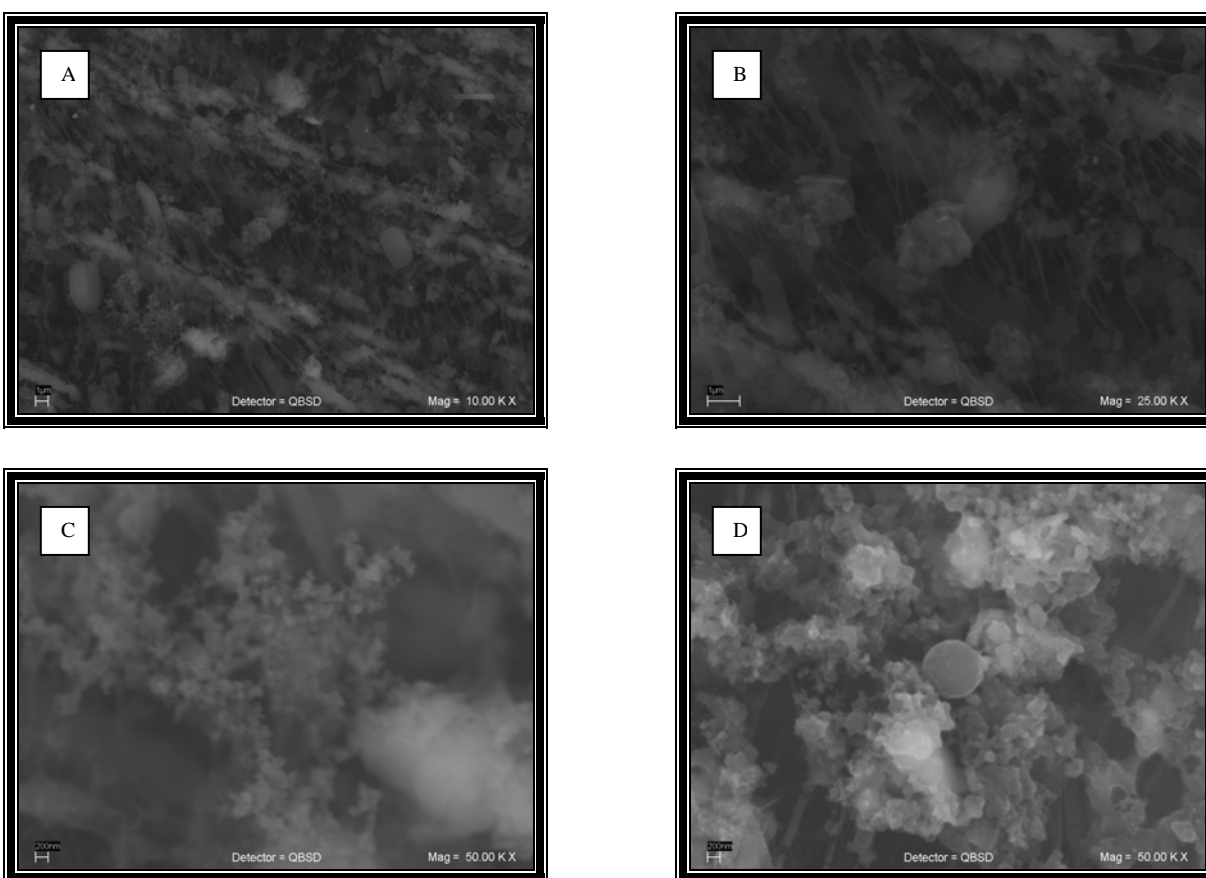


Figura 23. Micrografías de material particulado en Zona de Loma Blanca, en Tijuana, B. C.

Conforme a los resultados obtenidos de las diferentes partículas durante el proceso de caracterización morfológica, ha sido posible el poder generar una

clasificación regional que se identifica como aquellas partículas y aglomerados de hábito; circular o geométrico definido y las de aspecto irregular. En las Tablas XIX y XX se presenta la descripción atribuida.

Tabla XIX. Clasificación morfológica de material particulado


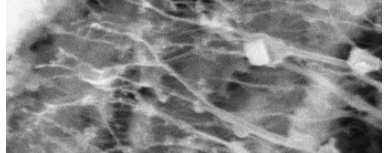
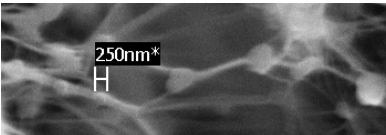
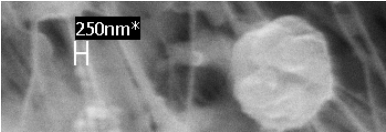
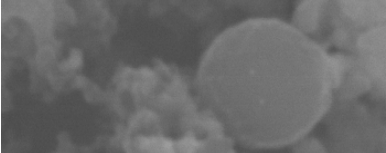
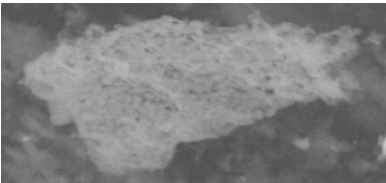
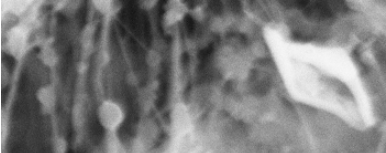

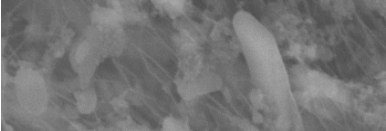
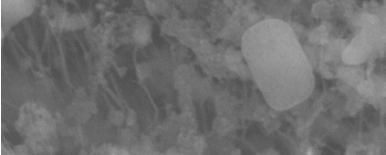
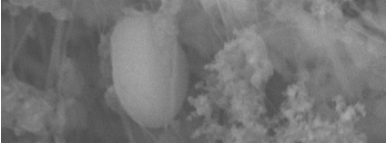
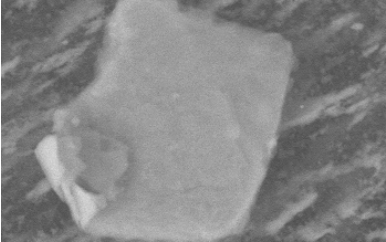
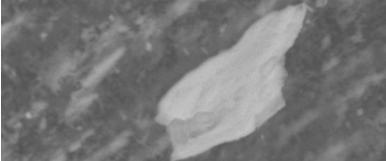
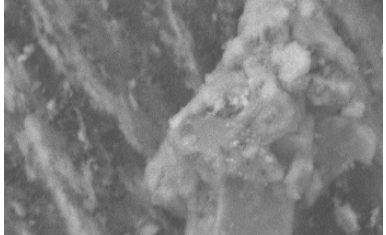
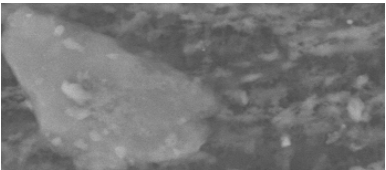
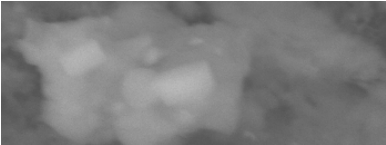

<i>Simbología</i>	<i>Descripción</i>	<i>Morfología típica</i>
NE	Estructuras con tamaños entre 1 y 2 μm formados de partículas esféricas < 200 nm.	
GE	Partículas geométricamente definidas < 1 μm	
NE	Nanoesferas con tamaños entre los 250-500 nm	
CP	Agregados de partículas con tendencia a forma esférica	
ES	Partícula esférica, generalmente asociada con cenizas generadas durante procesos de combustión	
PO	Partícula de aspecto poroso, esponjosa.	
AI	Por su forma, se sospecha sea de origen natural	
GD	De forma tubular con bordes afilados	
GD	De aspecto alargado con bordes suaves	

Tabla XX. Clasificación morfológica material particulado de aspecto irregular

<i>Simbología</i>	<i>Descripción</i>	<i>Morfología típica</i>
GD	Aspecto cúbico con bordes suaves	
RE	Con tendencia a obtener forma de gota u ovoide	
AI-L	Estructura irregular con borde de aspecto laminar	
PF-AI	Irregular con bordes afilados y fracturas que se aprecian en su superficie	
CP-AI	Micropartículas poliformes formando conglomerado de mayor tamaño	
AM-AM	Irregular con partículas adheridas a su superficie	
AI-GD	Apariencia amorfa con partículas de geometría definida adheridas a su superficie	
PF-AI	Aerosol irregular con aparente fractura y bordes irregulares con partículas de tamaño menor adheridas a su superficie	

Con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se observó la morfología y análisis químico semicuantitativo de la muestra o partícula, obteniendo con ello una posible relación entre su forma y composición y por otro lado su tiempo de residencia en el ambiente. En este sentido, podemos mencionar que partículas de estructura irregular están relacionadas con fuentes de origen mineral o emisiones de suelo, este tipo de partículas se encontraron en todos los sitios de estudio, como por ejemplo en sitios donde es frecuente la dispersión de polvo por efecto del viento o tráfico vehicular en vialidades semipavimentadas, como en el caso de M-I, R-I, Tj-I, Tj-II y Tj-IV donde predominaron partículas de aspecto irregular.

El material particulado de aspecto poroso formando cadenas y estructura irregular presentó composición química asociada a emisiones de procesos de combustión (C, O, etc.) y se observaron en la zona de M-I, Tj-V y Tj-VI. Otro tipo de partículas relacionadas a procesos de combustión son las de estructura esférica encontrándose en todos los sitios de estudio. Se observaron partículas de aspecto tubular y alargadas con bordes suaves o con tendencia a aspecto ovoide, relacionadas con partículas envejecidas o erosionadas, es decir que han permanecido cierto tiempo en el ambiente, este tipo de estructuras se observaron principalmente en el área de Tj-VI, este sitio es una zona habitacional pavimentada adyacente a predios rurales y dedicados a la crianza de animales domésticos, provistos de vegetación de pastizal y escasa vegetación natural, sirviendo esta de atenuación en la dispersión de emisiones del suelo.

V.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Con el propósito de fortalecer la caracterización morfológica se aplica Microscopía de Fuerza Atómica, técnica que permite realizar un estudio morfológico del material particulado a un mayor grado de poder de resolución de 0.001 nm en vertical y 0.1 en horizontal, mientras que Microscopía Electrónica de Barrido tiene un máximo 8 nm en lo vertical y 3 nm en horizontal. Si bien, se

tiene limitante en cuanto a proceso de caracterización ya que únicamente es posible evaluar la morfología en cuanto a aspecto y tamaño, no es posible el determinar la composición química elemental, sin embargo, es una técnica que esta siendo aplicada recientemente, dentro del análisis bibliográfico, no ha sido posible el poder localizar artículos que la apliquen en este tipo de material.

Se seleccionaron las muestras que presentaron un mayor grado de presencia de material particulado, lo cual se aprecia por el aspecto que presentan los diferentes papeles filtros obtenidos durante el muestreo, es pertinente mencionar el que esta técnica tiende a ser mas efectiva cuando se cuenta con una abundancia superficial de material particulado, se puede citar el que si en Microscopia Electrónica de Barrido es posible el analizar un superficie en donde no se cuenta con una marcada presencia de material particulado, en Microscopia de Fuerza Atómica, dado que es una técnica que se aplica por medio de contacto superficial y movimiento continuo, la superficie debe estar lo más homogénea posible para evitar cambios bruscos de altitud superficial.

El principio de la técnica se basa en un proceso mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento de un *cantilever* (una pequeña punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro con un sensible terminado en una punta) sobre la superficie de la muestra y midiendo luego la fuerza atómica entre ambas. Se aplico la técnica de contacto que es un modo de barrido que provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido. La información obtenida, se trata aplicando un software, y permite el analizar el tamaño de las partículas en lo individual y en una determinada superficie, asimismo el promover una visión tridimensional.

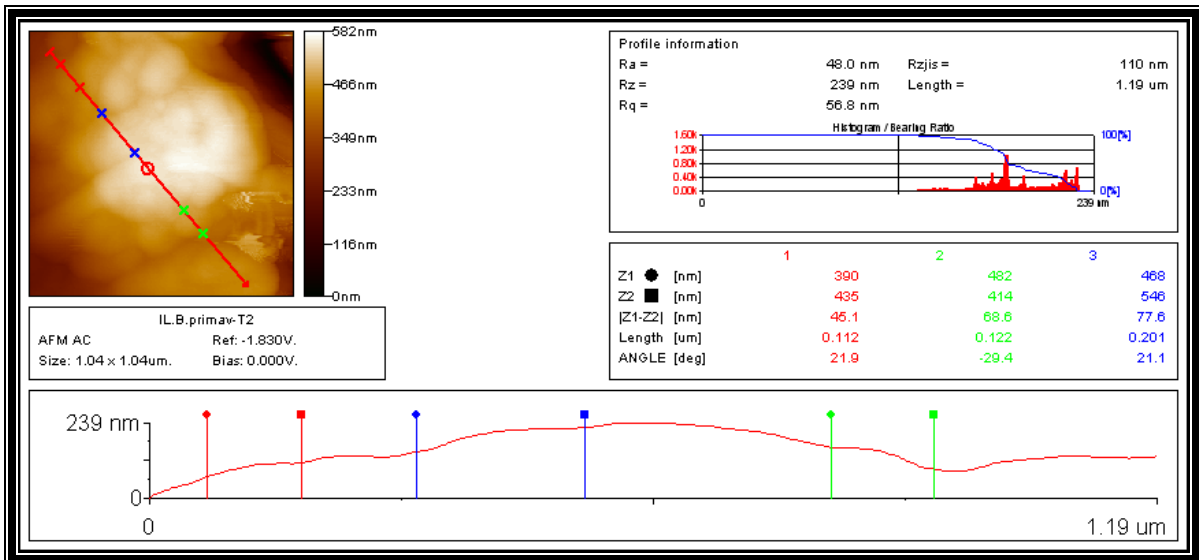
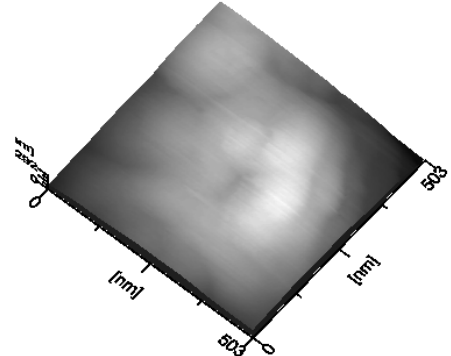
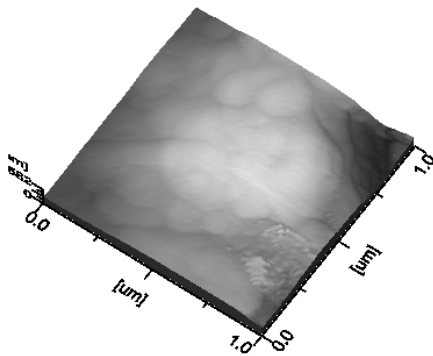
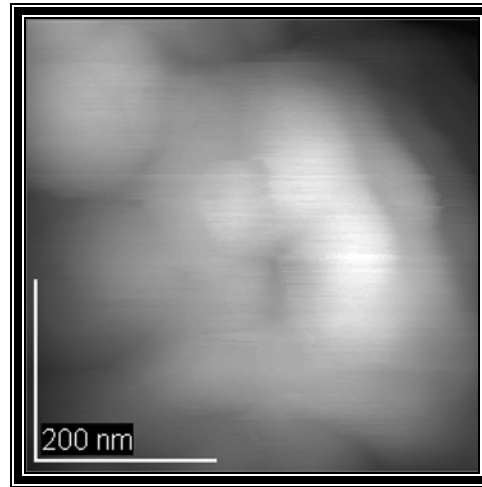
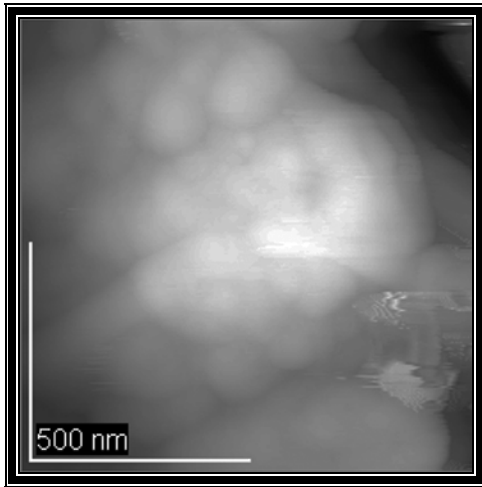
En el presente estudio se aplicó el análisis; superficial en dos dimensiones y en determinados casos el análisis tridimensional y finalmente la determinación de tamaño de partícula y/o aglomerado.

Área de Estudio R-I

Área correspondiente a la zona de la ciudad de Playas de Rosarito, las muestras seleccionadas fueron correspondientes a las épocas de primavera y otoño del año 2005, ya que fueron las que presentaron mayor homogeneidad y presencia de material particulado en papel filtro.

La Figura 24, ofrecen las respectivas micrografías del análisis realizado, superficial que permite apreciar el aspecto de las partículas, tienden a formar un aglomerado, y se cuenta con un intervalo de dimensiones de tamaño de partícula entre 50 y 100 nm. Se puede apreciar la conformación del aglomerado por partículas que, por la poca definición de la frontera de grano-partícula se puede decir que están en un alto grado de compactación, lo que tiende a estimar que se disminuye la probabilidad de desintegración en partículas aisladas o más finas.

Es pertinente mencionar que el que un aglomerado tienda a disgregarse, depende de las condiciones climatológicas; humedad relativa, velocidad del viento, temperatura por citar las principales, pero el hecho de que un aglomerado presente fronteras de grano poco definidas, permite el considerar una mayor estabilidad del mismo.



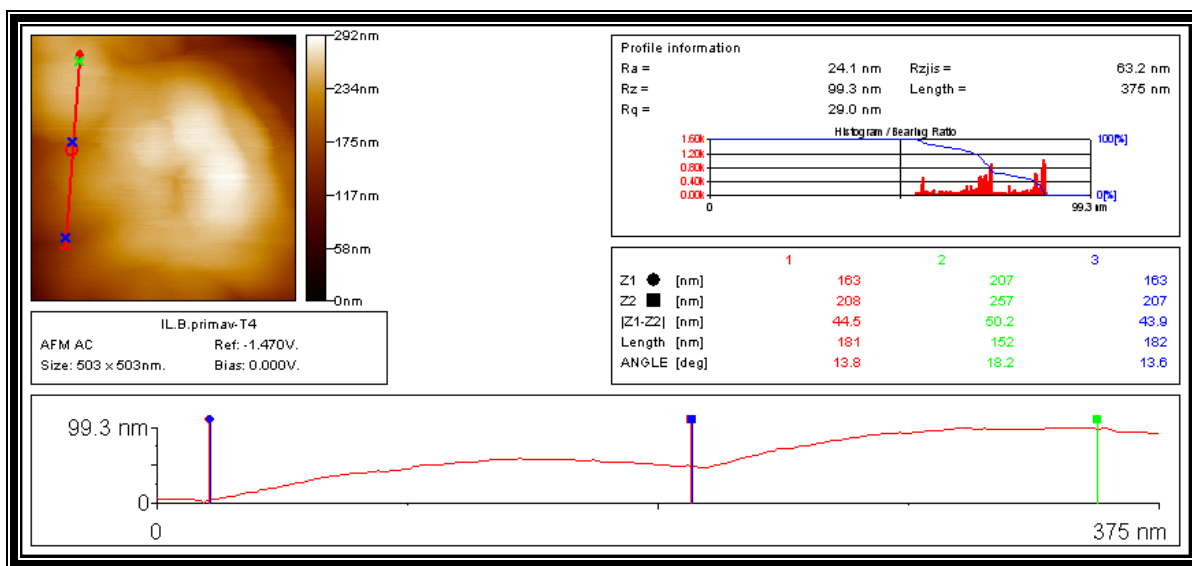
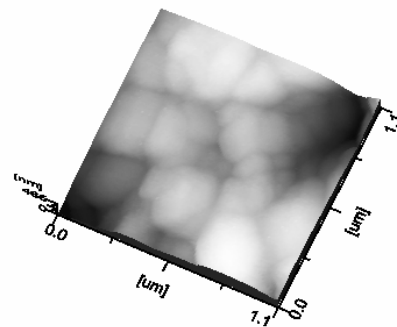
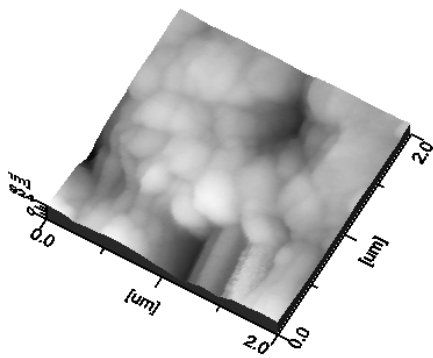
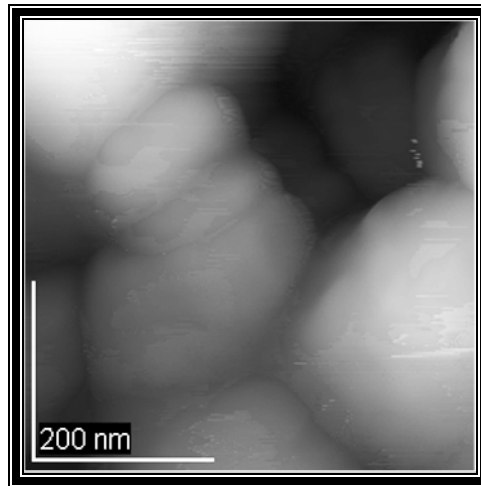
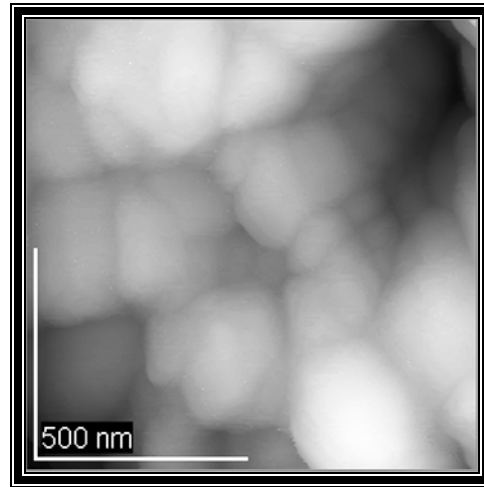
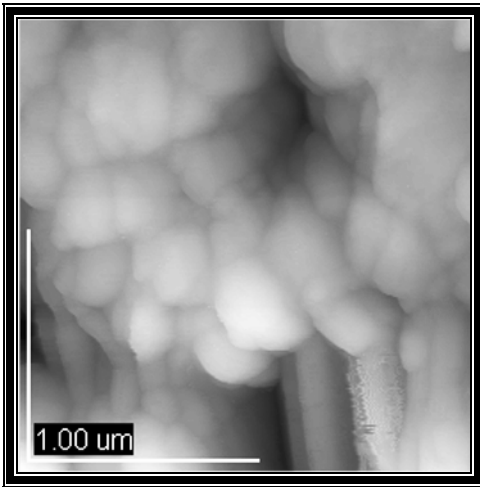
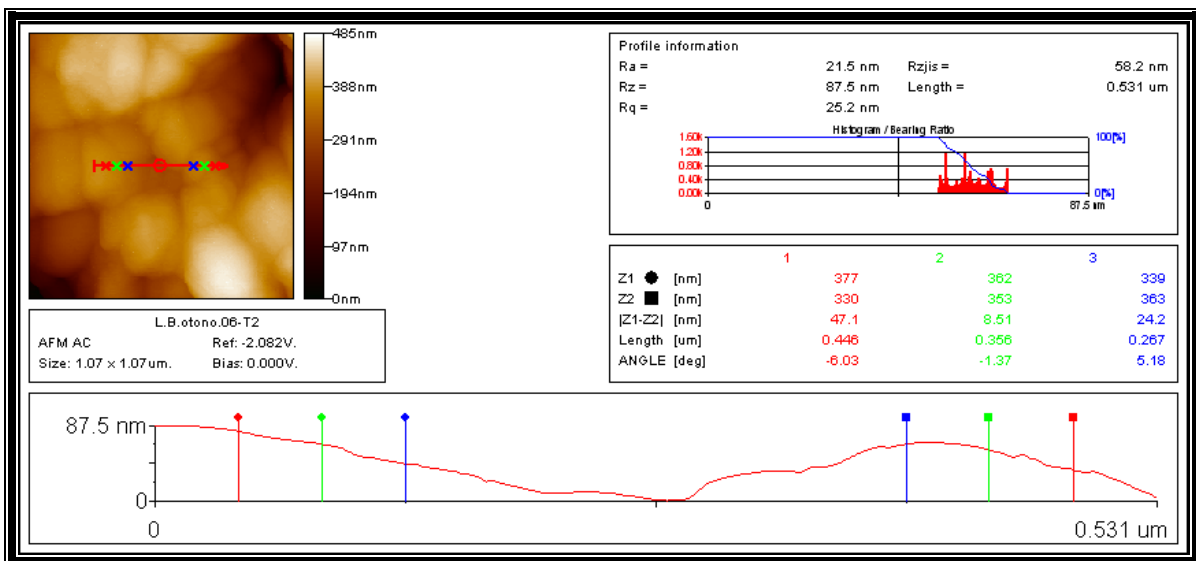
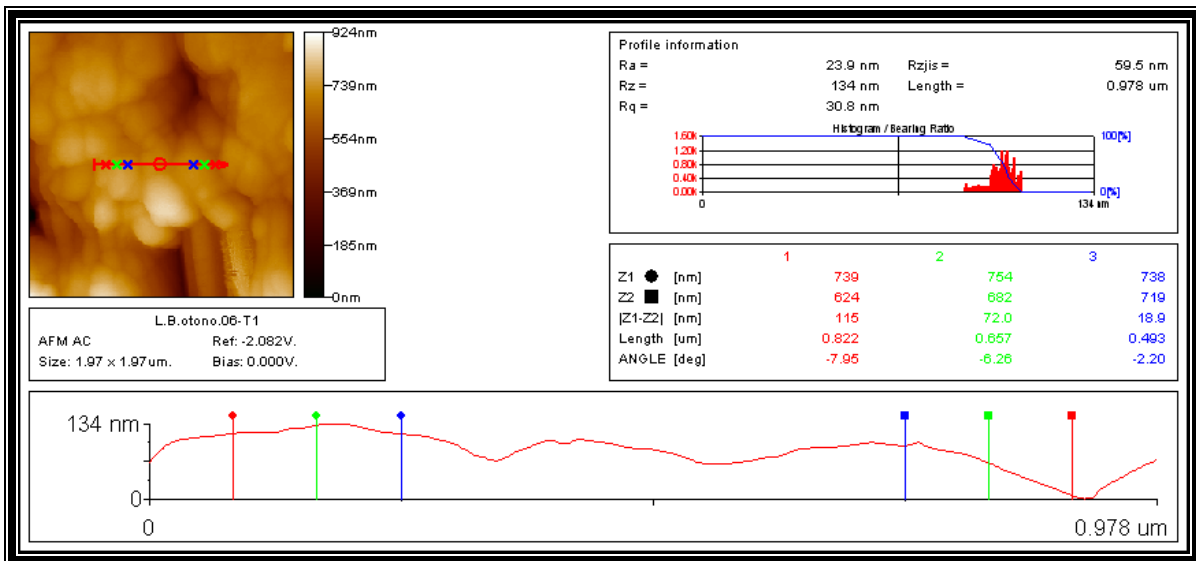
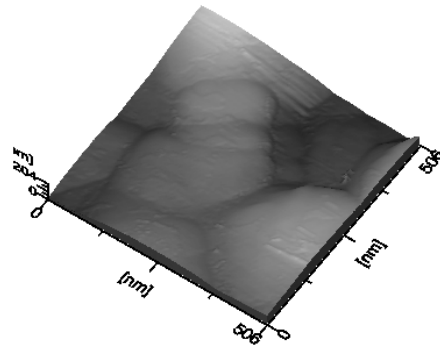


Figura 24. Micrografías de FA de material particulado muestreado en primavera de la zona de Lucio Blanco en Playas de Rosarito, B. C.

La otra serie seleccionada, correspondieron a la época de otoño, muestreo que se realizó por un periodo de 5 días de manera continua.

La Figura 25, presenta la serie de micrografías que permite analizar la superficie, es posible observar la presencia de aglomerados conformados por partículas de hasta 25 nm., a diferencia con el material analizado correspondiente a la época de primavera, aquí se puede apreciar con mayor claridad la frontera del grano, la conformación del aglomerado por nanopartículas, el grado de compactación tiende a poderse estimar ligero que en momento determinado y conforme a condiciones climatológicas, pueden a presentar desaglomeración y generar partículas de tamaños menores. En la Figura 25 se puede apreciar la serie de micrografías correspondientes.





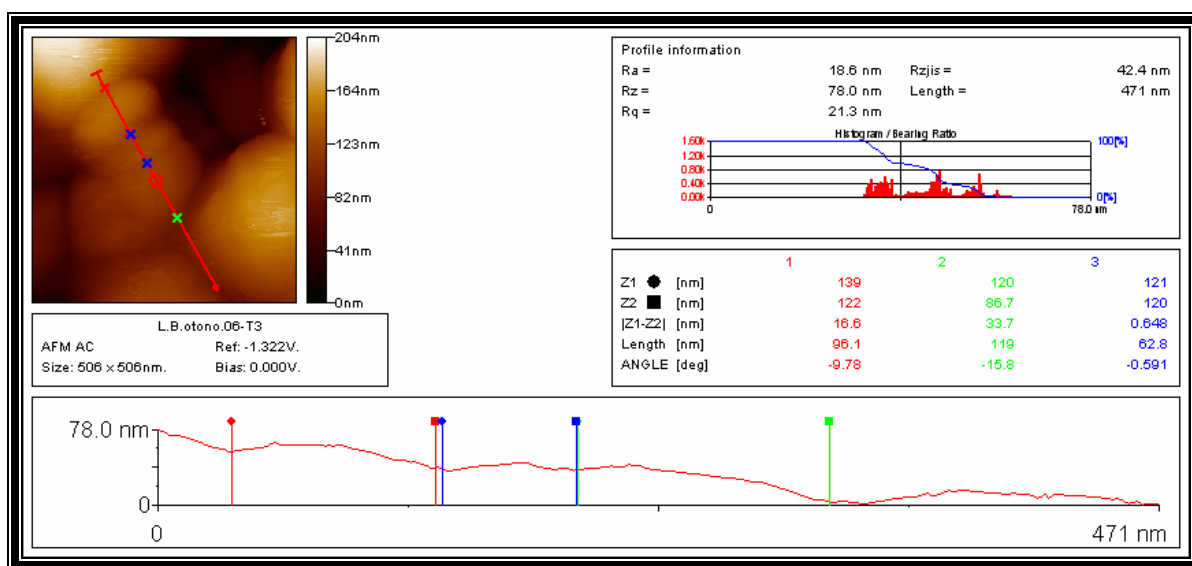


Figura 25. Micrografías de FA de material particulado muestreado en otoño de la zona de Lucio Blanco en Playas de Rosarito, B. C.

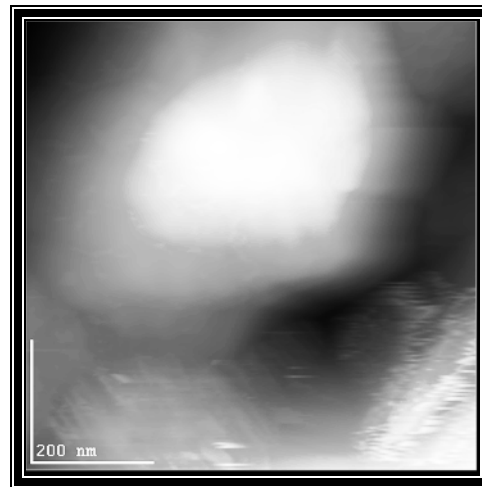
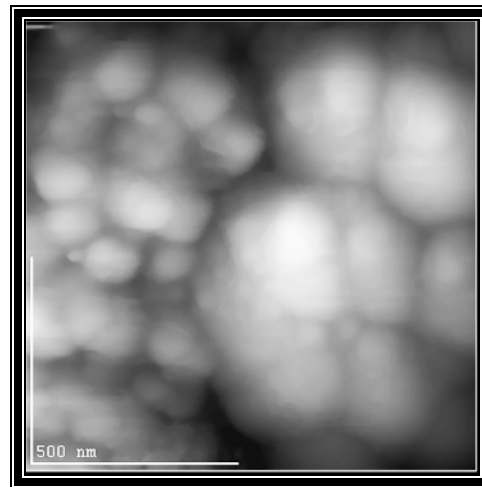
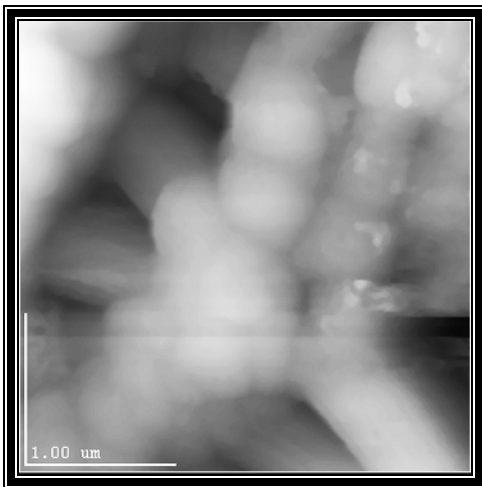
Área de Estudio Tj-1

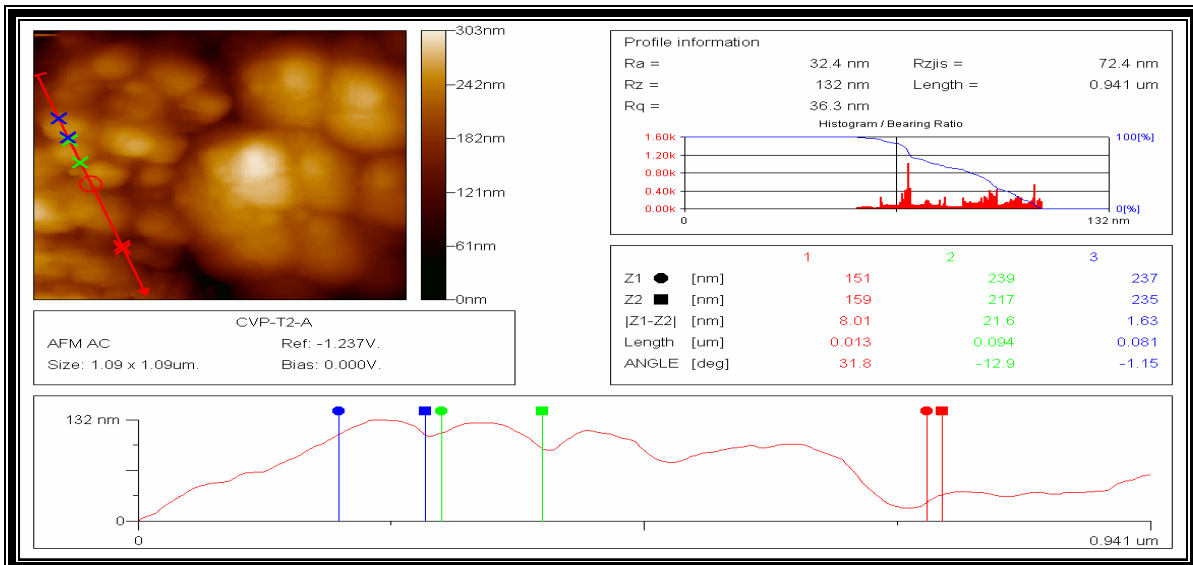
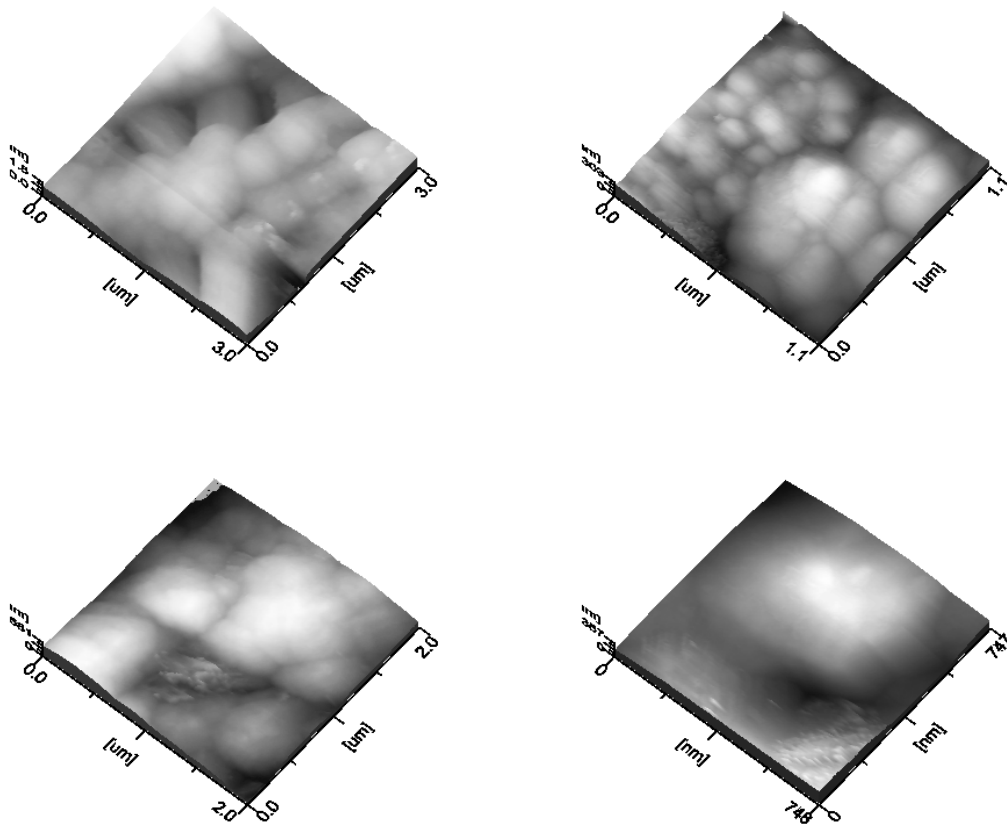
Una de las zonas de la ciudad de Tijuana que presentó material particulado durante el periodo estacional de muestreo de manera constante fue la correspondiente a Camino Verde, se atribuye que es una zona con una alta densidad de población, aunado a que es un área parcialmente pavimentada y poca vegetación.

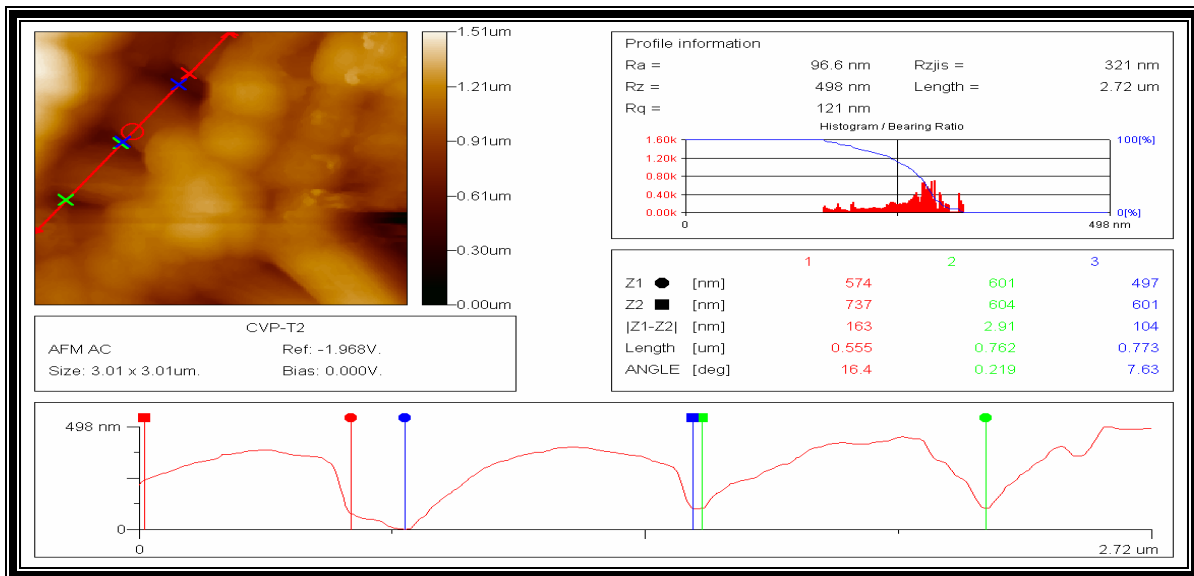
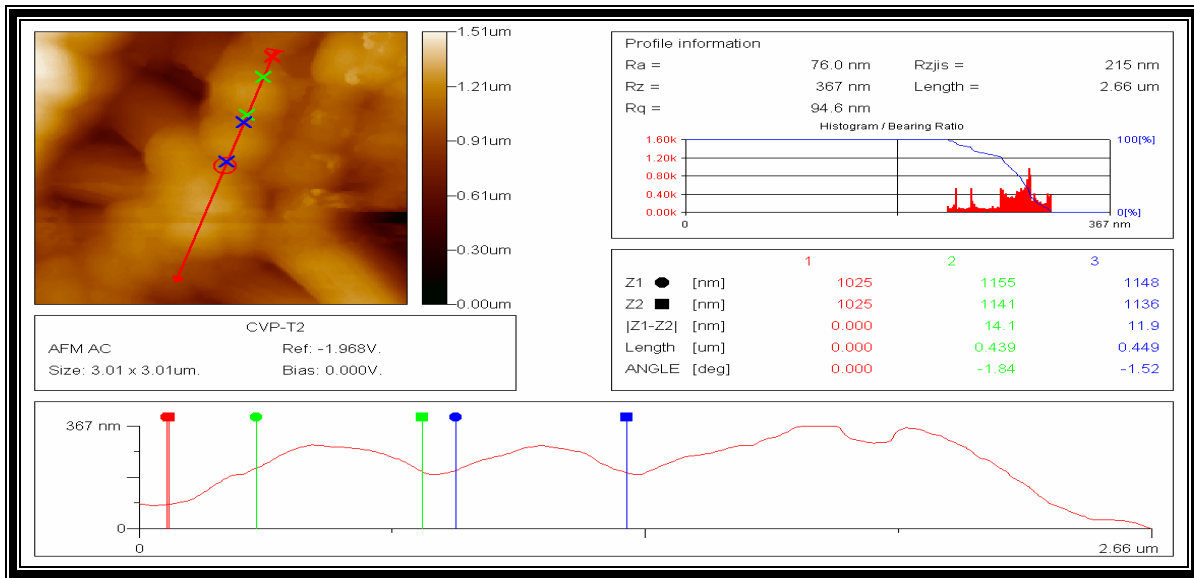
En la Figura 26, se ofrece una serie de micrografías que permiten el realizar un análisis morfológico y dimensional del material muestreado en la época de primavera, en principio se aprecia una combinación de aglomerados de hasta 1 μm de dimensiones. Asimismo es posible el apreciar de manera clara la presencia de dos tipos de aglomerados con diferente grado de compactación, unos en donde se distingue débilmente la frontera de grano y que se puede atribuir a generados por material de erosión de suelos, material arcilloso, polvo, y otro en donde la frontera de grano esta bien definida que permite el estimar el que dicho aglomerado se puede ir conformando mediante un proceso de transporte de las

diferentes partículas, las cuales se unen de manera superficial bien puede ser por adsorción en medio húmedo, adhesión a presión interparticular, por citar un par de posibilidades.

Mediante al análisis tridimensional es posible apreciar la rugosidad superficial que permite el fortalecer el análisis superficial del como se conforman los diferentes aglomerados.







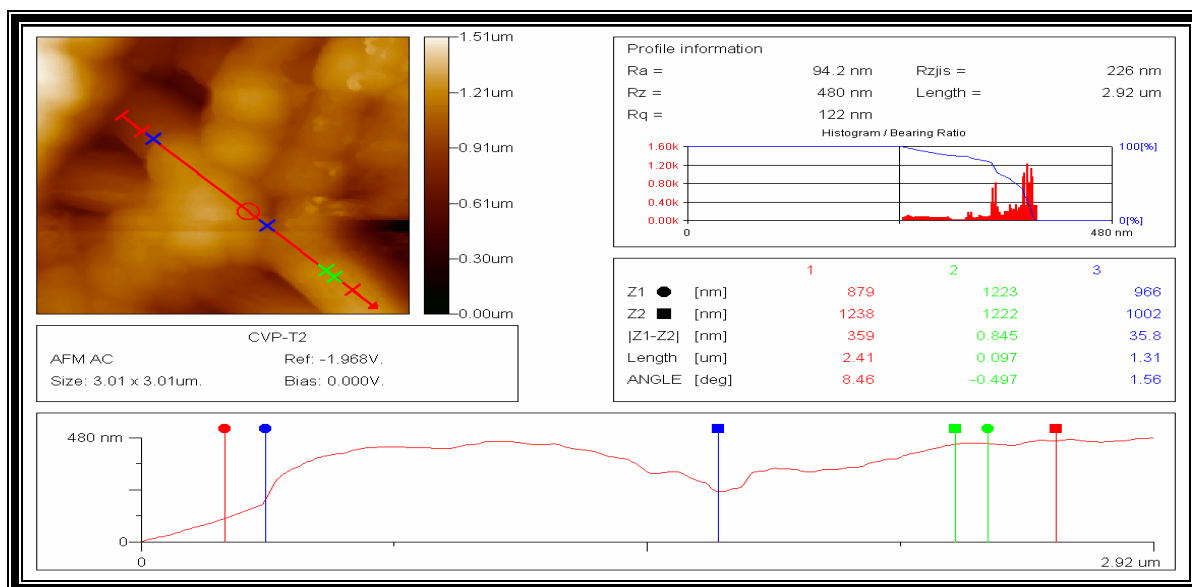
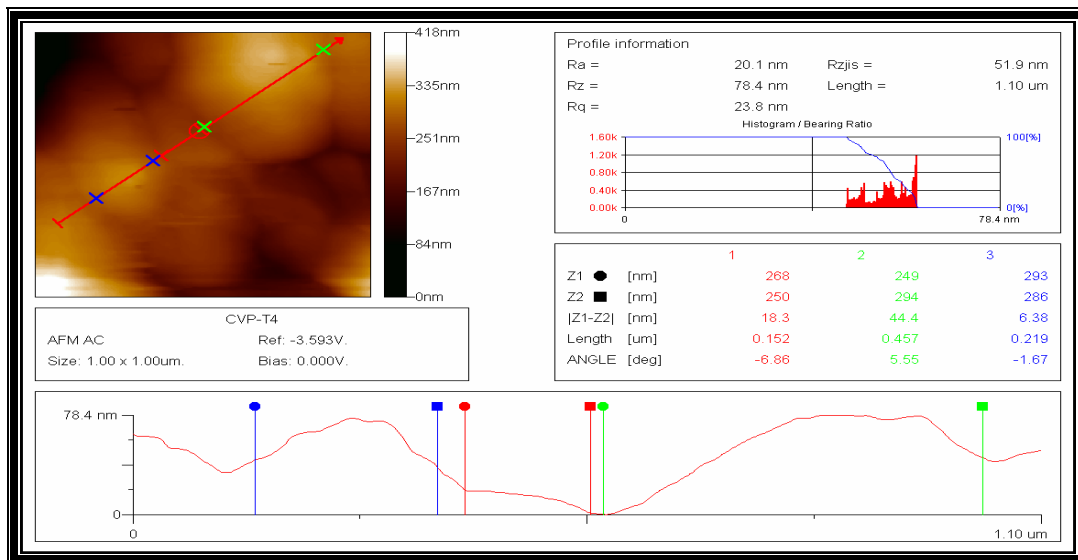
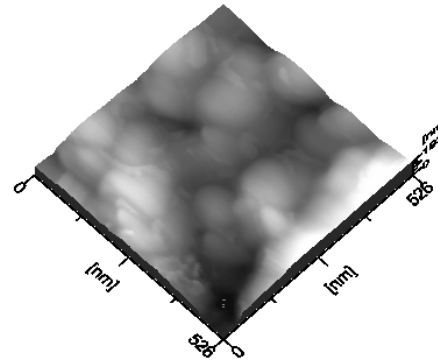
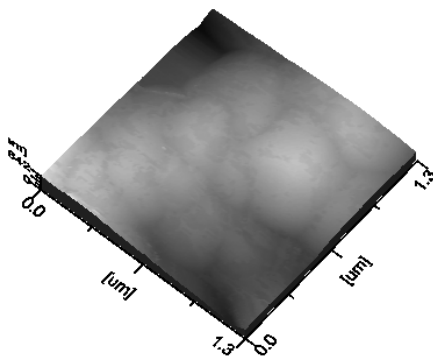
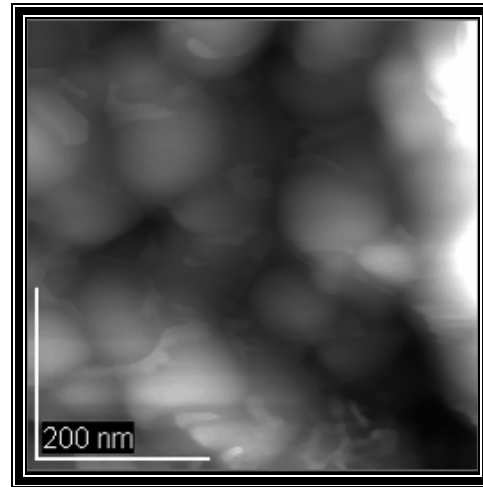
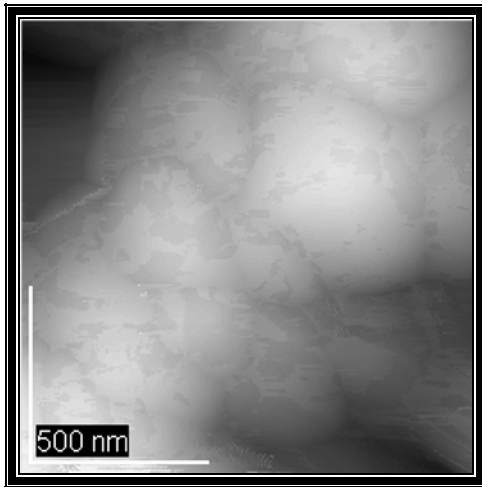


Figura 26. Micrografías de FA de material particulado muestreado en primavera de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.

Prosiguiendo con el análisis morfológico del material particulado obtenido en verano, se presentó un resultado que tiende a generar material particulado en donde predominan los aglomerados con mayor grado de compactación como se puede apreciar en la Figura 27 que presenta un par de micrografías secuencial en superficie a 500 nm en donde se puede observar débilmente la frontera de grano que es un indicativo del grado de compactación, análisis tridimensional y evaluación de tamaño de partículas en donde se pueden ver partículas de 50 nm., incluidas en los aglomerados los cuales tienen dimensiones de hasta 2.5 µm.



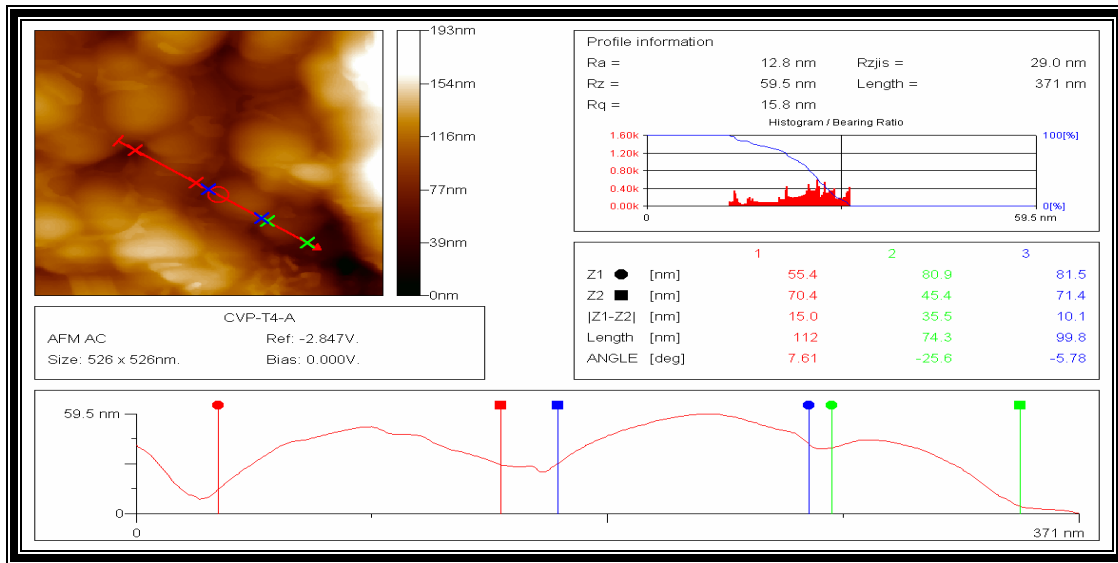
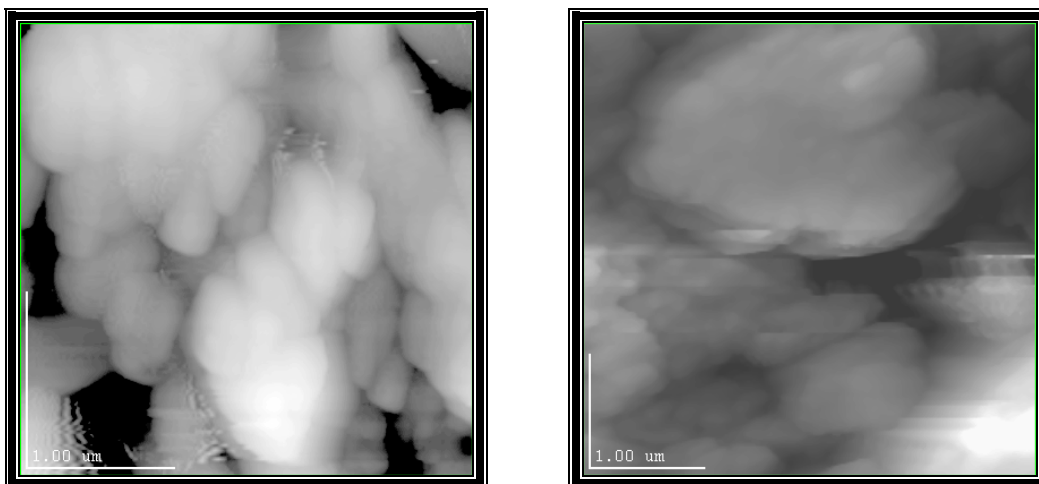
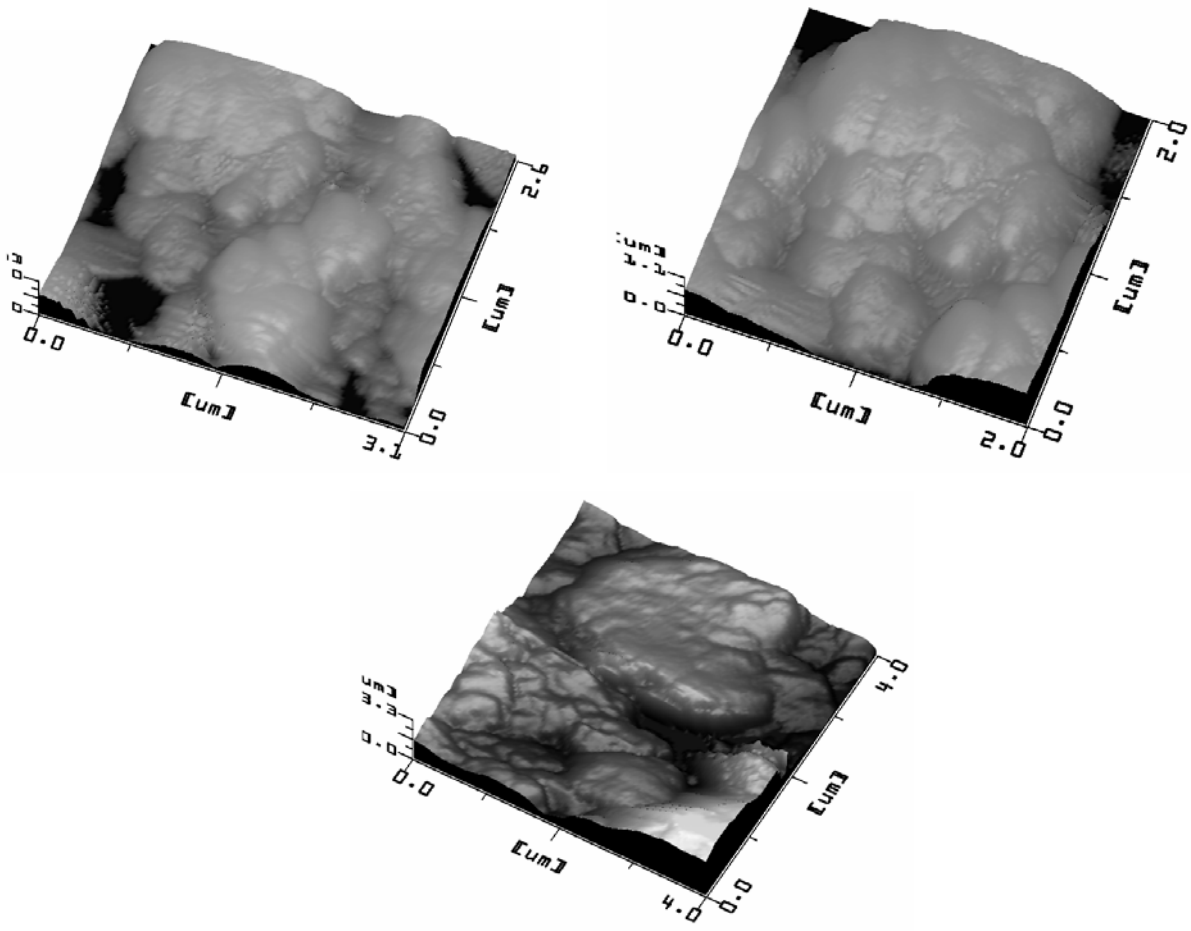


Figura 27. Micrografías de FA de material particulado muestreado en verano de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.

En la Figura 28, podemos observar un grupo de micrografías que corresponden a muestras colectadas en la época de otoño en el área de Camino Verde, en su mayoría, en éstas se aprecia la frontera de grano y aglomerados de aproximadamente 1 μm formados por nanopartículas de entre los 3 y 50 nm.





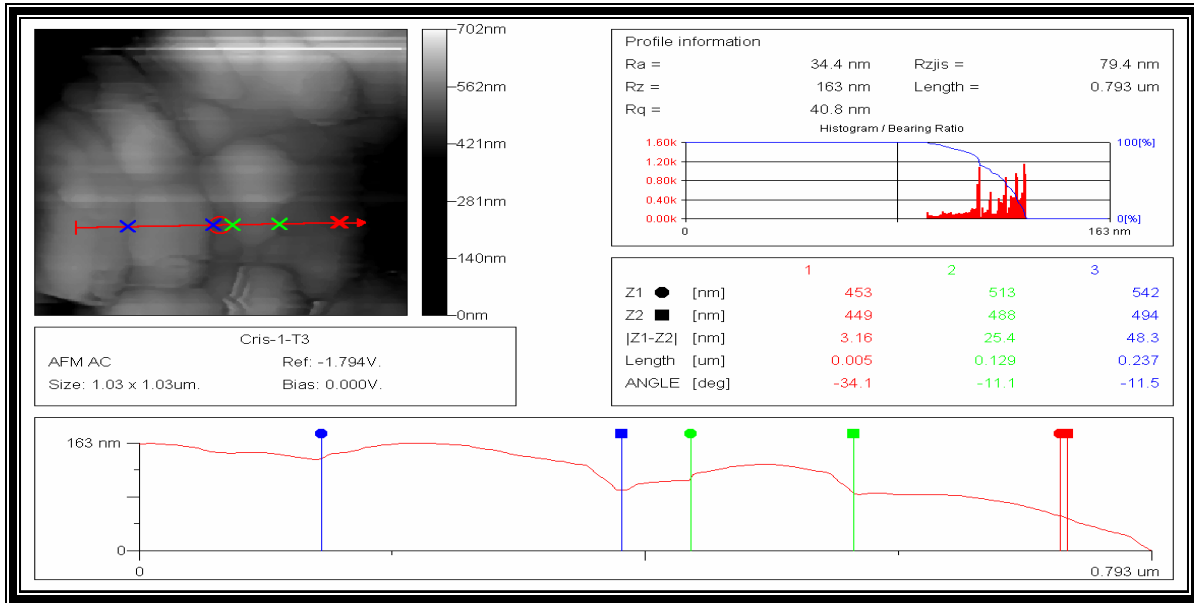
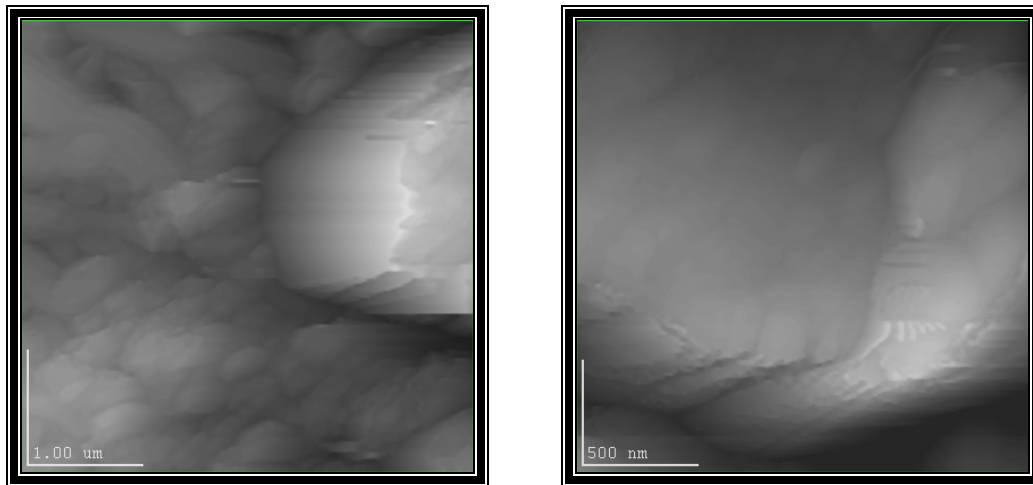


Figura 28. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.

En esta serie de micrografías (Figura 29) puede apreciarse material particulado compacto, es decir no se observa la frontera de grano, el grado de compactación puede asociarse a la afinidad entre las partículas, a la densidad de concentración de material particulado en el filtro. La dimensión de estas partículas están entre los 6 y 40 nm.



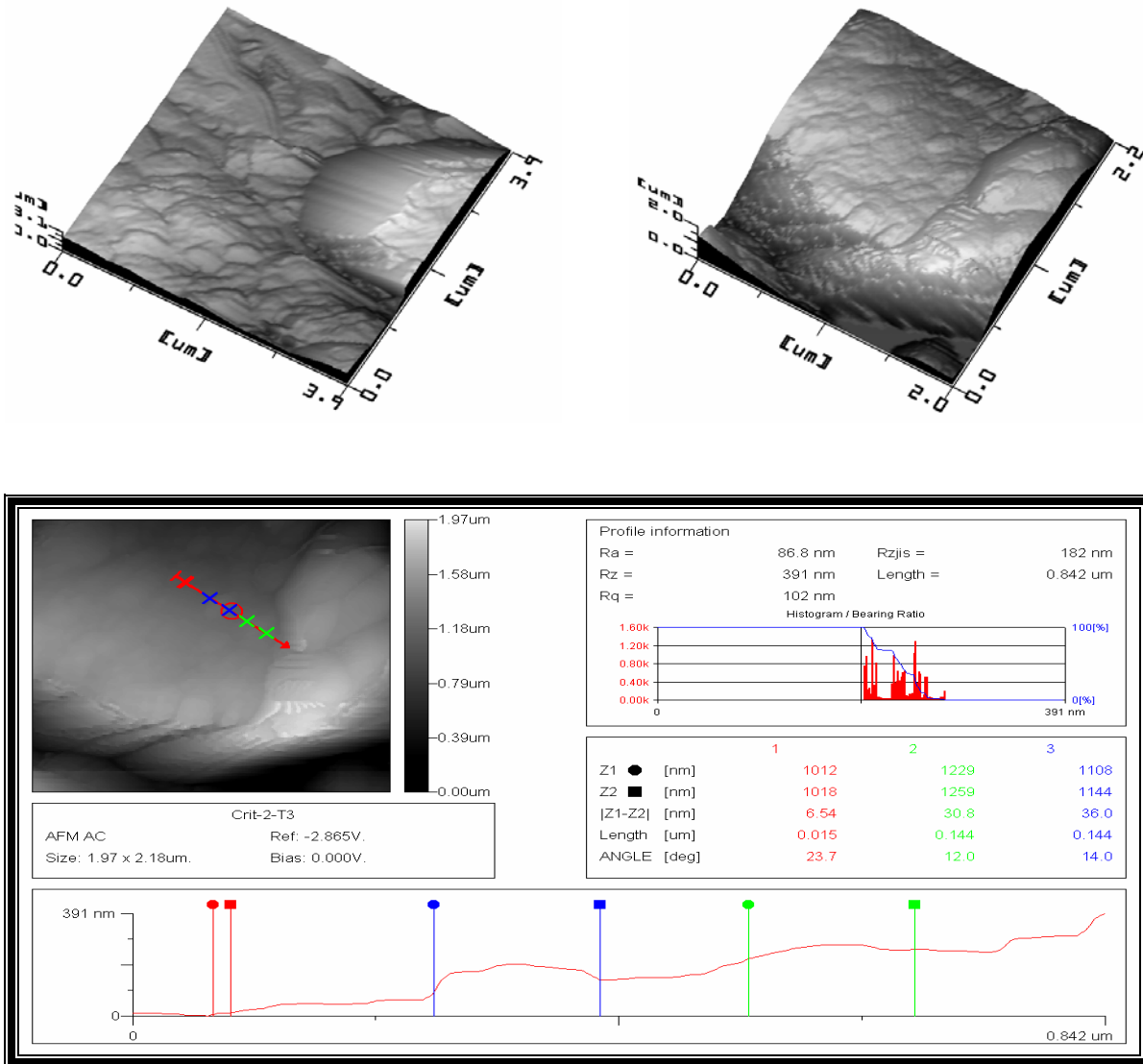
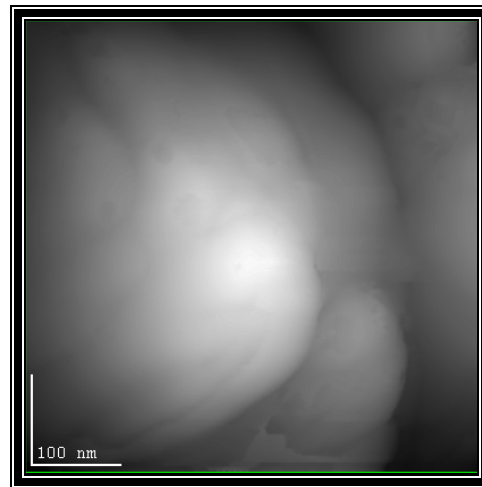
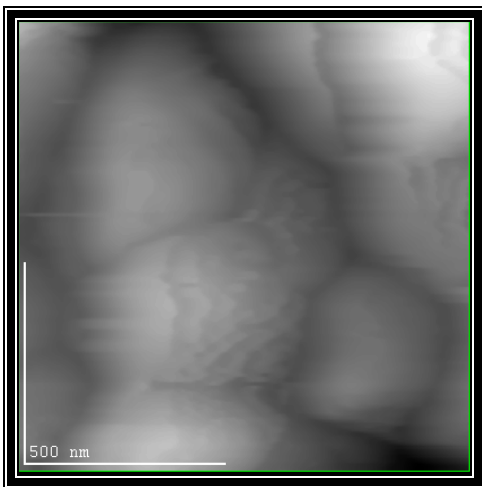
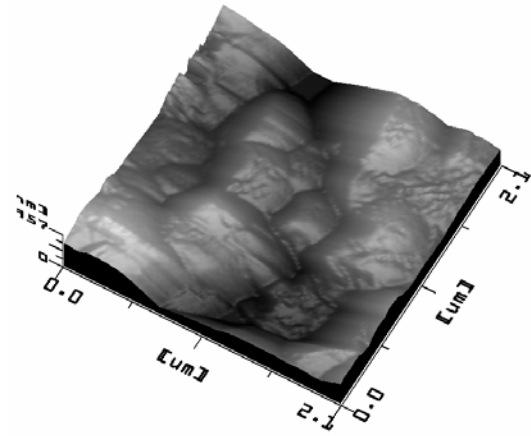
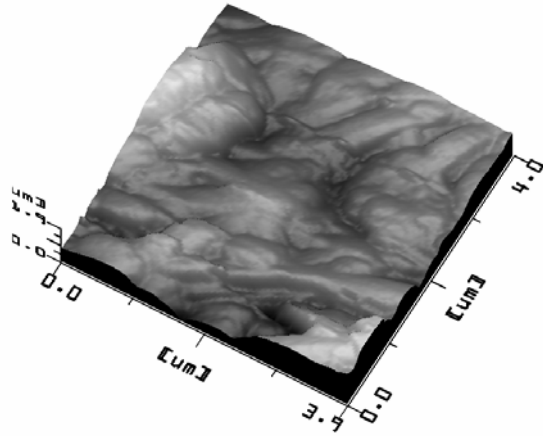
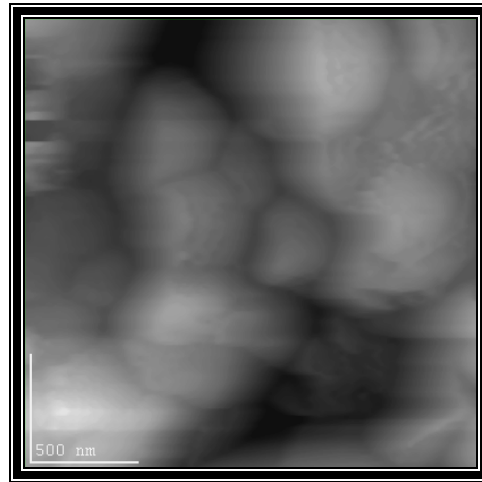
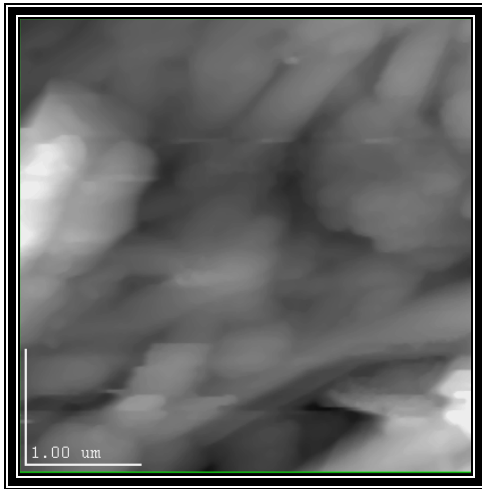
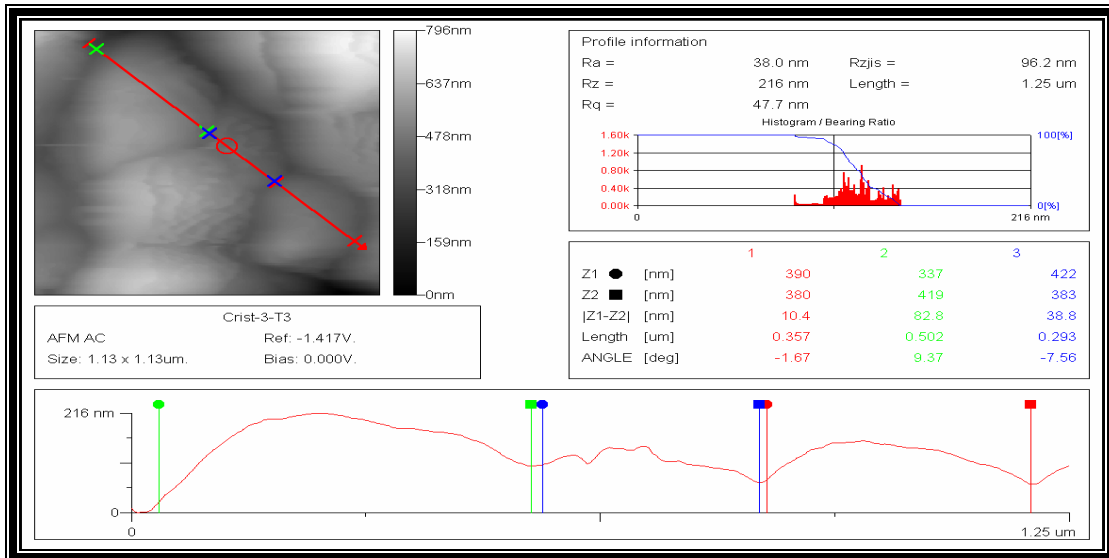
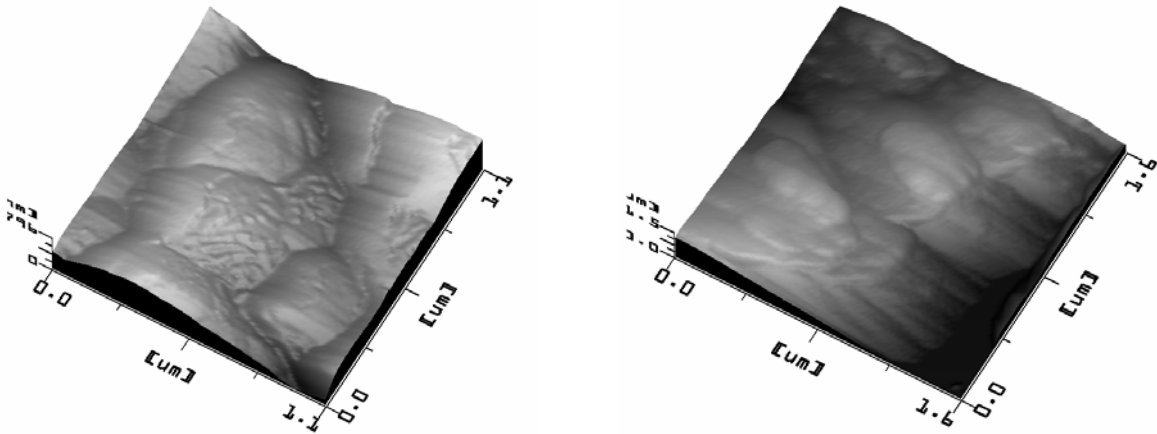


Figura 29. Micrografías de FA de material particulado muestreado en otoño de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.

En las micrografías (Figura 30) se puede apreciar aglomerado de 1.25 y 0.972 μm el primero conformado por tamaños de partículas entre los 10 y 80 nm, observándose la frontera entre una y otra partícula; el segundo formado por 10 y 350 nm, presentando grado de compactación, al no observarse en forma marcada la frontera de grano.





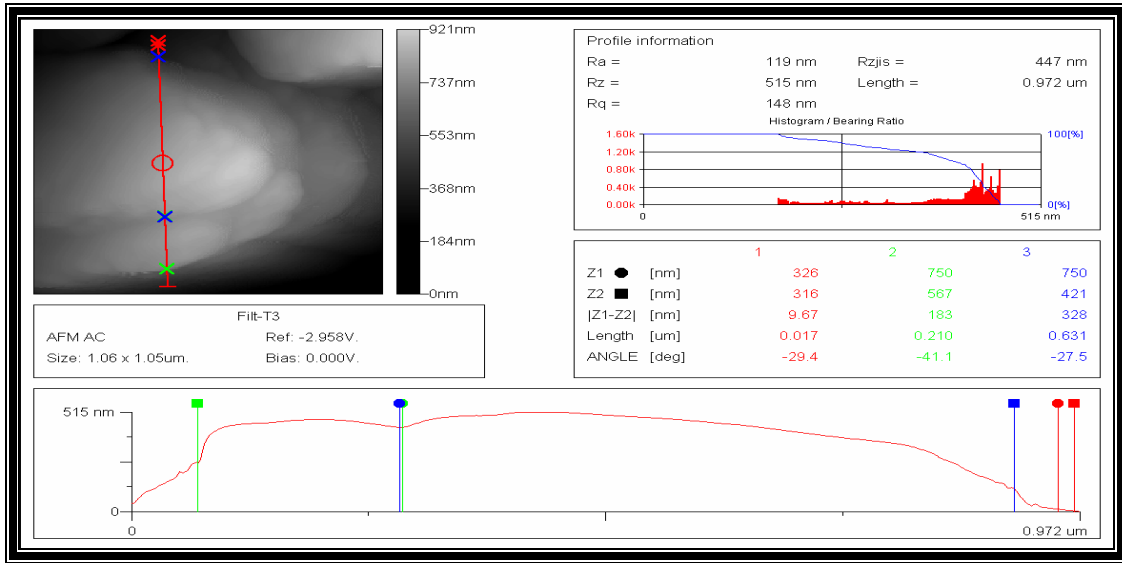
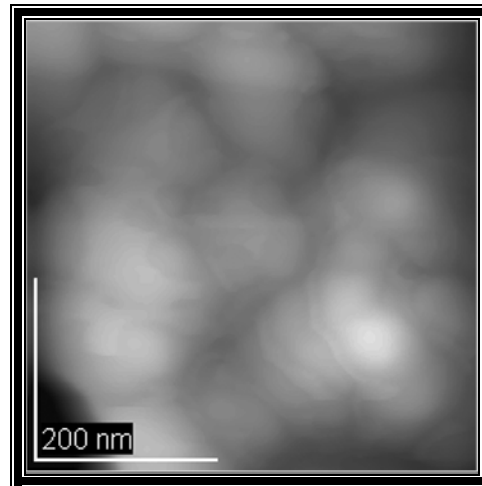
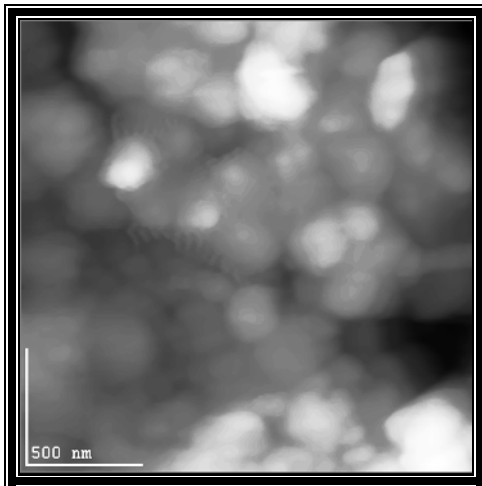
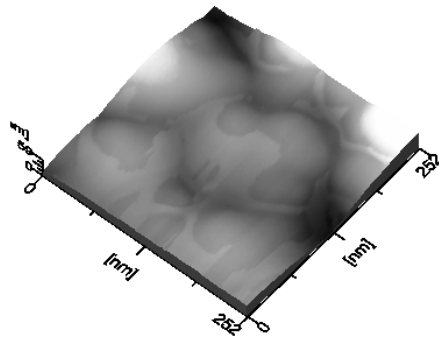
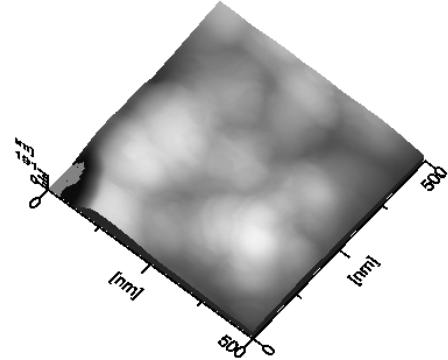
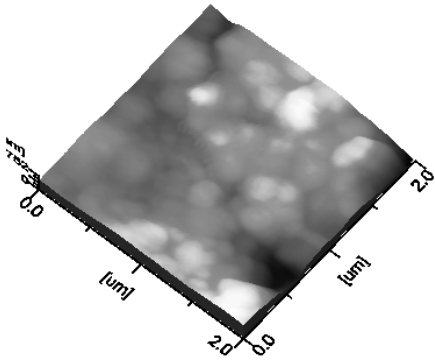
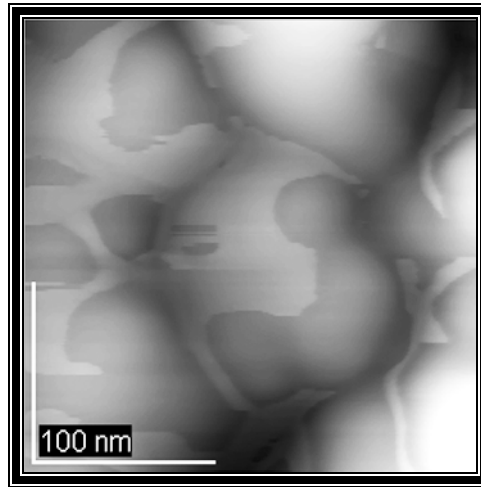


Figura 30. Micrografías de FA de material particulado muestreado en verano de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.

En el invierno, el material particulado presenta un aspecto similar al de verano, con la variante de que aquí se aprecian aglomerados de hasta 5 μm ., de igual forma se ve un alto grado de compactación y partículas adheridas de hasta 50 nm., como se puede observar en la serie de micrografías de la Figura 31.





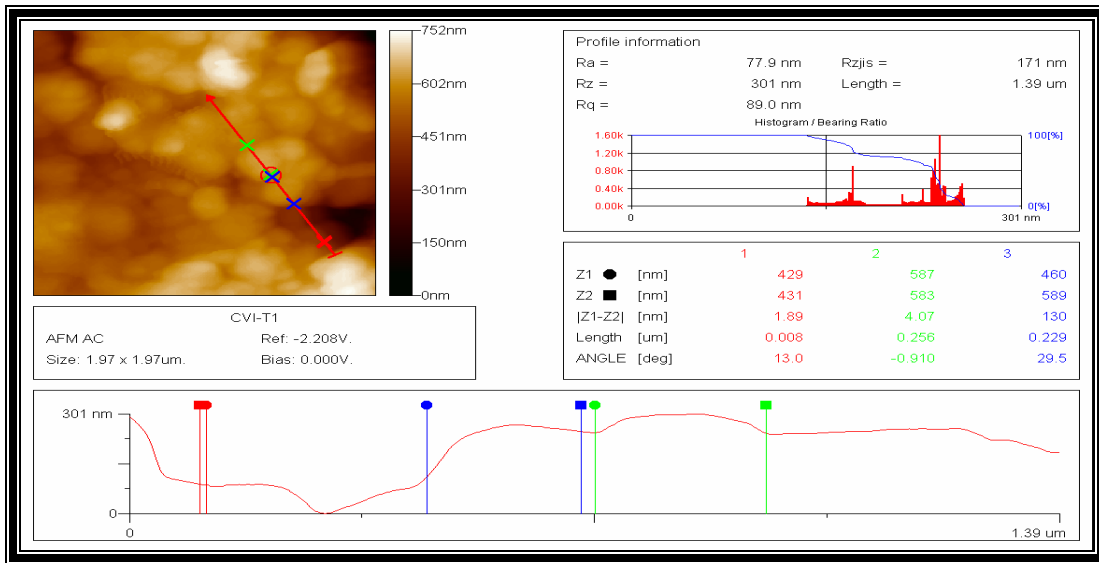
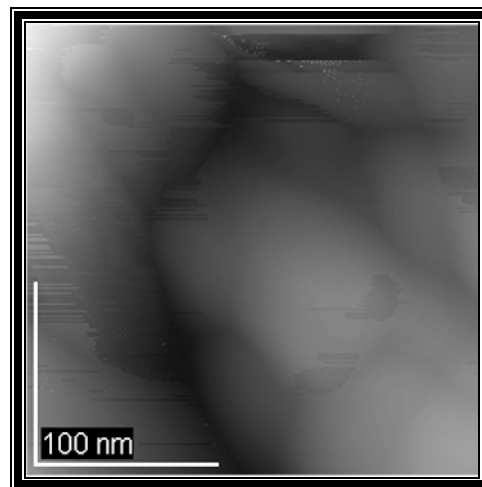
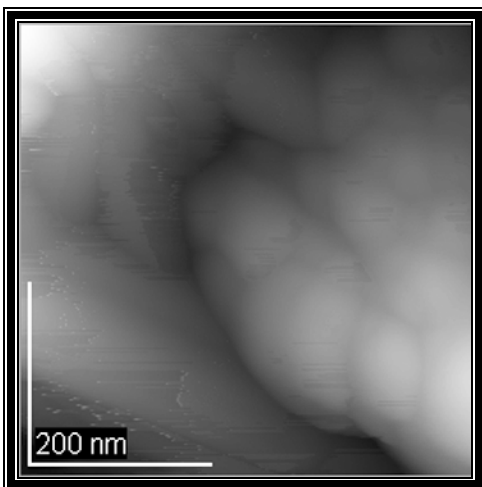
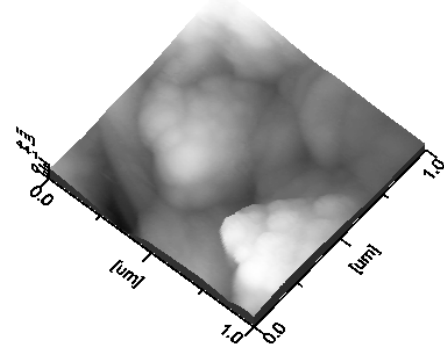
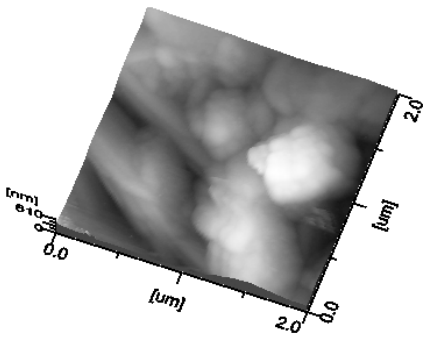
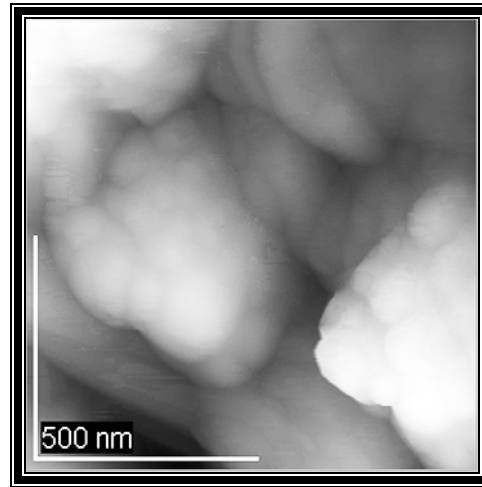
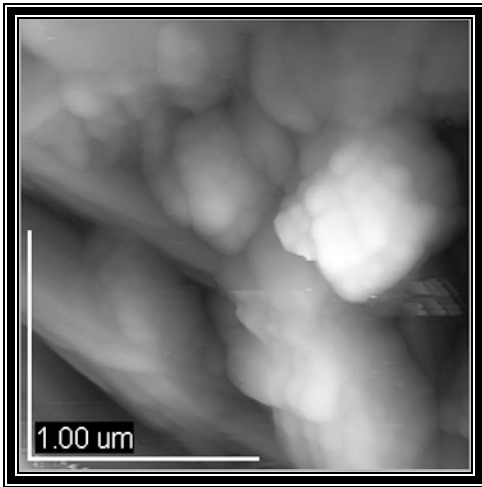


Figura 31. Micrografías de FA de material particulado muestreado en invierno de la zona de Camino Verde en Tijuana, B. C.

Área de Estudio Tj-II

El área de estudio enmarcada como Tj-II, corresponde a la ubicada en la zona de Las Cumbres, de igual forma se identifican aglomerado con una cementación apreciable de las partículas lo que hace estimar el que pueden provenir de erosiones, material arcilloso que por lo general esta asociado a partículas emitidas en zonas que carecen de recubrimiento de suelo.

Se aprecia de igual forma una variante, hay aglomerados en donde se presenta un hábito irregular, no esférico u ovoidal, lo cual se presenta de manera regular en material arcillo de tipo feldespático o micas. En la Figura 32 se puede apreciar la serie de micrografías y análisis complementarios que permiten atribuir un tamaño de partículas que conforman el aglomerado de entre 40 y 65 nm. y el grado de cementación.



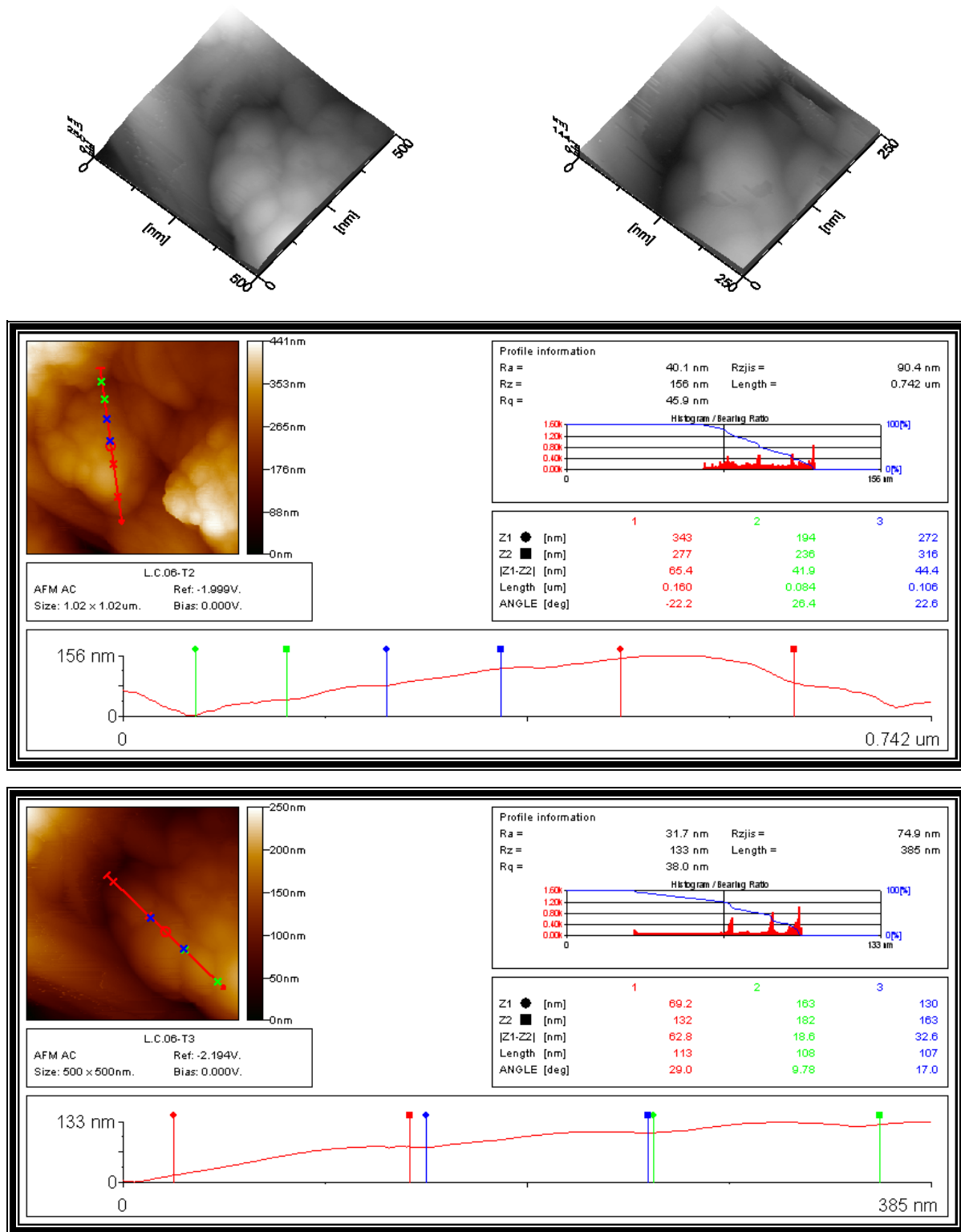
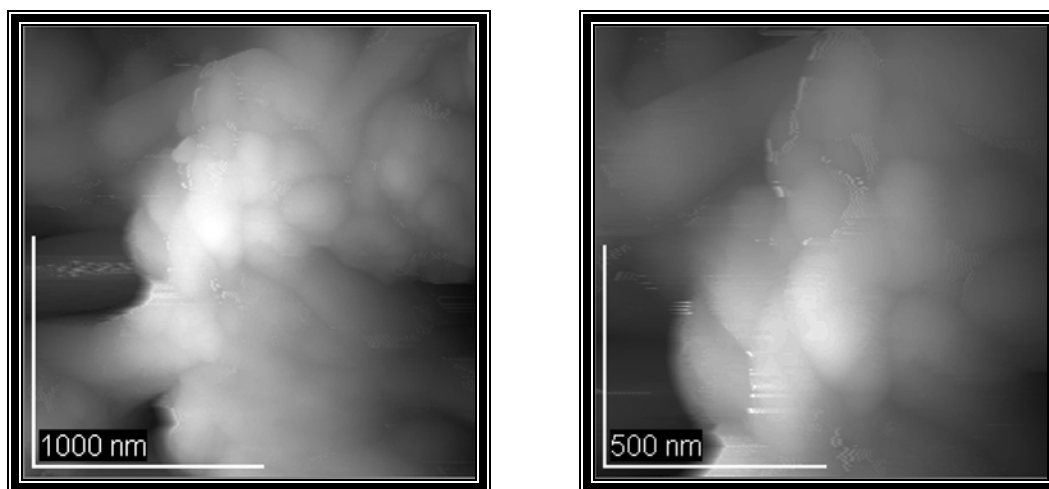


Figura 32. Micrografías de FA de material particulado muestreado en invierno de la zona de Las Cumbres en Tijuana, B. C.

Una vez observadas las anteriores micrografías, se puede indicar que se presenta un aspecto similar a las anteriormente analizadas, por lo cual se evita ser repetitivo, se hace referencia a información variante que se observa, tal es el caso de aglomerados con geometría de aspecto irregular, no esférica.

Área de Estudio Tj-III

Durante la primavera, la zona de Mariano Matamoros permite obtener una serie de muestras que, una vez analizadas ofrecen un aspecto parecido a las anteriormente caracterizadas; aglomerados conformado por partículas en donde la frontera de grano tiende a ser poco defina, lo que es atribuido al alto grado de compactación. La zona muestreada al igual que la gran mayoría de zonas elegidas son de un alto nivel de densidad de población, condición media en cuanto a superficie recubierta por asfalto y vegetación, asimismo es de alto grado de tránsito vehicular. En la Figura 33 se presentan la serie de micrografías analizadas.



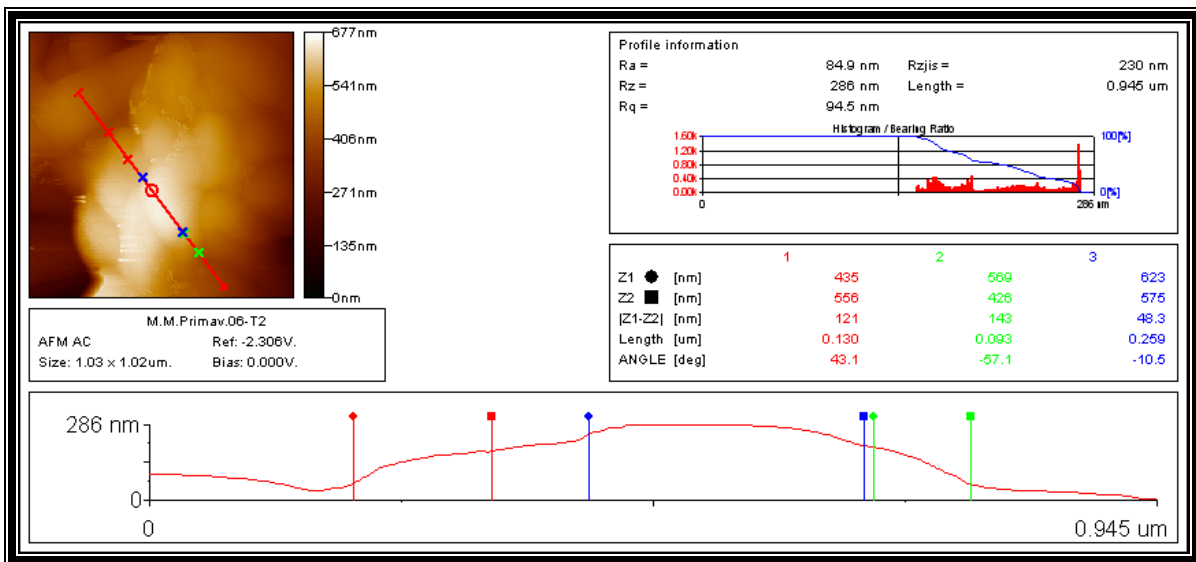
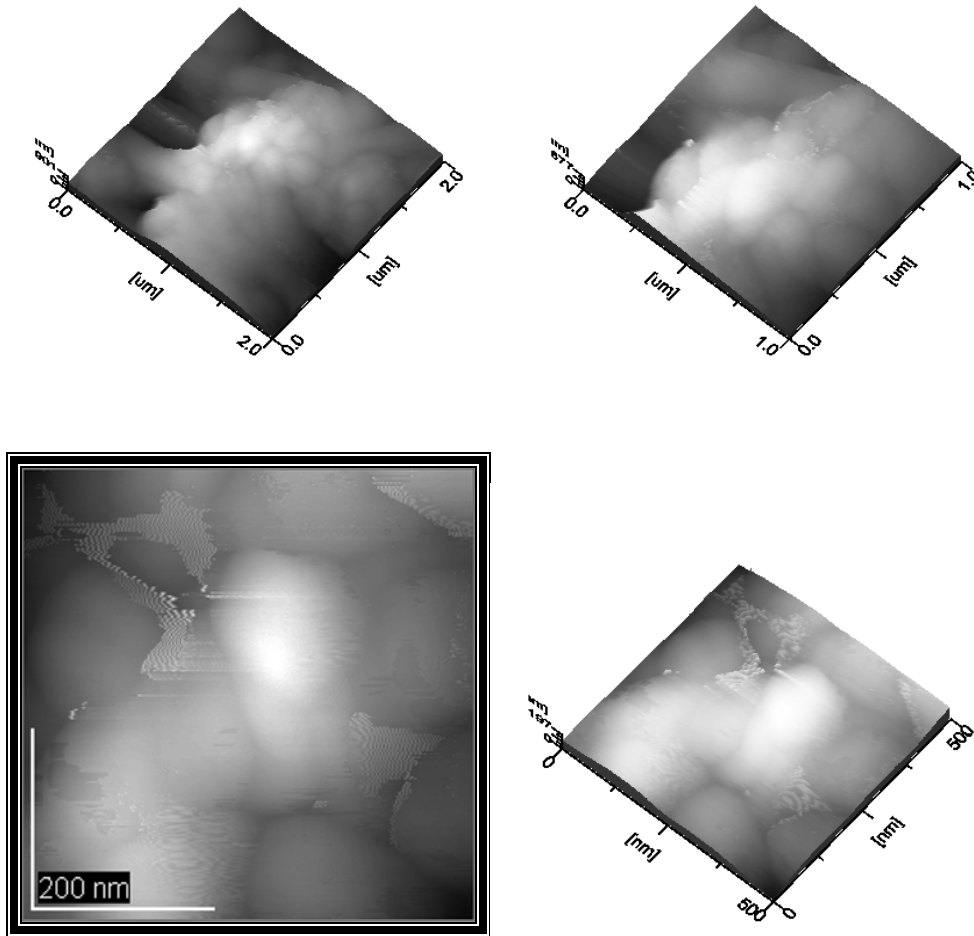


Figura 33. Micrografías de FA de material particulado muestreado en primavera de la zona de Mariano Matamoros en Tijuana, B. C.

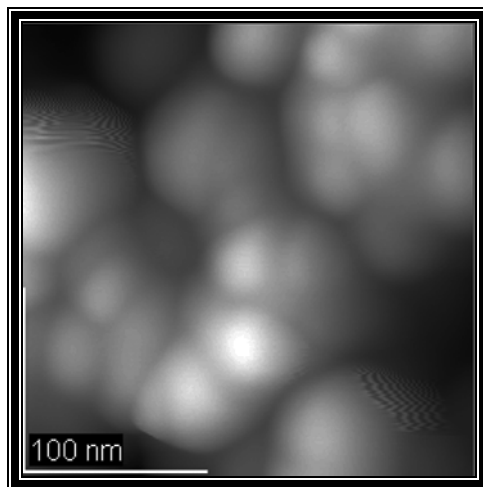
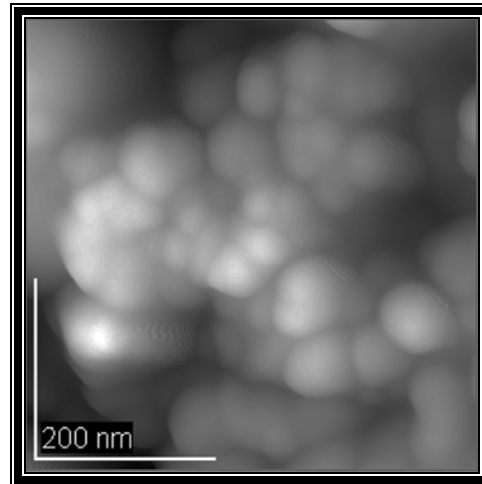
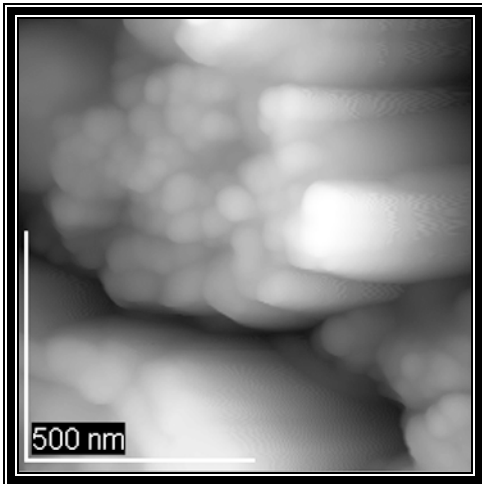
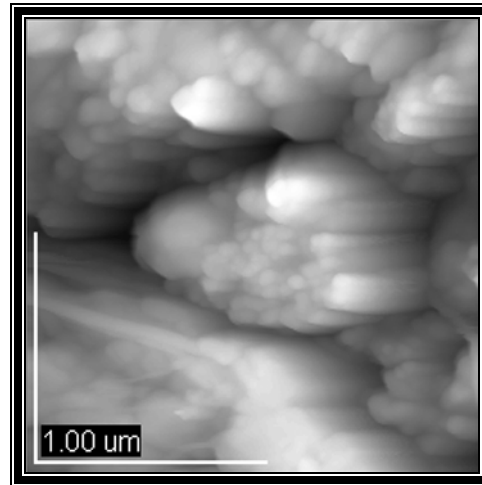
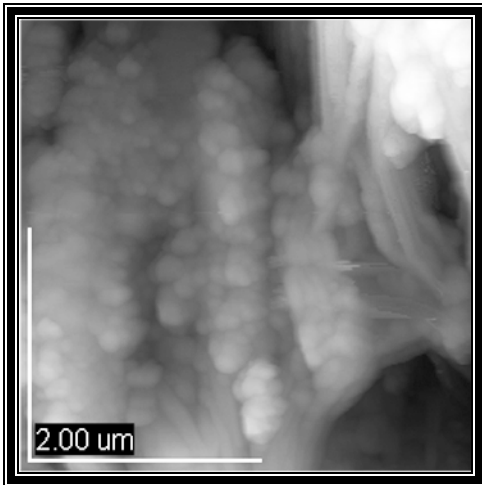
Área de Estudio Tj-V

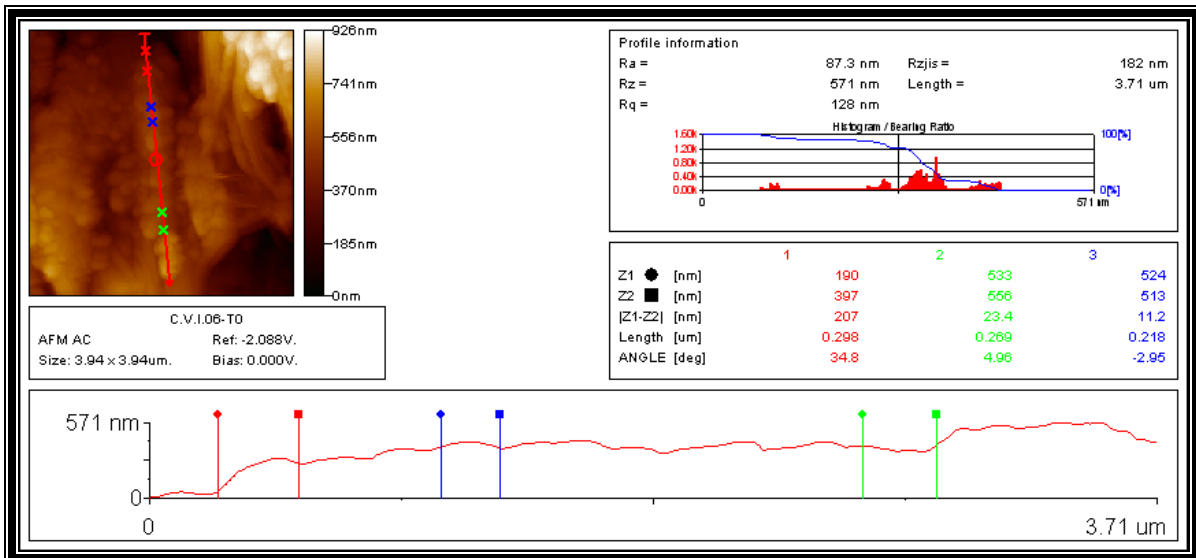
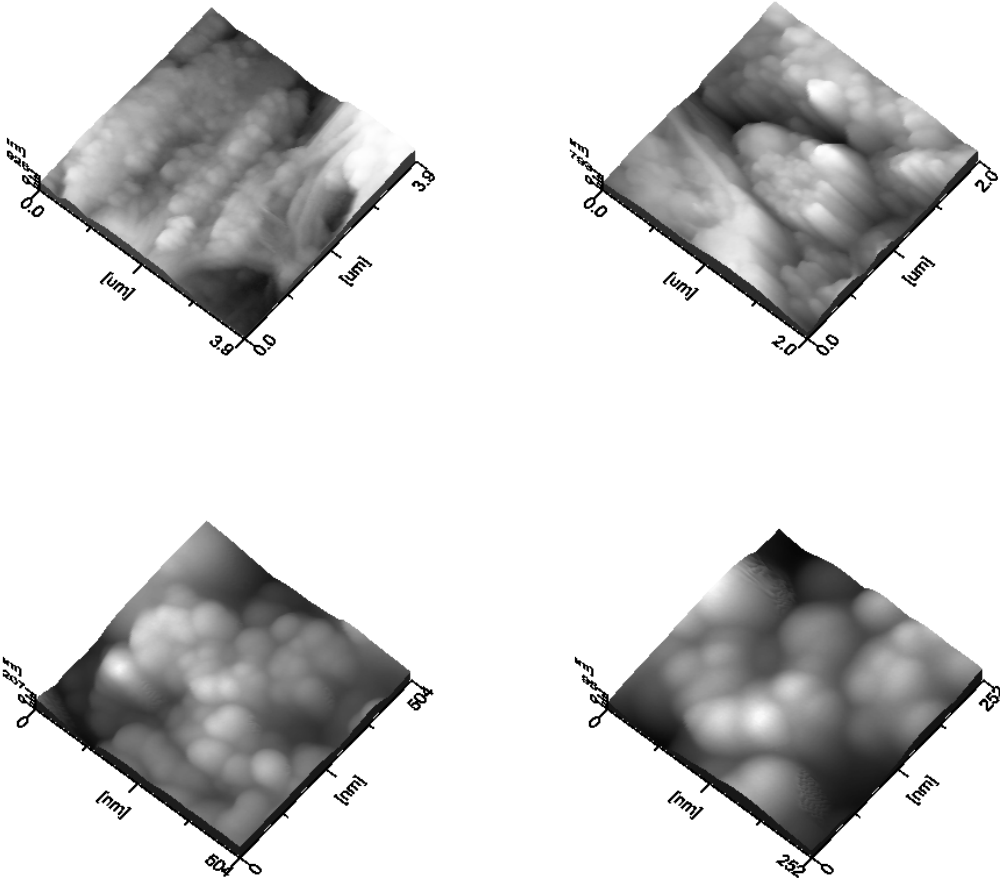
En el mes de Octubre de 2007, se presentó en la ciudad una contingencia ambiental que, dada su importancia local, se procedió a incluir en el proceso de caracterización, se eligieron dos zonas, una céntrica, con alto tránsito vehicular, ubicada en la zona Río de Tijuana, en donde se presenta la corriente matutina de flujo de aire del Norte hacia el Sur.

Durante un periodo de 7 días se llevó a cabo la toma de muestras, aquí no se ajusta a toma de 5 días como los casos anteriores, logrando obtener un conjunto de muestras que todas presentaron material particulado. Se seleccionaron las tres muestras con mayor densidad de partículas, apreciable por el aspecto de color oscuro del mismo filtro.

En las Figuras 34 y 35 se ofrecen la primera serie de micrografías, es posible apreciar el grado de compactación de las partículas que conforman el aglomerado, tiende a observarse una partícula de hábito esférico, presentándose diferente grado de adherencia, que permite considerar el que el aglomerado se conforma con una mezcla de partículas con alto grado de cementación rodeado de partículas esféricas que se puede estimar se adhieren durante el fenómeno de transporte de las que presenta una mayor cementación, conclusión que se fortalece por la presencia continua de zonas libres interaglomerados.

Predominan las partículas de hábito esférico, con un diámetro que se baja hasta 25 nm y aglomerados mayores de 2 μ m. En donde, analizando las respectivas micrografías presentan diferente grado de compactación que bajo determinadas condiciones pueden presentar disgregación.





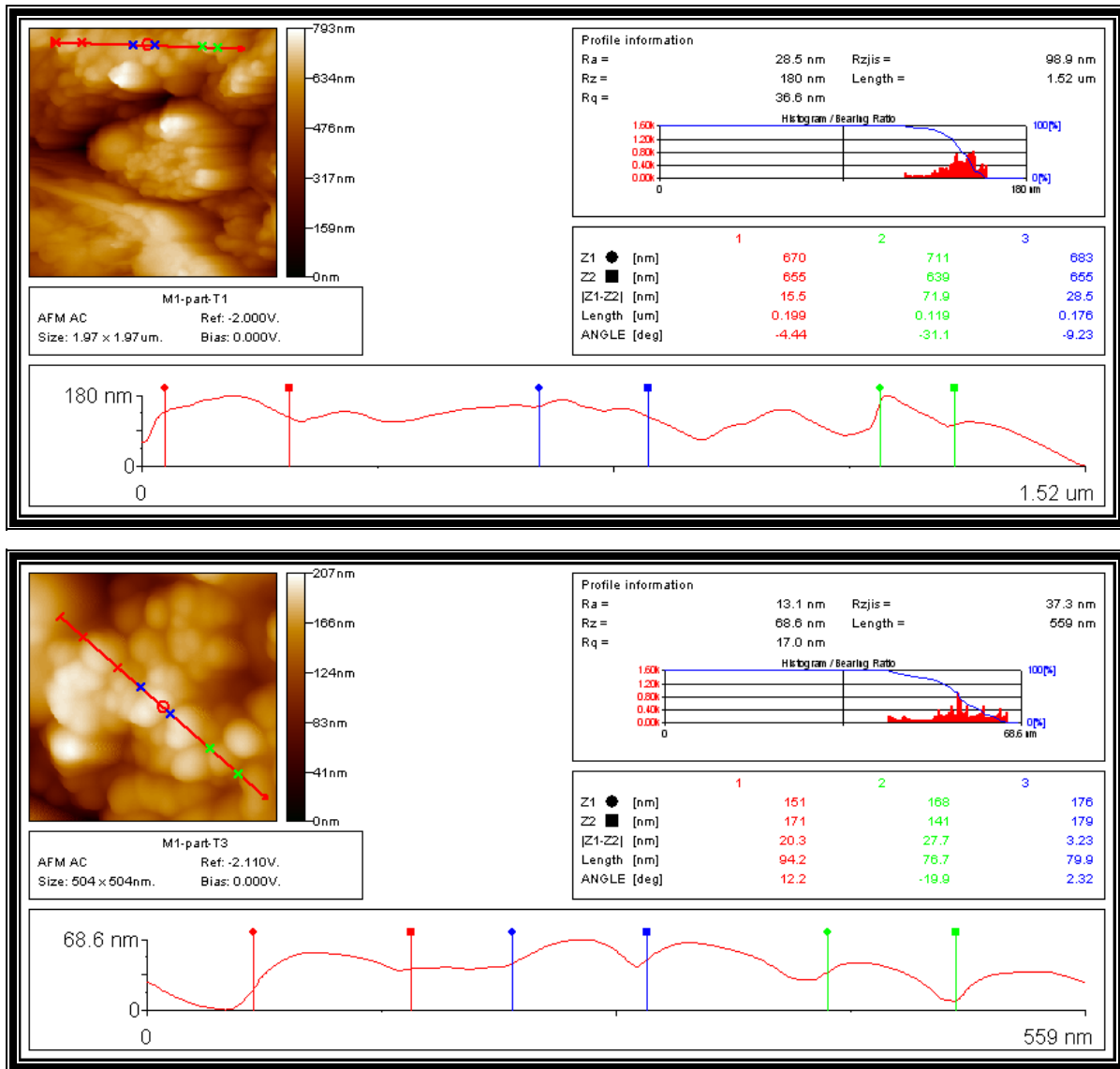


Figura 34. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.

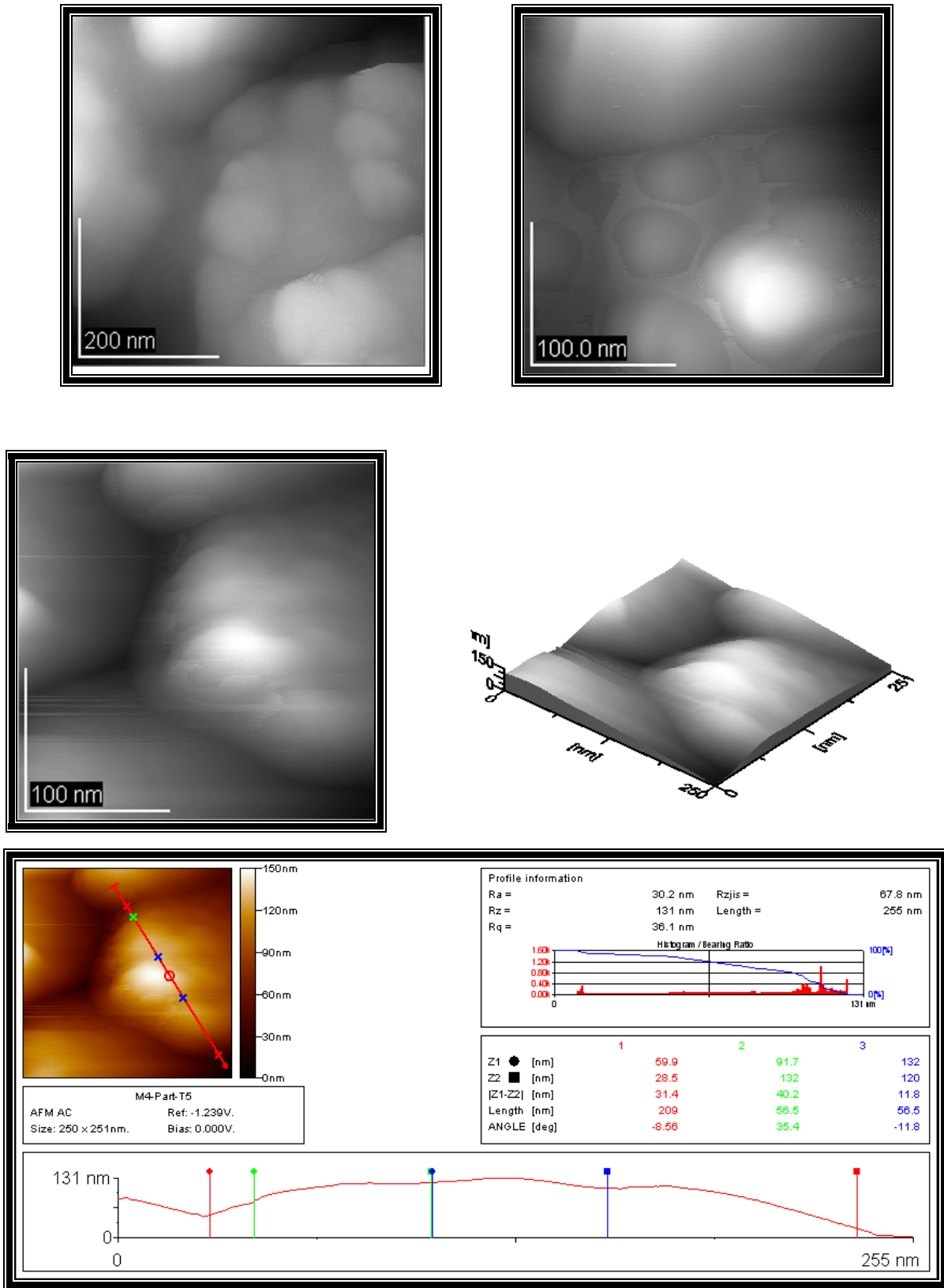
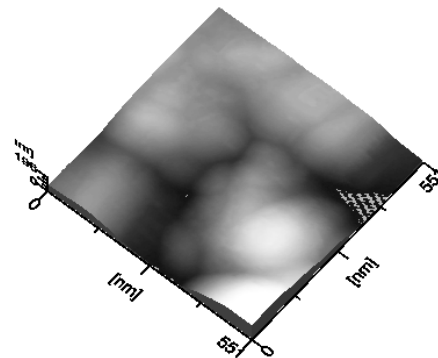
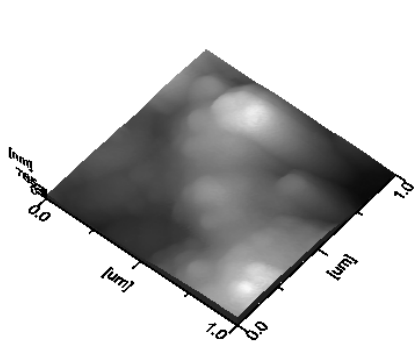
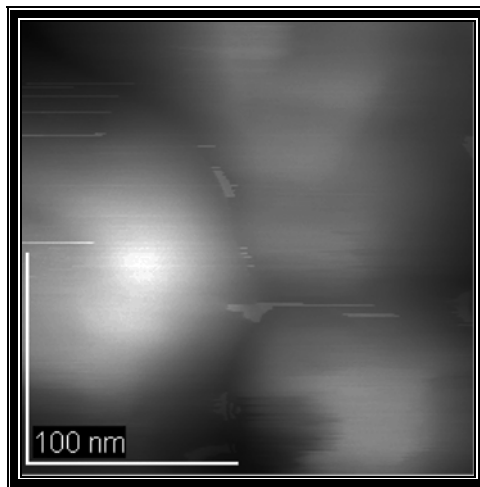
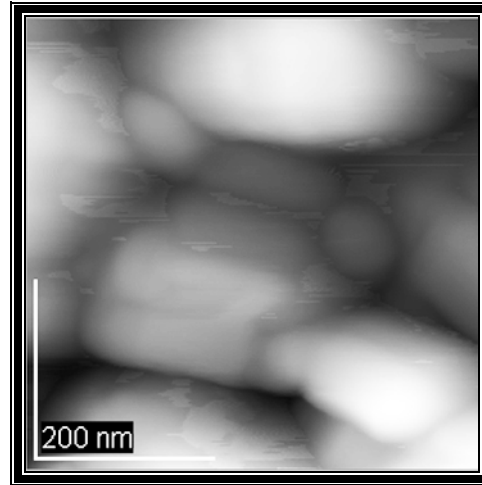
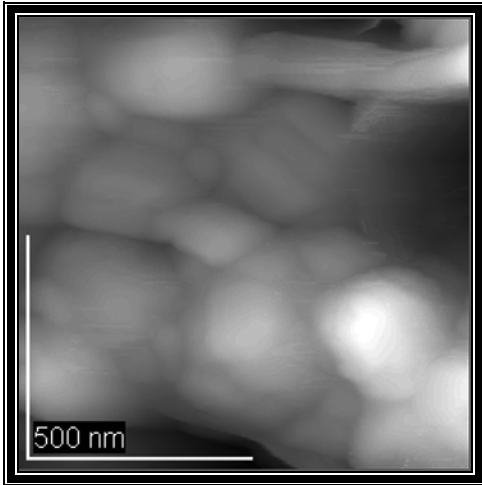


Figura 35. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.

Finalmente, la otra serie de material analizado (Figura 36), puede ubicar partículas de hábito irregular con una tendencia a adquirir una forma esferoidal, lo cual se puede estimar el que se conforma con una mezcla de partículas en donde las de hábito esférico actúan como zona intermedia entre aquellas de aspecto irregular.



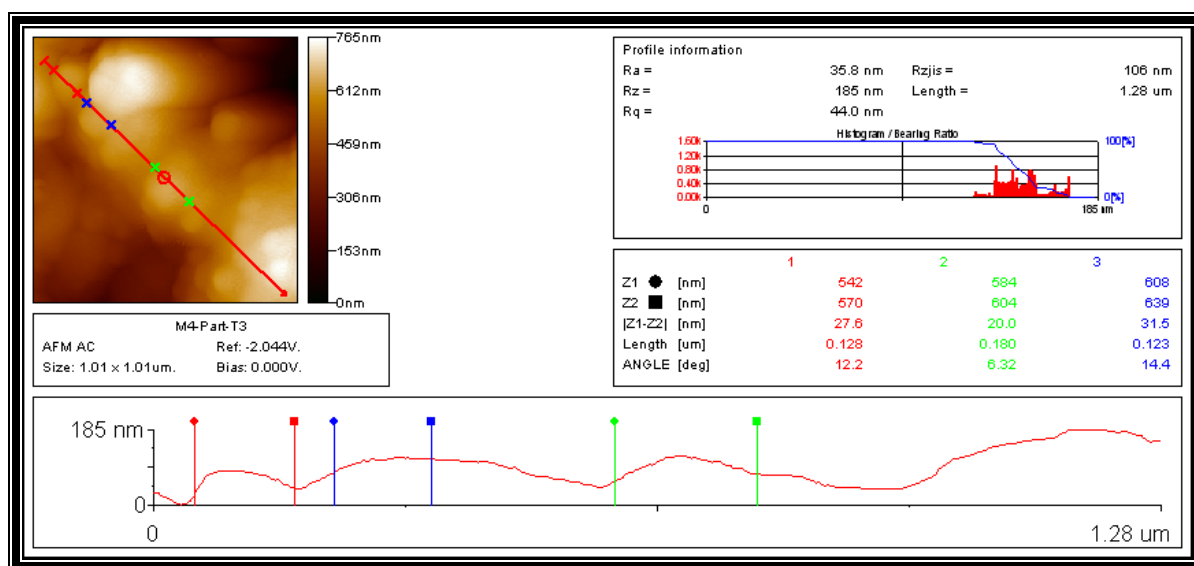


Figura 36. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.

Área de Estudio Tj-VI

La otra zona muestreada durante la contingencia ambiental que se presentó en el año 2007 en la ciudad de Tijuana, es la identificada en Loma Blanca, al suroeste de la ciudad de Tijuana, zona residencial de reciente creación y que en su gran mayoría cuenta con recubrimiento de suelo por reencarpetado y/o vegetación, y es por donde entran las corrientes de viento del norte al sur.

Las Figuras 37 a la 40, muestran conglomerados con tamaños entre los 0.5 y 2 μm , formados por material particulado de dimensiones menores a los 0.5 μm . En estas micrografías, puede hacerse notar que se tiene tanto conglomerados compactos y otros con menor grado de éste, al advertirse claramente el limite entre una partícula y otra. Como se ha mencionado anteriormente, el grado de compactación puede sospecharse sea debido a la composición química del material, su afinidad, los factores meteorológicos y la concentración de partículas captadas en el filtro.

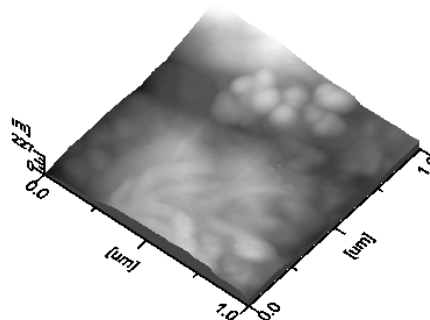
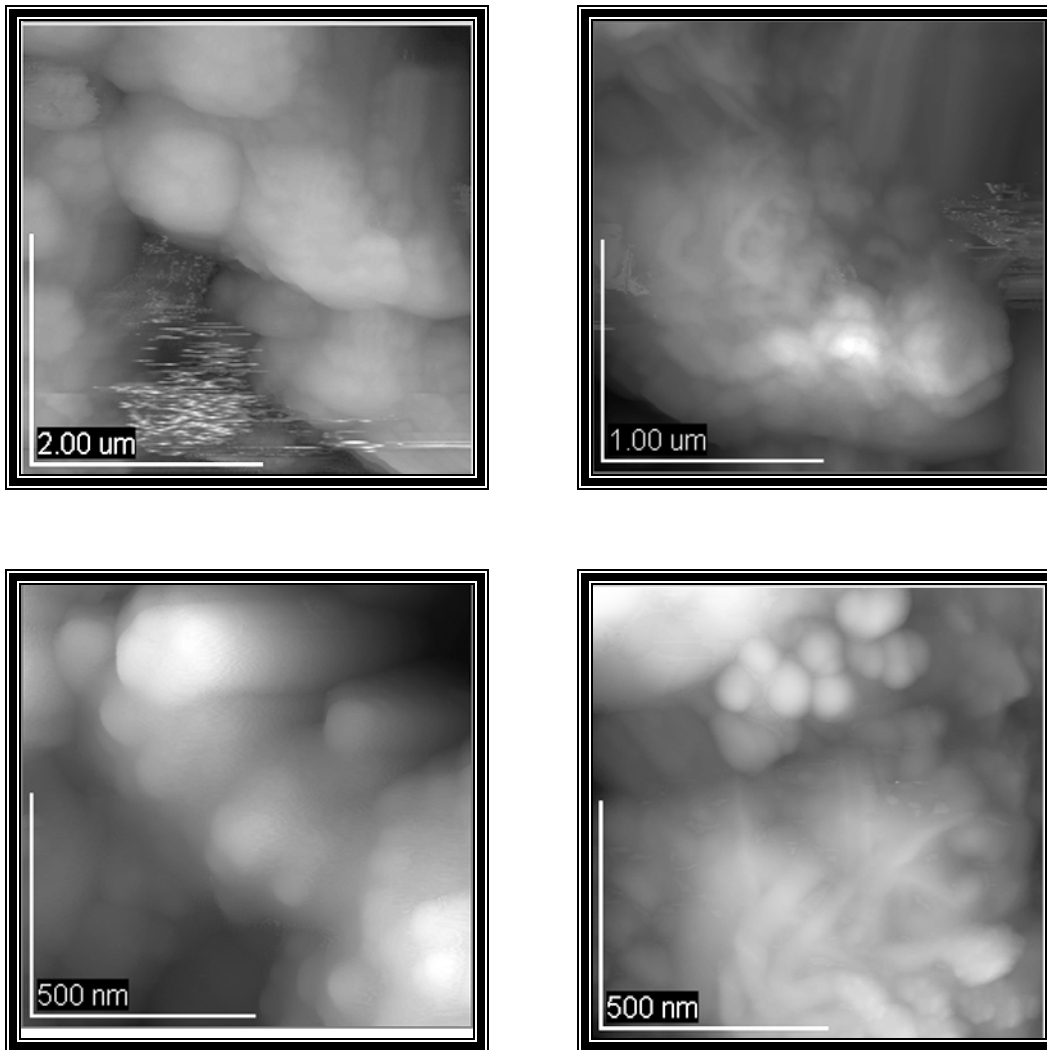


Figura 37. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Río de Tijuana, B. C.

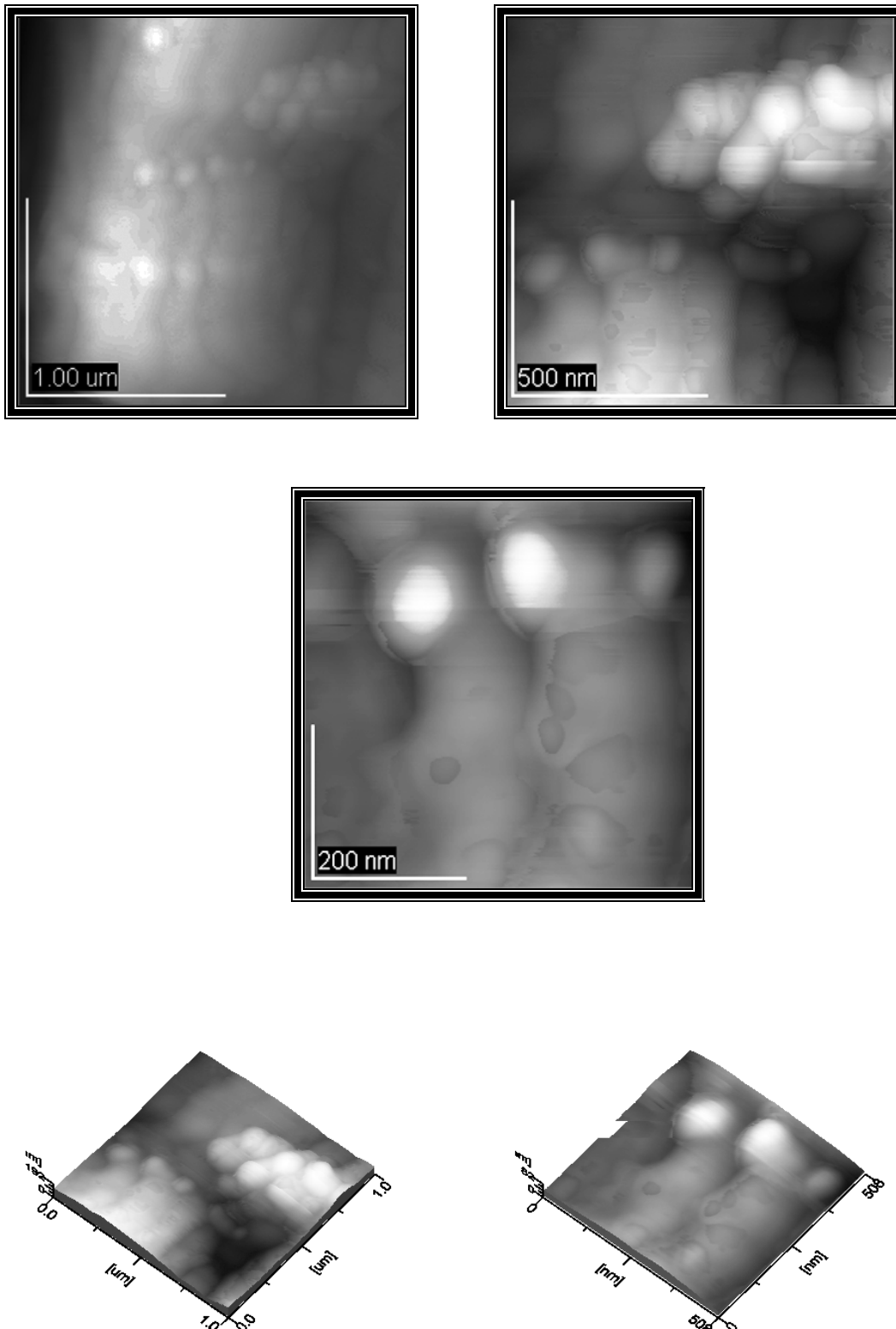
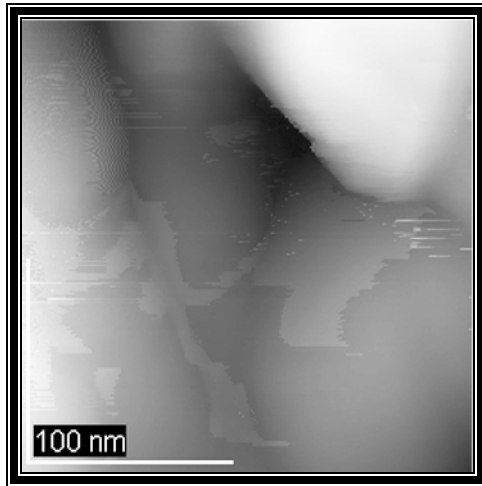
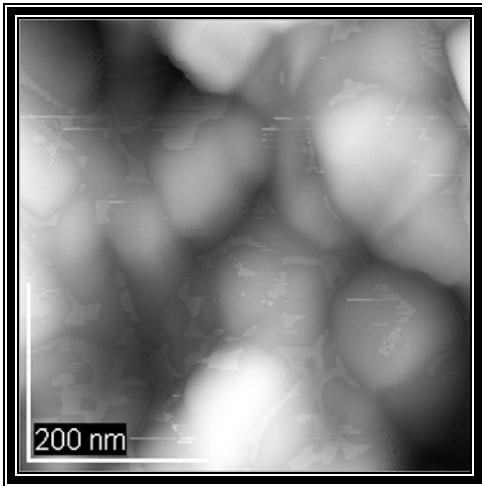
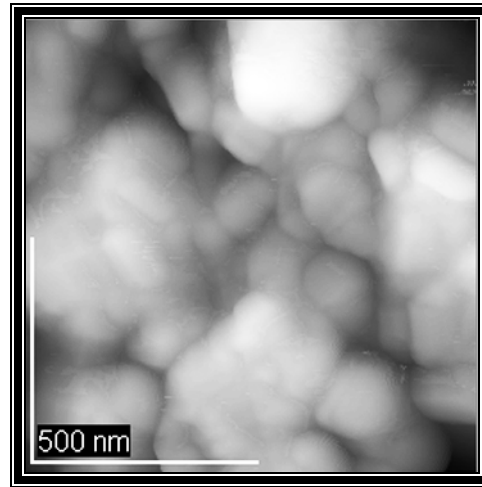
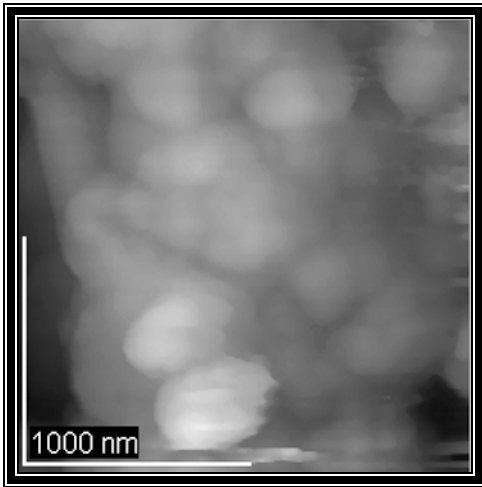


Figura 38. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Loma Blanca en Tijuana, B. C.



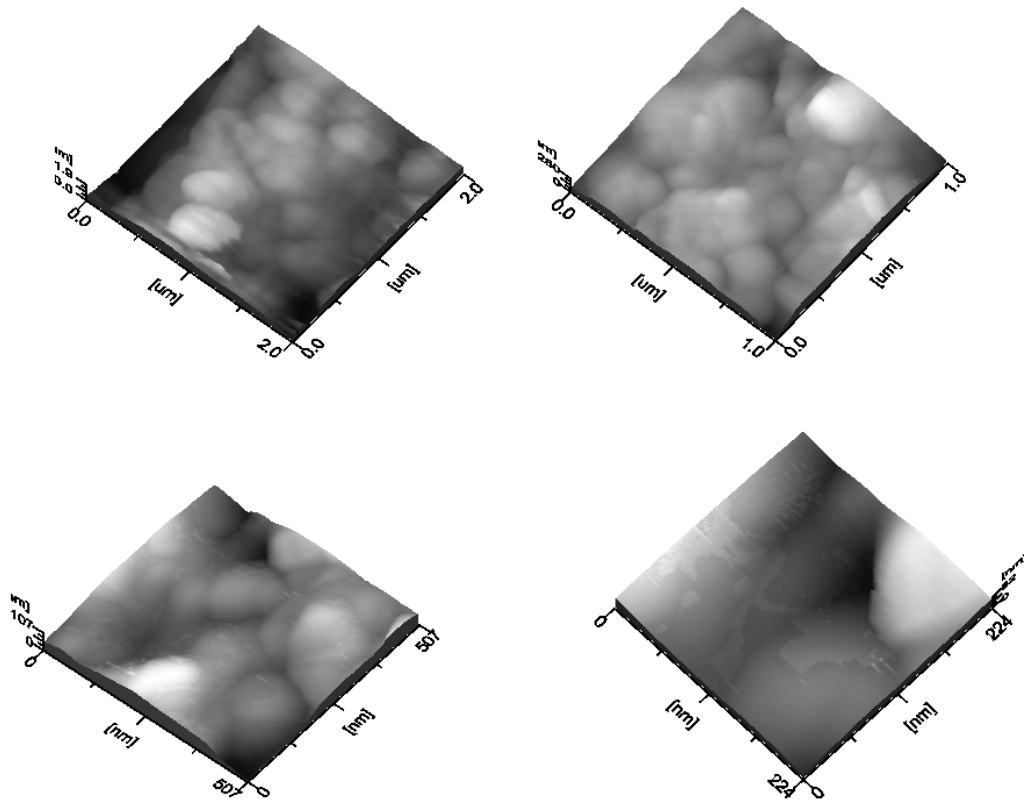
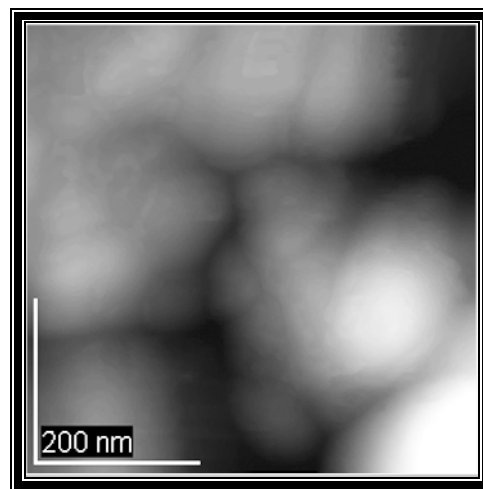
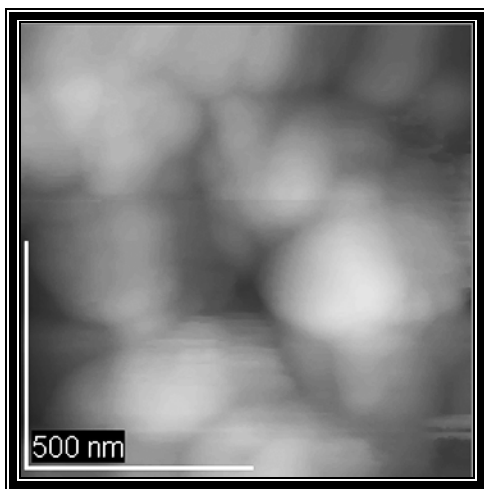


Figura 39. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona Loma Blanca en Tijuana, B. C.



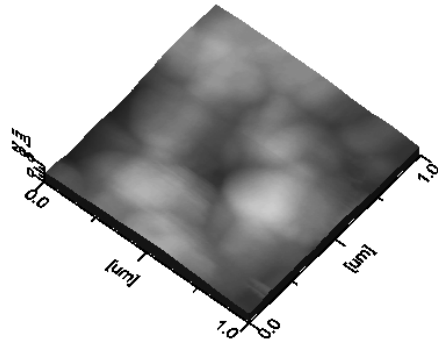


Figura 40. Micrografías de FA de material particulado muestreado en Otoño de la zona de Loma Blanca en Tijuana, B. C.

La técnica de Microscopia de Fuerza Atómica, permitió observar y comprobar la presencia no solo de material particulado de tamaño de micrómetros, sino la existencia de nanoestructuras aisladas apreciándose su frontera de grano o en forma de conglomerados con tamaños entre los 0.100 y 3.00 μm , tales estructuras se encontraron en todos los sitios de estudio. De acuerdo a las micrografías obtenidas, no se encontró alguna diferencia de morfología o dimensión de material particulado entre las áreas motivo de este estudio.

VI. CONCLUSIONES

Con base en la bibliografía consultada, las $PM_{2.5}$ μm pueden causar efectos negativos en la salud humana principalmente relacionados con vías respiratorias, investigaciones muestran que existe una relación entre el aumento de la contaminación por $PM_{2.5}$ μm y la salud. Asimismo, autores señalan elementos químicos representativos de diversas fuentes de emisión: origen industrial, actividad vehicular, suelo, biomasa y de origen marino. En cuanto a las técnicas analíticas frecuentemente utilizadas para la caracterización química, mineralógica y morfológica corresponden principalmente a microscopia electrónica y en muy pocas ocasiones el empleo de técnicas de interacción nuclear; en su mayoría, la aplicación de diversos métodos complementan el proceso de evaluación de resultados, sobre todo cuando se utiliza una técnica de análisis no destructiva, ya que representa una ventaja, al permitirnos evaluar las mismas muestras colectadas a través de otros métodos como Microscopia Electrónica de Barrido y Fuerza Atómica, las cuales complementan y fortalecen los resultados finales, tal como sucede en este caso.

De acuerdo a la bibliografía consultada, el tiempo de muestreo utilizado fueron de 24 horas continuas principalmente, en cuanto a los periodos, éstos van desde semanas a años; los sitios de muestreo de dichas investigaciones corresponden a usos de suelo urbano e industrial principalmente.

Se estima que el análisis químico multielemental de partículas es una de las etapas esenciales en el reconocimiento de material particulado. Por otra parte los factores meteorológicos y las condiciones ambientales locales son elementos a considerar en la distribución y dispersión de los contaminantes. En el caso de Baja California, la precipitación y vientos en esta zona, condicionan el tiempo de residencia y dispersión de $PM_{2.5}$ en la atmósfera, tal como se observó durante y

después de evento de lluvia o viento, donde las concentraciones de los elementos presentes, disminuyeron después de un suceso de precipitación.

Referente al análisis semicuantitativo (SEM-EDS), los elementos con presencia constante fueron el C, O, S, Na, Cl, Mg, V, Al, Si, Ca y Fe. Estos están relacionados usualmente con emisiones del suelo (minerales), sales de origen mineral y material producto de la combustión de combustibles fósiles.

En cuanto a su morfología, se observaron principalmente nueve grupos de partículas:

- a). Aisladas esféricas homogéneas y aisladas de aspecto cúbico
- b). Multiporosas de aspecto irregular y aisladas
- c). Alargadas con tendencia a cúbica y bordes suaves (envejecidas y erosionadas) y afilados
- d). Irregulares de forma laminar con bordes suaves y afilados $>2.5\mu\text{m}$.
- e). Estructuras irregulares formadas por grupos de nanoesferas entre los 20-50nm
- f). Esféricas y sin forma $< 2.5\mu\text{m}$ adheridas a la superficie de partículas irregulares de mayor tamaño (5-10 μm).
- g). De estructura irregular con fracturas en su superficie.
- h). Partículas sin forma definida formando aglomerados de mayor tamaño.
- i). Material erosionado con tendencia a hábito circular

De acuerdo al análisis multielemental (PIXE) los elementos con mayor abundancia son el S y Fe, mientras que los de menor corresponden al P y V.

Con base en las referencias consultadas y los resultados obtenidos del análisis químico elemental, se encontraron elementos químicos asociados a tres fuentes de emisión: Si, Ti, Mn, aportados de manera predominante por material proveniente de la corteza terrestre (mineral natural), ya sea arcilla, feldespatos,

micas, etc., y resuspensión de polvo. El S, Zn, Cu y V se atribuye su aportación por fuente móvil al presentar una combustión incompleta de combustibles de tipo gasolina, diesel. No se descarta que una cantidad de los elementos identificados sean producto de la actividad industrial que se encuentra alrededor (Cr); además de otras fuentes potenciales, tales como incendios forestales, donde el K, Cl y C esta asociado a este tipo de emisiones.

El sitio de M-I presento mayor concentración para los elementos relacionados con emisiones del suelo o de origen mineral (Fe, Si, Ca) y de quema de biomasa (K, Cl), se sospecha sea debido a que en su mayoría las vialidades carecen de pavimento y que es común la quema de leña para actividades domésticas. Aun cuando para las condiciones del muestreo en los sitios de Tj-V y Tj-VI se considero estado de alarma por la autoridad correspondiente.

En relación a presencia de Zn y Cu (relacionados con tráfico vehicular y actividad industrial) los sitios con mayor concentración son los ubicados en M-I, Tj-I y Tj-V.

Los resultados obtenidos en lo concerniente a su morfología aplicando MFA permite estimar que el material muestreado esta conformado partículas en un intervalo de tamaño que va de 30 a 75 nm, presentándose en forma de cúmulos o aglomerados. Asimismo, es posible observar dos tipos de aglomerados; aquellos que presentan una ligera compactación y que se aprecia porque se observa de manera clara las diferentes fronteras de nanopartículas en y que bajo condiciones climatológicas de alta temperatura, baja humedad, alta velocidad de viento, presentarán una tendencia a desintegración, liberando nanopartículas que al ser aspiradas por el ser humano y conforme a su composición microelemental, pueden llevar a cabo un efecto nocivo en la salud ya que será más factible su asimilación y conforme a su composición a presentar solubilidad e integración al sistema sanguíneo. Se puede hacer notar, el que la misma naturaleza del aglomerado, por su manera de compactación, la conformación

de microporos y composición química en donde predomina el Carbón y Oxígeno, pueden actuar de vehículo absorbedor y transportador de compuestos volátiles y semivolátiles, que dependiendo de su composición, traen efectos secundarios a quien lo aspira. El aglomerado con alto grado de cementación y/o adhesión, tiende a ser generado como producto de un efecto térmico, ya sea natural, durante el proceso geológico natural o mediante procesos antropogénicos, principalmente incendios provocados por quema de residuos. En ambos casos, la alta temperatura, genera aglomerados cementados por material que tiende a ser material arcillosos y/o metal de difícil desintegración y por lo general tiende a ser un material de más lenta disolución en el organismo asimilador por la misma naturaleza del aglomerado, lo perjudicial es aquellos que presentan un tamaño menor que tiende a depositarse en los órganos internos del asimilador.

VII. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

A corto plazo:

Llevar a cabo muestreo que comprenda periodos representativos de cada estación del año a fin de realizar una evaluación que permita estimar el origen de las partículas y sea una herramienta en la implementación de medidas de mejora de la calidad del aire en la región.

A largo plazo:

Llevar a cabo muestreo que integre zonas industriales, rurales y de uso de suelo especial (hospitales, plantas de tratamiento de aguas residuales, estaciones de transferencia de residuos sólidos urbanos, rellenos sanitarios, etc.) a fin de contar con información cualitativa y cuantitativa de material particulado en estos sitios.

Obtener información relativa a los tiempos de deposición de material particulado considerando entre otros aspectos, factores meteorológicos, con el objeto de contar con base de datos como un instrumento en la estimación y predicción de periodos de condición de estado de alarma emitidos por la autoridad correspondiente.

Contar con un sitio de muestreo cuya calidad y características definidas previamente, pueda considerarse como blanco. Así como contar con datos actuales sobre la composición del suelo en la región con el propósito de establecer factores de enriquecimiento específicos para esta zona.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Adachi, K., Tainosho, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environmental International* 30:1009-1017 (2004).
2. Airmetrics Innovative Air Sampling Equipment. Operation Manual. MiniVol Portable Air Sampler. 2001.
3. Alley, E. R. Manual de Control de la Calidad del Aire. McGraw-Hill Interamericana Editores S. A. de C. V. 2001.
4. Alastuey, A., Querol X., Castillo, S., Escudero, M., Ávila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P-M., Exposito, F., García., O., Díaz., J. P. Characterisation of TSP and PM2.5 at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Island, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39:4715-4728 (2005).
5. Alfarra, R. M., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagarantna, M. R., Jiménez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A., Li, S-M., Worsnop, D. R. Characterization of urban and rural organic particulate in Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers. *Atmospheric Environment* 38:5745-5758 (2004).
6. Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39:3127-3138 (2005).

7. Antuña, J. C. Pérez, I., Marín, D. Efecto de los aerosoles estratosféricos de la erupción de El Chichón sobre la temperatura en superficie para el Polígono Meteorológico de Camagüey. *Atmósfera* 7:241-247 (1994).
8. Beebe, Jr. T. P., Zhu, Y. J., Olson, N. Surface chemical characterization of 2.5 μ m particulates (PM_{2.5}) from air pollution in Salt Lake City using TOF-SIMS, XPS, and FTIR. *Environmental Science & Technology* 35:3113-3121 (2001).
9. Buckley, S. G., Lithgow, G. A., Robinson, A. L. Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy. *Atmospheric Environment* 38:3319-3328 (2004).
10. Carmo, F. M., Almeida, M. S., Reis, M. A., Oliveira, O. R. Monitoring trace elements by nuclear techniques in PM₁₀ and PM_{2.5}. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A*. 505:430-434 (2003).
11. Chaloulakou, A., Manalis, N., Grivas, G., Protonotarios, V., Moutsatsou, A., Samara, C. Toxic metal of particulate matter (PM₁₀), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere* 60: 557-566 (2005).
12. Chan, Ch. K., Yao X., Fang M., Ho K. F., Lee S. C. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 38:963-970 (2004).
13. Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G., Gustafsson, M. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement-tire interface. *Atmospheric Environment* 40:1314-1323 (2006).

14. Dämmgen, U., Erisman, J. W., Cape, J. N., Grünhage, L., Fowler, D. Practical Considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. *Environmental Pollution* 134: 535-548 (2005).
15. Davis, L., Masten, S. J. *Ingeniería y ciencias ambientales*. McGraw-Hill Interamericana Editores, S. A. de C. V. pp. 466-476, 2005.
16. Díaz, L. M. A. Aproximación al estudio de los efectos sobre la salud, originados por partículas ferromagnéticas emitidas por tres siderurgicas del norte de México. Facultad de Ingeniería Civil, División de Estudios de Postgrado de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis presentada en opción al grado de Maestro en Ciencias con especialidad en ingeniería en salud pública. Monterrey, N.L. 1987.
17. Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P., Ortner, H. M. The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis. *Atmospheric Environment* 38:6531-6545 (2004).
18. Ehrlich, C., Noll, G., Kalkoff, W.-D., Baumbach., G., Dreiseidler, A. PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}- Emissions from industrial plants-Results from measurement programmes in Germany. *Atmospheric Environment* 41:6236-6254 (2007).
19. Ewing, R. C., Utsonomiya, S., Jensen, K. A. Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere. *Environmental Science & Technology* 38: 2289-2297 (2004).
20. Estevan, B. M. *Evaluación del Impacto Ambiental*. Editorial MAPFRE, S.A. 1989.

21. Espert A. V., López J. P. A. *Dispersión de contaminantes en la atmósfera.* Alfaomega Grupo Editor, S. A. de C. V. pp 3-29, 2004.
22. Fang, G-Ch., Chang, Ch-N., Chu, Ch-Ch., Wu, Y-S., Fu, P. Pi-Ch., Yang, I-L., Chen, M-H. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment* 308: 157-166 (2003).
23. Fang, G-Ch., Wu, Y-Sh., Fu, P. P-Ch., Chang, Ch-N., Chen, M-H., Ho T-T., Huang, SH-H., Rau, J-Y. Metallic elements study of fine and coarse particulates using a versatile air pollutant system at traffic sampling site. *Atmospheric Research* 75: 1-14 (2005).
24. Fang, G-Ch., Wen, Chi-Ch. Characterization of size-differentiated particle composition of ionic species between Taichung Harbor (TH) and WuChi Traffic (WT) near Taiwan Strait during 2004-2005. *Atmospheric Environment* 41: 3853-3861 (2007).
25. Fiorentini, C., Calcabrini, A., Meschinini, S., Marra, M., Falzano, L., Colone, M., Berardis, B. D., Paoletti, L., Arancia, G. Fine environmental particulate engnders alterations in human lung epithelial A549 cells. *Environmental Resarch.* 95: 82-91 (2004).
26. Freitas, M. C., Almeida, M. S., Reis, M. A., Oliveira, R. O. Monitoring trace elements by nuclear techniques in PM₁₀ and PM_{2.5}. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 505: 430-434 (2003).
27. Glavas, S., Danalatos, D. Diurnal and seasonal variations of surface ozone in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *The Science of the Total Environment* 177:291-301 (1996).

28. Glavas, S., Danalatos, D. Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmospheric Environment* 33:3417-3425 (1999).
29. Guoshun, Z., Mo D., Xinxin L., Hairong T., Yahui Z. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmospheric Environment* 38: 3443-3452 (2004).
30. Harrison, R. M., Shi, J. P., Khan, A. A. Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere. *The Science of the Total Environment* 235: 51-64 (1999).
31. Holmén, B. A., Ayala, A. Ultrafine PM Emissions from Natural Gas, Oxidation-Catalyst Diesel, and Particle-Trap Diesel Heavy-Duty Transit Buses. *Environmental Science & Technology* 36: 5041-5050 (2002).
32. Hopke, P. K., Jeong, Ch-H., Lee, D-W., Kim, E. Measurement of real-time PM_{2.5} mass, sulfate, and carbonaceous aerosols at the multiple monitoring sites. *Atmospheric Environment* 38: 5247-5256 (2004).
33. Hopke, P. K., Li Z., Husain, L., Sumizah, Q., Dutkiewicz, V. A., Schwab, J. L., Drewnick, F., Demerjian, K. L. Sources of fine particle composition in New York city. *Atmospheric Environment* 38:6521-6529 (2004).
34. Hopke, P. K., Hwang, I. Estimation of source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} at a west coastal IMPROVE site. *Atmospheric Environment* 41: 506-518 (2007).

35. Instituto Municipal de Investigación y Planeación Urbana de Mexicali. Programa de Desarrollo Urbano de Centro de Población de Mexicali 2025. XVII Ayuntamiento de Mexicali.
36. Instituto Municipal de Planeación del XVII Ayuntamiento de Tijuana 2001-2004. Programa de Desarrollo Urbano del Centro de Población de Tijuana, B. C. 2002-2025. Periódico Oficial de fecha 13 de diciembre del 2002.
37. Jáuregui, O. E. Climatología de Difusión de la ciudad de Tijuana, B. C. Universidad Nacional Autónoma de México. Boletín del Instituto de Geografía 11. (1981).
38. Johnston, M. V., Wexler, M. V., Tolocka, M. P., Lake D. A. Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals. Atmospheric Environment 38:3263-3273 (2004).
39. Jonsson, P., Bennet, C., Eliasson, I., Lindgren, E. S. Suspended particulate matter and its relations to the urban climate in Dar es Salaam, Tanzania. Atmospheric Environment 38:4175-4181(2004).
40. Kannan, G. K., Gupta, M., Kapoor, J. Ch. Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber. Atmospheric Environment 38:6701-6710 (2004).
41. Kiely, G. Ingeniería Ambiental, Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. McGraw Hill Interamericana de España, S. A. U.1999.

42. Kim, Y. J., Ryu, S. Y., Kwon, B. G., Kim, H. H., Chun, K. J. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. *Atmospheric Research* 84:362-373 (2007).
43. Kleeman, M. J., Ying, Q. Source contributions to the regional distribution of secondary particulate matter in California. *Atmospheric Environment* 40: 736-752 (2006).
44. Kovács, V. K., Pósfai, M., Lábar J. L. Nanostructure of atmospheric soot particles. *Atmospheric Environment* 40: 5533-5542 (2006).
45. Kumar, N., Chu, A., Foster, A. An empirical relationship between $PM_{2.5}$ and aerosol optical depth in Delhi Metropolitan. *Atmospheric Environment* 41:4492-4503 (2007).
46. Lee, S., Liu, W., Wang, Y., Russell, A. G., Edgerton, E. S. Source apportionment of $PM_{2.5}$: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States. *Atmospheric Environment*. 42: 4126-4137 (2008).
47. Lin, J. J., Lee, L. Ch. Characterization of the concentration and distribution of urban submicron (PM_1) aerosol particles. *Atmospheric Environment* 38:469-475 (2004).
48. Lonati, G., Guigliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R. Grosso, M. Fine particulate ($PM_{2.5}$ - PM_1) at urban sites with different traffic exposure. *Atmospheric Environment*. 39:24221-2431 (2005).
49. Mazurek, M. A. Molecular identification of organic compounds in atmospheric complex mixtures and relationship to atmospheric chemistry and sources. *Environmental Health Perspectives* 110:995-1003 (2002).

50. Molina, M. J., Molina L. T. Air Quality in the México Megacity: An Integrated Assessment. Kluwer Academic Publishers. Norwell, MA, USA. 2002.
51. Monroy, F. M., Aragón, P. A., Torres, V. G., Luszczewski, K. A., Leyva, R. R. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosí, México. *Atmospheric Environment* 34: 4103-4112 (2000).
52. Moorthy, K. K., Pillai, P. S., Babu, S. S. A study of PM₁₀ and PM_{2.5} concentration at a tropical coastal station. *Atmospheric Research* 61:149-167 (2002).
53. Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F., Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution* 124: 457-469 (2003).
54. Namdeo, A., Bell, M. C. Characteristics and health implications of fine and coarse particulates at roadside, urban background and rural sites in UK. *Environmental International* 31: 565-573 (2005).
55. Paoletti, L., De Beradis, B., Diociaiuti, M. Physico-chemical characterization of the inhalable particulate matter (PM₁₀) in an urban area: an analysis of the seasonal trend. *The Science of the Total Environment* 292:265-275 (2002).
56. Raj, P. E., Devara, P. C. S., Pandithural, G., Maheskumar, R. S., Dani, K. K. Some atmospheric aerosol characteristics as determined from laser angular scattering measurements at a continental urban station. *Atmósfera* 39-52 (2003).

57. Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E., Ruiz, C. R. Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35:845-858 (2001).
58. Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C. R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R. M., Burngh, E., Brink, H. M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38:6547-6555 (2004).
59. Saarikoski, S., Sillanpää, M., Sofiev, M., Timonen, H., Saarnio, K., Teinilä, K., Karppinen, A., Kukkonen, J., Hillamo, R. Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: Experimental and modeling assessments. *Atmospheric Environment* 41: 3577-3589 (2007).
60. Sabin, L. D., Lim, J. H., Venezia, M. T., Winer, A. M., Schiff, K. C., Stolzenbach, K. D. Dry deposition and resuspension of particle-associated metals near a freeway in Los Angeles. *Atmospheric Environment* 40:7528-7538 (2006).
61. Samara, C., Voutsas, D. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* 59:1197-1206 (2005).
62. Sanz, M. J., Carratalá, A. C., Gimeno, C., Millán, M. M. Atmospheric nitrogen deposition on the east coast of Spain: relevance of dry deposition in semi-arid Mediterranean regions. *Environmental Pollution* 118: 259-272 (2002).
63. Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-024-2211-1993, Salud ambiental. Criterios para evaluar el límite permisible para la concentración de material particulado. Valor límite permisible para la concentración de

partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM₁₀ y partículas menores de 2.5 micrómetros PM_{2.5} de la calidad del aire ambiente. Criterios para evaluar la calidad del aire.

64. Shah, N., Chen, Y., Huggins, F. E., Huffman, G. P. Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 40: 651-663 (2006).
65. Shao, L., Shi, Z., Jones, T.P., Whittaker, A. G., Lu, S., Bérubé, K. A., He, Taoe., Richards, R. J. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. *Atmospheric Environment* 37:4097-4108 (2003).
66. Siskos, P. A., Thomaidis, N. S., Bakeas, E. B. Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM_{2.5} particles in the Athens atmosphere, Greece. *Chemosphere* 52:959-966 (2003).
67. Teixeira, E. C., Braga C. F., Meira, L., Wiegand, F., Yoneama, M. L., Dias, J. F. Elemental composition of PM₁₀ and PM 2.5 in urban environment in South Brazil. *Atmospheric Environment* 39:1801-1815 (2005).
68. Thorne, P. S., Muller-Anneling, L., Avol, E., Peters, J. M. Ambient Endotoxin Concentrations in PM₁₀ from Southern California. *Environmental Health Perspectives* 112: 583-588 (2004).
69. Tsai, Y. I., Kuo, S-CH. PM_{2.5} Aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan. *Atmospheric Environment* 39:4827-4839 (2005).

70. Teixeira, E. C., Migliavacca, D., Wiengand, F., Machado A. C. M., Sánchez, J. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hidrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39:1829-1844 (2005).
71. Umbría, A., M. Galán., M. J. Muñoz., R. Martín. Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmósfera*: 191-206 (2004).
72. Vecchi, R., Marcazzan, G., Valli, G., Ceriani, M., Antoniazzi, C. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM₁ and PM_{2.5} concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 38:4437-4446 (2004).
73. Viana, M., Querol, X., Götschi, T., Alastuey, A., Sunyer, J., Forsberg, B., Heinrich, J., Norbäck, D., Payo, F., Maldonado, J. A., Künzli, N. Source apportionment of ambient PM_{2.5} at five spanish centres of the European community respiratory health survey (ECRHSII). *Atmospheric Environment* 41: 1395-1406 (2007).
74. Vizcaya-Ruiz, D. A., Gutiérrez-Castillo, M. E., Uribe-Ramírez, M., Cebrián, M.E., Mugica-Alvarez, V., Sepúlveda, J., Rosas, I., Salinas, E., Garcia-Cuellar, C., Martínez, F., Alfaro-Moreno, E., Torres-Flores, V., Osornio-Vargas., Sioutas, C., Fine, P.M., Singh, M., Geller, M D., Kuhn, T., Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Schiestl, R.H., Reliene, R., Froines, J. Characterization and in vitro biological effects of concentrated particulate matter from Mexico City. *Atmospheric Environment* 40: S583-S-592 (2006).
75. Wang, H., Shooter, D. Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand. *Science of the Total Environment* 340:189-198 (2005).

76. Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., Wiedensohler, A. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* 36: 2215-2233 (2002).
77. Winer, A., Wu, J., Lurmann, F., Lu, R., Turco, R., Funk, T. Development of an individual exposure model for application to Southern California children's health study. *Atmospheric Environment* 39: 259-273 (2005).
78. World Health Organization, www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313. (2008).
79. Xie, R. K., Seip, H. M., Leinum, J. R., Winje, T., Xiao, J. S. Chemical characterization of individual particles (PM₁₀) from ambient air in Guiyang City, China. *Science of the Total Environment* 343: 261-272 (2005).
80. Yu, J. Z., Yang, H., Ho S. S. H., Xu, J., Wu, W-S., Wan Ch-H., Wang, X., Wang, L. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 39: 3735-3749 (2005).
81. Zhuang, G., Dan, M., Li, X., Tao, H., Zhuang, Y. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmospheric Environment* 38: 3443-3452 (2004).