

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



Evaluación y caracterización espacio-temporal de compuestos carbonilo en la cuenca atmosférica de Tijuana, Baja California.

Tesis

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta

Q.I Deisy Suguey Toledo Arangure

Directores de Tesis

Dr. José Ernesto Vélez López

Co-director de Tesis

Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura†

Tijuana, B.C

Enero 2017

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 198

Tijuana, B. C., a 17 de enero de 2017

C. Deisy Suguey Toledo Arangure
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

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

Es propuesto, por los CC. Dres. José Ernesto Vélez López y José Guillermo Rodríguez Ventura†

Quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente,
referido al tema: Evaluación y caracterización espacio-temporal de compuestos carbonilo en la cuenca atmosférica de Tijuana, Baja California.

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

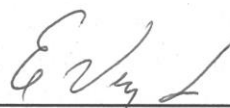
- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- MARCO TEÓRICO
- III.- EXPERIMENTAL
- IV.- DISCUSION DE RESULTADOS
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- ANEXOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA

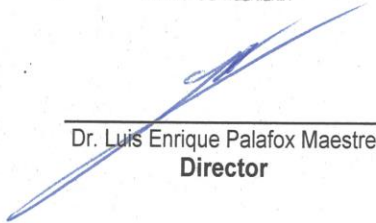


FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. José Luis González Vázquez
Secretario


Dr. José Ernesto Vélez López
Director de Tesis

Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura†
Co-Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a Dios y a la vida por brindarme esta oportunidad de realización profesional y personal, la cual me permitió trabajar al lado de grandes personas, no solo por su sabiduría y experiencia sino también por su gran corazón, quienes estuvieron a mi lado contribuyendo de alguna manera para el cumplimiento de esta meta, quiero agradecer a todas las personas que confiaron en mi para la realización de este proyecto.

Un agradecimiento muy especial al Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura, por confiar en mi la realización de este proyecto y permitirme formar parte de su equipo de investigación, gracias por su dedicación, tiempo y paciencia, por siempre alentarme a seguir adelante y cumplir mis objetivos, gracias por enseñarme que en la vida uno debe hacer lo que le apasiona con dedicación y entrega.

Otro agradecimiento especial es para mis padres Celia Arangure Ponce y Victorino Toledo Vargas, por confiar en mí, alentarme a cumplir este objetivo y su apoyo incondicional, así mismo a mi hermano Victor Mario Toledo Arangure por creer en mí y animarme en los días difíciles durante este proyecto.

Gracias a la Universidad Autónoma de Baja California por permitirme desarrollar este proyecto, gracias al Maestro Juan Ramón Castro por la oportunidad de formar parte de posgrado con el desarrollo de esta investigación.

Gracias al Dr. José Ernesto Vélez López por su apoyo y dirección durante la realización de esta investigación, gracias por el conocimiento transmitido y su confianza para la realización de este proyecto.

Gracias al Dr. Javier Emanuel Castillo Quiñones por su paciencia, dedicación y dirección para el desarrollo de este proyecto tanto en la parte experimental como documental, muchas gracias por continuar con el legado del Dr. Guillermo Rodriguez y no

abandonarnos en el camino, gracias porque me ayudo a aterrizar mis ideas y concluir este proceso.

Gracias al Dr. Fernando Salida por formar parte de mi comité de tesis y por las portaciones a este proyecto.

Quiero agradecer a la Dra. Lupita Montoya por brindarme su apoyo académico y hospitalario durante mi estancia en la Universidad de Boulder Colorado, gracias por la experiencia no solo académica si no personal, así mismo a Wayyatt Champion por su paciencia durante el entrenamiento brindado en análisis de CO-CE.

Gracias al Dr. Enrique Garcia Flores por la contribución en la parte estadística y siempre hacer más ameno el día o las clases con su actitud tan positiva.

Quiero agradecer a Alejandro Gómez por el entrenamiento para el uso del HPLC y apoyo con el análisis de algunas muestras.

Gracias a mis compañeros Rita Zurita, Carolina Dodier, Guillermo Dávalos, Paola Cervantes, Diana Rodriguez, Adriana Zúñiga y Zaira Ruezga por su compañerismo, apoyo y solidaridad.

Un agradecimiento a la Universidad Tecnológica de Tijuana (UTT), en especial al Maestro Luis Eduardo Vargas Gurrola y al Maestro Juan Manuel Sanchez por el apoyo brindado durante el estudio de maestría.

Gracias a mis alumnos Mariela Ruiz, Adolfo Ochoa, Jazmín Montoya, Fernando Ruiz, Alejandra y Melvis Vega por apoyarme con los muestreos en los diferentes sitios y no solo eso, si no el interés de este proyecto e involucrarse totalmente.

Gracias a todas las personas que contribuyeron de alguna manera en la realización de este proyecto, así como a mis familiares y amigos.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales contaminantes del aire (SEMARNAT, 2013).....	24
Figura 2. Distribución de estaciones y redes de monitoreo en diferentes poblaciones y zonas metropolitanas del país en el año 2012 (SEMARNAT, 2013).	25
Figura 3. Mapa de distribución de la Zona Metropolitana de Tijuana (SEMARNAT, 2013).	26
Figura 4. Distribución de la red de monitoreo Tijuana B.C (SEMARNAT, 2013).	27
Figura 5. Mecanismos de fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles (Manahan, 2007).	35
Figura 6. Oxidación de carbonilos (Manahan, 2007).	35
Figura 7. Concentraciones atmosféricas de especies involucradas en la formación de smog fotoquímico en función de la hora del día (Manahan, 2007).	36
Figura 8. Legislación ambiental en materia de aire (LGEEPA).	37
Figura 9. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo.	42
Figura 10. Universidad Tecnológica de Tijuana.	45
Figura 11. Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (Google, 2017).	45
Figura 12. Laboratorio de la Secretaría de Protección al Ambiente (Google, 2017).	46
Figura 13. Secundaria #44 Ignacio Ramírez (Google 2017).	47
Figura 14. Bomba de muestreo y cartucho con celulosa impregnada con 2-4 DNHP y Scruber (KI).	50
Figura 15. Muestreo, extracción y análisis de muestras.	51
Figura 16. Derivatización de compuestos carbonilo (EPA, 1999).	52
Figura 17. Cromatograma DNHP Mix (Sigma-Aldrich).	53
Figura 18. Procedimiento de identificación de derivados de carbonilo.	56
Figura 19. Procedimiento para identificación de derivados de carbonilo.	57
Figura 20. Niveles de concentración de compuesto carbonilo por muestra en S 1 periodo 2015-2016.	64
Figura 21. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo durante el periodo 2015-2016 sitio 1.	66
Figura 22. Comparación de niveles de compuestos carbonilo P- V vs O-I periodo 2015-2016.	67
Figura 23. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra en S2 periodo 2015-2016.	70
Figura 24. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo en S 2 periodo 2015-2016.	71
Figura 25. Niveles de concentración de compuestos carbonilo en S 2 P-V vs O-I periodo 2015-2016.	72
Figura 26. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra, en S3 durante el periodo 2015-2016.	75
Figura 27. Concentración promedio de compuestos carbonilo S3, durante el periodo 2015-2016.	76
Figura 28. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por periodo P- V vs O-I en S3 durante 2015-2016.	77
Figura 29. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra, S4 durante 2014-2015.	80
Figura 30. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo en S4 durante 2015-2016.	82
Figura 31. Comparación de niveles de concentración de compuestos carbonilo por periodo P-V vs O-I en S4 durante 2015-2016.	83
Figura 32. Concentración promedio de compuestos carbonilo por sitio durante el periodo 2015-2016.	87
Figura 33. Concentración promedio global de compuestos carbonilo periodo 2015-2016, (todos los sitios de muestreo).	88
Figura 34. Niveles de concentración promedio globales por sitio de compuestos carbonilo durante el periodo de muestreo.	89
Figura 35. Comparación de concentración promedio global de compuestos carbonilo por periodo P-V vs O-I durante 2015-2016.	90
Figura 36. Comparación de niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo durante los periodos P-V vs O-I durante 2015-2016.	91
Figura 37. Estadístico de prueba de A-D para Formaldehído en S1.	93
Figura 38. Estadístico de prueba de A-D para Formaldehído S2.	95
Figura 39. Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehído S3.	96
Figura 40. Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehído S4.	98
Figura 41. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehído S1.	103
Figura 43. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehído S3.	107
Figura 44. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehído S4.	108
Figura 45. Cromatograma de mezcla de compuestos carbonilo, para validación de método.	123

Figura 46. Cromatograma de mezcla de compuestos carbonilo, para validación de método.	124
Figura 47. Blanco de referencia S1.	125
Figura 48. Cromatograma resultados de compuestos carbonilo S1.	126
Figura 49. Blanco de referencia S2.	127
Figura 50. Cromatograma resultado carbonilo S2.	128
Figura 51. Interpretación de cromatograma de carbonilos S2.	129
Figura 52. Cromatograma resultados carbonilos S3.	130
Figura 53. Interpretación de cromatograma de carbonilos S3.	131
Figura 54. Cromatograma resultados carbonilos S4.	132
Figura 55. Interpretación de cromatograma de carbonilos S4.	133
Figura 56. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S1.	134
Figura 57. Estadístico de prueba de A-D para Acetona S1.	135
Figura 58. Estadístico de prueba de A-D para Propionaldehído S1.	135
Figura 59. Estadístico de prueba de A-D para Crotonaldehído S1.	136
Figura 60. Estadístico de prueba de A-D para Butiraldehído S1.	136
Figura 61. Estadístico de prueba de A-D para Benzaldehído S1.	137
Figura 62. Estadístico de prueba de A-D para Valeraldehído e Isovaleraldehído S1.	137
Figura 63. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehído S1.	138
Figura 64. Estadístico de prueba de A-D para Hexaldehído S1.	138
Figura 65. Estadístico de prueba de A-D para acroleína S2.	139
Figura 66. Estadístico de prueba de A-D para acetona S2.	140
Figura 67. Estadístico de prueba de A-D para Propionaldehído S2.	140
Figura 68. Estadístico de prueba de A-D para Crotonaldehído S2.	141
Figura 69. Estadístico de prueba de A-D para Butiraldehído S2.	141
Figura 70. Estadístico de prueba de A-D para Valeraldehído S2.	142
Figura 71. Estadístico de prueba de A-D para o,m,p-Tolualdehído S2.	142
Figura 72. Estadístico de prueba de A-D para Hexaldehído S2.	143
Figura 73. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S3.	144
Figura 74. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S3.	145
Figura 75. Estadístico de prueba de A-D, para Propionaldehído S3.	145
Figura 76. Estadístico de prueba de A-D, para Crotonaldehído S3.	146
Figura 77. Estadístico de prueba de A-D, para Butiraldehído S3.	146
Figura 78. Estadístico de prueba de A-D, para Benzaldehído S3.	147
Figura 79. Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehído, Isovaleraldehído S3.	147
Figura 80. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehído S3.	148
Figura 81. Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehído S3.	148
Figura 82. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S4.	149
Figura 83. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S4.	149
Figura 84. Estadístico de prueba de A-D, para Propionaldehído S4.	150
Figura 85. Estadístico de prueba de A-D, para Crotonaldehído S4.	150
Figura 86. Estadístico de prueba de A-D, para Butiraldehído S4.	151
Figura 87. Estadístico de prueba de A-D, para Benzaldehído S4.	151
Figura 88. Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehído, Isovaleraldehído S4.	152
Figura 89. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehído S4.	152
Figura 90. Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehído S4.	153
Figura 91. Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehído-Acetaldehído S1.	154
Figura 92. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S1.	155
Figura 93. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S1.	155
Figura 94. Estadístico de prueba de A-D, para Crotonaldehído S1.	156
Figura 95. Estadístico de prueba de A-D, para Propionaldehído S1.	156
Figura 96. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S1.	157
Figura 97. Estadístico de prueba de A-D, para Butiraldehído S1.	157
Figura 98. Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehído S1.	158
Figura 99. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehído S1.	158
Figura 100. Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehído S1.	159
Figura 101. Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehído S2.	160

Figura 102 Estadístico de prueba de A-D, para Acroleina S2	161
Figura 103 Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S2.....	161
Figura 104. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S2.....	162
Figura 105. Estadístico de prueba de A-D, para Crotoaldehído S2.	162
Figura 106. Estadístico de prueba de A-D, para Butaraldehído S2.	163
Figura 107. Estadístico de prueba de A-D, para Crotoaldehído S2.	163
Figura 108 Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehído S2.	164
Figura 109 Estadístico de prueba de A-D, para Tolualdehído S2.....	164
Figura 110 Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehído S2.	165
Figura 111	166
Figura 112	166
Figura 113	167
Figura 114	167
Figura 115	168
Figura 116	168
Figura 117	169
Figura 118	169
Figura 119	170
Figura 120	170
Figura 121	171
Figura 122	171
Figura 123	172
Figura 124	172
Figura 125	173
Figura 126	173
Figura 127	174
Figura 128	174
Figura 129	175
Figura 130	175
Figura 131. Estadístico de prueba de R-J Acroleina S1	176
Figura 132. Estadístico de prueba de R-J para Acetona S1.	177
Figura 133. Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehído S1.	177
Figura 134. Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehído S1.....	178
Figura 135. Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehído S1.....	178
Figura 136. Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehído S1.	179
Figura 137. Estadístico de prueba de R-J para Isovaleraldehído S1.....	179
Figura 138. Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehído S1.....	180
Figura 139. Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehído S1.	180
Figura 140. Estadístico de prueba de R-J para Acroleina S2.....	181
Figura 141. Estadístico de prueba de R-J para Acetona S2.	182
Figura 142. Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehído S2.	182
Figura 143. Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehído S2.....	183
Figura 144. Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehído S2.....	183
Figura 145. Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehído S2.	184
Figura 146. Estadístico de prueba de R-J para Isovaleraldehído S2.....	184
Figura 147. Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehído S2.....	185
Figura 148. Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehído S2.	185
Figura 149. Estadístico de prueba de R-J para Acroleina S3.....	186
Figura 150. Estadístico de prueba de R-J para Acetona S3.	187
Figura 151. Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehído S3.	187
Figura 152. Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehído S3.....	188
Figura 153. Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehído S3.....	188
Figura 154. Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehído S3.	189
Figura 155. Estadístico de prueba de R-J para Valeraldehído S3.....	189
Figura 156. Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehído S3.....	190
Figura 157. Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehído S3.	191

Figura 158	Estadístico de prueba de R-J para Acreoleína S4.	191
Figura 159	Estadístico de prueba de R-J para Acetona S4.	192
Figura 160	Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehído S4.	192
Figura 161	Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehído S4.	193
Figura 162	Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehído S4.	193
Figura 163	Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehído S4.	194
Figura 164	Estadístico de prueba de R-J para Valeraldehído S4.	194
Figura 165	Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehído S4.	195
Figura 166	Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehído S4.	195
Figura 167		196
Figura 168		197
Figura 169		197
Figura 170		198
Figura 171		198
Figura 172		199
Figura 173		199
Figura 174		200
Figura 175		200
Figura 176		201
Figura 177		202
Figura 178		202
Figura 179		203
Figura 180		203
Figura 181		204
Figura 182		204
Figura 183		205
Figura 184		205
Figura 185		206
Figura 186		206
Figura 187		207
Figura 188		208
Figura 189		208
Figura 190		209
Figura 191		209
Figura 192		210
Figura 193		210
Figura 194		211
Figura 195		211
Figura 196		212
Figura 197		212
Figura 198		213
Figura 199		213
Figura 200		214
Figura 201		214
Figura 202		215
Figura 203		215
Figura 204		216
Figura 205		216
Figura 206		217

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Niveles de compuesto carbonilo en diversos estudios	30
Tabla II. Características de los sitios de muestreo.	43
Tabla III. Distribucion de muestras por sitio periodo Marzo 2015-Febrero 2016.	49
Tabla IV. Composicion de las fases móviles.....	54
Tabla V. Gradientes de Elución Metodo TO-11A.	54
Tabla VI. Modificación de los Gradientes de Elución.	55
Tabla VII. Modificación de composición de la fase móvil.	55
Tabla VIII. Cálculos de concentraciones	58
Tabla IX. Limite de detección y coeficiente de linealidad.	61
Tabla X. Resultados de concentración de compuestos carbonilo en S1 periodo 2015-2016.	63
Tabla XI. Concentración promedio de Compuestos Carbonilo S1, durante el periodo de muestreo.....	65
Tabla XII. Niveles de concentración (μ/m^3) promedio de compuestos carbonilo durante el periodo P-Ve vs O- I en S1.	66
Tabla XIII. Resultados de concentración de compuestos carbonilo por muestra en S 2 periodo 2015-2016.	69
Tabla XIV. Resultados de concentración promedio de Compuestos Carbonilo en S2, durante el periodo 2015-2016.....	71
Tabla XV. Comparación de concentración de compuestos carbonilo durante el periodo estacional P-V vs O-I 2015-2016 S2.	72
Tabla XVI. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra S3 periodo 2015-2016.....	74
Tabla XVII. Resultados de concentración promedio de compuestos carbonilo S3 periodo 2015-2016.	76
Tabla XVIII. Comparación de niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo por periodo P-V vs O-I 2015-2016.....	77
Tabla XIX. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo S4 periodo 2015-2016.	82
Tabla XX. Comparación de niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo P-V vs O-I en S4 durante 205-2016.....	83
Tabla XXI. Valores estadísticos de compuestos carbonilo por sitio durante el periodo 2015-2016.	85
Tabla XXII. Niveles de concentración promedio global de compuestos carbonilo durante 2015-2016.	88
Tabla XXIII. Niveles de concentración promedio global de compuestos carbonilo durante el periodo de muestreo por sitio.	89
Tabla XXIV. Comparación de concentración promedio global de compuestos carbonilo por estación PV-O-I periodo 2015-2016.	90
Tabla XXV. Comparación de niveles de concentración promedio y global de compuestos carbonilo en el periodo P-V vs O-I durante 2015-2016.	91
Tabla XXVI. Estadístico de Prueba Anseron- Darling S1	92
Tabla XXVII. Estadístico de prueba Anderson-Darling S2.	93
Tabla XXVIII. Estadístico de Prueba Anderson-Darling S3.	95
Tabla XXIX. Estadístico de prueba Anderson-darling S 4.....	97
Tabla XXX. Estadístico de Prueba Anderson- Darling normalizando datos S1.....	99
Tabla XXXI. Estadístico de Prueba Anderson- Darling normalizando datos S2 CECyTE.....	100
Tabla XXXII. Estadístico de Prueba Anderson- Darling aplicando normalizando datos S3	101
Tabla XXXIII. Estadístico de Prueba Anderson- Darling normalizando datos S4.	102
Tabla XXXIV. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner S1.	103
Tabla XXXV. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner S2.....	105
Tabla XXXVI. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner S3.	106
Tabla XXXVII. Estadístico de prueba R-J para S4.....	108
Tabla XXXVIII. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner (R-J) normalizando datos S1.....	110
Tabla XXXIX. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner normalizando datos S2.....	111
Tabla XL. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner normalizando datos S3.	112
Tabla XLI. Estadístico de Prueba Rayan-Joiner normalizando datos S4	112

ÍNDICE

RESUMEN.....	- 14 -
I. INTRODUCCIÓN.....	16
II. MARCO TEÓRICO.....	20
II.1 Atmósfera.....	20
II.1.1 Contaminación del aire.....	20
II.1.2 Contaminantes Atmosféricos y fuentes de emisión.....	20
II.2 Calidad del aire.....	24
II.2.1 Monitoreo de la calidad de Aire en la Zona Metropolitana de Tijuana.....	26
II.2.2 Red de Monitoreo Atmosférico de Baja California.....	27
II.3 Efectos de los contaminantes en la salud.....	28
II.4 Compuestos carbonilo.....	29
II.4.1 Compuestos Carbonilo en Aire.....	31
II.4.2 Aldehídos y Cetonas.....	31
II.4.3 Efectos en la salud humana.....	32
II.4.4 Fuentes emisoras de compuestos carbonilo y/o precursores.....	34
II.5 Legislación ambiental nacional en materia de aire.....	37
III. EXPERIMENTAL.....	42
III.1 Sitio de estudio.....	42
III.2 Clima.....	44
III.2.1 Universidad Tecnológica de Tijuana (S1).....	44
III.2.2 Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (S2).	45
III.2.3 Laboratorio de la Secretaria de Protección al Ambiente (S3).	46
III.2.4 Secundaria #44 Ignacio Ramírez (S4).....	47
III.3 Materiales y Equipos.....	48
III.3.1 Equipos.....	48
III.3.2 Materiales.....	48
III.3.3 Reactivos.....	48
III.4 Metodología.....	49
III.4.1 Muestreo.....	49
III.4.2 Tratamiento de la muestra.....	51
III.4.3 Análisis.....	51
III.4.4 Meteorología.....	59
III.4.5 Tratamiento de resultados.....	59

IV.	RESULTADOS.....	61
IV.1	Validación del Método.....	61
IV.2	Concentración de compuestos carbonilo por sitio.....	62
IV.2.1	Universidad Tecnológica de Tijuana (S1)	62
IV.2.2	Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (S2).	68
IV.2.3	Laboratorio de la Secretaría de Protección al Ambiente (S3).	73
IV.2.4	La Mesa, secundaria #44 Ignacio Ramírez (S4).	78
IV.3	Nivles de concentración promedio global por sitio de compuestos carbonilo durante 2015-2016 .	84
IV.4	Tratamiento estadístico de datos	92
IV.4.1	Pruebas estadísticas de Anderson-Darling A-D (correlacion de resultados).	92
IV.4.2	Pruebas de normalidad de Anderson-Darling A-D normalizando los datos.	99
IV.4.3	Pruebas estadísticas de Rayan-Joiner R-J (Correlacion de resultados).	102
IV.4.4	Pruebas de normalidad de Ryan-Joiner aplicando logaritmo natural.	110
V.	DISCUSION DE RESULTADOS	115
V.1	Validacion del Metodo.....	115
V.2	Universidad Tecnológica de Tijuana S1	115
V.3	Centro de Estudios Científicos y Tecnologios del Estado de Baja california (S2).	116
V.4	Laboratorio de la Secretaria de Proteccion al Ambiente (S3).	116
V.5	Secundaria #44 Ignacio Ramirez (S4).	117
V.6	Resultados globales periodo marzo 2015-febrero 2016.	118
V.7	Estadisticos de prueba A-D, R-J, Kruskal-Wallis y comparaciones pareadas de Mann-Whitney.	119
V.8	CONCLUSIONES	120
VI.	Referencias bibliográficas	121
VII.	ANEXOS.....	123
VII.1	Anexo I Cromatogramas	123
VII.1.1	Cromatograma para validar método	123
VII.1.2	Cromatograma resultados.....	125
VII.2	Anexo II Graficos de Probabilidad	134
VII.2.1	Gráficos de Probabilidad de Anderson- Darling para prueba de normalidad por sitio.	134
VII.2.2	Anexo III Graficos de Probabilidad de Anderson- Darling para prueba de normalidad por sitio, normalizando los datos.	154
VII.2.3	ANEXO IV Graficos de Probabilidad de Ryan-Joiner	176
VII.2.4	ANEXO V Graficos de Probabilidad de Ryan-Joiner para prueba de normalizando datos .	196

RESUMEN

En la presente investigación se realizaron muestreos para caracterizar y cuantificar compuestos carbonilo en aire ambiente en la ciudad de Tijuana, B.C, México. Para ello se seleccionaron 4 sitios de muestreo con características diferentes, una zona industrial, dos residenciales y uno comercial. Se colectaron un total de 50 muestras en un periodo de un año, dividido por estación Primavera-Verano (P-V) y Otoño-Invierno (O-I), el procedimiento de muestreo y análisis se realizó mediante el método TO11-A EPA.

Los resultados confirmaron la presencia de estos compuestos en el aire ambiente de la ciudad, encontrándose los mayores niveles en el periodo O-I con un promedio global de $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respecto P-V con un promedio global de $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Así mismo los resultados revelan que los sitios probablemente son impactados por diferentes fuentes, ya que los compuestos que registraron la mayor concentración en cada sitio fueron diferentes, por ejemplo, Butiraldehído presentó los mayores niveles en la Universidad Tecnológica de Tijuana (S1) con $2.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Formaldehído presentó los mayores niveles en el Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (S2) con $1.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, al igual que en el Laboratorio de la Secretaria de Protección al Ambiente (S3) con $2.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y por ultimo para la Secundaria #44 Ignacio Ramírez (S4) el compuesto que presentó los mayores niveles fue Acroleína con $3.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

El compuesto Formaldehído estuvo presente en todos los sitios durante todo el periodo de muestreo con una concentración promedio de $1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, rebasando el límite máximo permisible de exposición en medio ambiente laboral de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un periodo de 15 minutos, esto de acuerdo al Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH). Este contaminante es el de mayor impacto a la salud ya que es considerado cancerígeno para humanos por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés).

I.O INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

A lo largo del tiempo han existido diferentes indicadores que señalan la problemática ambiental en la que se encuentra el planeta. Considerando los aspectos medioambientales la ciudad de Tijuana es una de las más afectadas por la contaminación atmosférica, esto se debe a la zona industrial y comercial de la región, según los registros que muestra la Secretaría de Protección al Ambiente (SPA) del Estado de Baja California específicamente en los municipios de Tijuana, Rosarito y Mexicali se encuentran en punto rojo de contaminación (SPA, 2011).

En Tijuana, Baja California, existe el programa de vigilancia de la calidad de aire para los contaminantes criterio con cuatro estaciones de monitoreo para la cuenca atmosférica Tijuana –Rosarito (SPA, 2011), se publican los reportes de las concentraciones de material particulado menor a 10 y 2.5 μm de diámetro aerodinámico (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$), Ozono (O_3), Óxidos Nitrosos (NO_x), Óxido de Azufre (SO_x).

Sin embargo a la fecha los contaminantes considerados no criterio no son monitoreados, la importancia del análisis de estos contaminantes es que de igual manera impactan tanto a la salud como al medio ambiente, algunos de ellos son emitidos de manera directa y otros son producto de la descomposición y/o reacciones químicas de los contaminantes criterio. Ejemplos de ellos son: Material Particulado menor a 0.1 μm de diámetro aerodinámico ($\text{PM}_{0.1}$), Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HAP's), Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Oxidantes (O-HAP;s), Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Nitrogenados (N-HAPs), Nitratos de Peroxiacilo (PAN), Carbono Orgánico (CO), Carbono Elemental (CE) y compuestos carbonilos entre otros (Puente y Ramaroson, 2006).

Los compuestos carbonilos se forman a través de la atmósfera por la oxidación de hidrocarburos, especialmente durante el smog fotoquímico (Baez et al., 2007). Sin embargo, debido a la complejidad de su comportamiento, es difícil cuantificar sus fuentes.

Así mismo este tipo de compuestos se encuentran de manera natural en la atmósfera, aunque existen diferentes fuentes de emisión ya sean naturales o antropogénicas, directas o indirectas (Carlier et al., 1986).

Estudios en diferentes lugares tanto de la república como de otros países registran niveles de compuestos carbonilo (Tabla I). A la fecha existen pocos estudios de cuantificación y caracterización de compuestos carbonilo en la región (Guerrero et al., 2010), pero ningún estudio en donde se evalúe el comportamiento espacio-temporal de dichos compuestos, por lo que este proyecto de investigación permitirá conocer la variación que presentan estos compuestos en la cuenca atmosférica de Tijuana, Baja California.

Es de suma importancia la evaluación y caracterización de compuestos carbonilo en la cuenca atmosférica de la ciudad de Tijuana, Baja California, para identificar las zonas y épocas del año más afectadas por las altas concentraciones de dichos contaminantes esto para identificar las fuentes potenciales de emisión.

El resultado de esta investigación proporcionaran información sobre la calidad actual del aire, siendo una herramienta fundamental para quienes toman decisiones en materia ambiental, y sea un argumento para proponer medidas de control de emisión de compuestos carbonilo, CE y CO y precursores de estos.

Se ha comprobado que el formaldehído es el carbonilo más abundante en atmósferas contaminadas y sus efectos en la salud se manifiestan en la irritación de ojos y del tracto respiratorio, además de dolor de cabeza (Campos et al., 1995). De acuerdo a la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer esta lo clasificó como cancerígeno para humanos (IARC, 2006), sin embargo, no se han establecido concentraciones límites permisibles en el aire para este grupo de contaminantes en el país.

De acuerdo al Informe de Emisiones a la Atmósfera en el año 2010, en la región Tijuana-Playas de Rosarito, se estima que las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) fueron de 27,629.7 toneladas/año, la cantidad de partículas PM₁₀ y PM_{2.5}

son de 33,802.8 y 76,873.7 toneladas/año, respectivamente. Estos datos nos dan una idea de las concentraciones de compuestos carbonilo en la región (Cal-Mex, 2010).

Con base a la problemática anterior, se plantea como hipótesis que los niveles de compuestos carbonilo presentan una variación espacial y temporal, asociada a emisiones directas o fotooxidación de compuestos orgánicos.

Para corroborar esta hipótesis, se plantea como objetivo general que los niveles de compuestos carbonilo presentan una variación espacial y temporal, asociada a emisión directa o fotooxidación de compuestos orgánicos, y para sustentarlo se plantean los siguientes objetivos específicos:

- I. Realizar la estandarización del método TO-11A (Determinación de compuestos carbonilo en aire ambiente, utilizando un cartucho absorbente seguido de análisis por cromatografía líquida de alta resolución).
- II. Caracterizar en tiempo y espacio compuestos carbonilo, en cuatro diferentes sitios de la ciudad.
- III. Realizar el comparativo espacial y temporal de compuestos carbonilo.

II. MARCO TEÓRICO

II. MARCO TEÓRICO

II.1 Atmósfera

La atmósfera consiste en una capa delgada de gases mezclados que cubren la superficie de la tierra. Excluyendo el agua, el aire atmosférico está constituido por 78.1% (en volumen) de nitrógeno, 0.9% de argón, 0.03% de dióxido de carbono y 20.97 % oxígeno.

Dependiendo de la temperatura, la atmósfera se divide en varias capas. De estas las más importantes son la troposfera, que se extiende en altitud desde la superficie de la Tierra hasta aproximadamente 11 km y la estratósfera desde esos 11 km hasta aproximadamente 50 km (Manahan, 2007).

II.1.1 Contaminación del aire

La contaminación atmosférica es un problema antiguo y extendido. El alcance de la contaminación atmosférica varía enormemente. Puede ocurrir en una escala muy pequeña en forma de contaminación del aire en interiores. La contaminación atmosférica puede ser local, regional y global.

II.1.2 Contaminantes Atmosféricos y fuentes de emisión

Los contaminantes atmosféricos que causan el deterioro de la atmósfera consisten en una gran variedad de gases, vapores y partículas. Algunos de los contaminantes más comunes del aire consisten en gases inorgánicos, especialmente óxidos de nitrógeno, azufre y carbono. Vapores orgánicos de varios tipos, constituyen una clase importante de contaminantes atmosféricos son los responsables del smog fotoquímico. Las partículas atmosféricas emitidas directamente a la atmósfera o formadas por procesos químicos atmosféricos causan importantes problemas de contaminación.

II.1.2.1 Contaminantes Primarios

Los contaminantes primarios son aquellos que se emiten de manera directa (fuente primaria) como el monóxido de carbono (CO), dióxidos de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos, material particulado entre otros.

II.1.2.1.1 Impacto en el medio ambiente y posibles fuentes de emisión.

A continuación se explica los efectos y posibles fuentes de contaminantes primarios los cuales son emitidos por fuentes primarias, estas pueden ser naturales y/o antropogénicas.

Los óxidos de azufre (SO_x), son contaminantes que se forman cuando hace combustión cualquier sustancia que contenga azufre. Por ejemplo, cuando se quema carbón y/o petróleo se genera dióxido de azufre (SO₂) como contaminante primario. El trióxido de azufre (SO₃) se forma como contaminante secundario, un factor que afecta el equilibrio ecológico es la oxidación catalítica de los óxidos de azufre con las gotas de lluvia produce ácido sulfúrico (H₂SO₄), lo que provoca la lluvia ácida, provocando diferentes impactos como daños al ambiente, sus especies y construcciones.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son compuestos formados por nitrógeno y oxígeno. El óxido nítrico (NO) es un contaminante primario que se emite por la quema de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural. Cuando éste se oxida, da lugar también al dióxido de nitrógeno (NO₂) que predomina en la atmósfera a comparación del primero. Estos pueden generar ácido nítrico (HNO₃).

Los NO_x forman smog fotoquímico, e influyen en las reacciones de destrucción del ozono, tanto de la tropósfera como de la estratósfera. Por otro lado, el óxido nitroso (N₂O) influye también en la destrucción de la capa de ozono, y es uno de los gases de efecto invernadero.

Los óxidos de carbono se dividen en monóxido y dióxido de carbono, ambos siendo contaminantes primarios. El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro, e incoloro, este es uno de los contaminantes más abundante en la atmósfera, y aunque se encuentra de manera natural, también existe emisión antropogénica a través de la combustión incompleta de materia orgánica como carbón y/o también gasolina.

El dióxido de carbono (CO₂) se da por la oxidación del monóxido de carbono (CO), este es otro gas incoloro e inodoro presente en la atmosfera de forma natural. Aunque no es tóxico e incluso es importante para el ciclo del carbono, si se encuentra en exceso en la atmosfera puede producir también efecto invernadero, las fuentes principales de CO₂ son la quema de combustibles fósiles y la deforestación sin control.

Los COV's son compuestos conformados por carbono enlazado a átomos ya sean de hidrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, nitrógeno, silicio o algún elemento del grupo de los halógenos. Se producen por el uso del petróleo y combustibles fósiles y son precursores de ozono y smog fotoquímico. El metano (CH₄) es uno de ellos, presente en la naturaleza, este es un gas de efecto invernadero.

Los metales pesados se pueden encontrar como partículas en la atmósfera, por combustión de carbón y otros combustibles. El más importante es el plomo (Pb), el cual no se degrada ni química ni biológicamente y es dañino para la salud de los seres vivos, además de que es un contaminante que se puede acumular en el tejido óseo de los seres vivos, ocasionándoles también problemas a corto, mediano y largo plazo.

II.1.2.2 Contaminantes Secundarios

II.1.2.2.1 Impacto al medio ambiente y posibles fuentes de emisión.

Los contaminantes secundarios son los que se forman por medio de procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o incluso sobre especies no contaminantes en la atmosfera. Generalmente, este tipo de contaminantes son producidos por la tendencia natural de la atmosfera a oxidar los gases trazas en ella.

Algunos compuestos secundarios son el O_3 , PAN, sulfatos (SO_4), Nitratos (NO_3), compuestos carbonilo ($-C=O$) entre otros.

El O_3 es otro agente contaminante, aunque está presente en la estratósfera formando la capa de ozono, que es necesaria para proteger al Planeta Tierra, cuando éste está en la tropósfera es tóxico en concentraciones muy grandes. Se forma por la luz del sol y los precursores del ozono como los NO_x , a partir de la industria o de los automóviles.

II.1.2.3 Contaminantes criterio

Los contaminantes criterio son los que afectan principalmente a la salud humana y a los ecosistemas, denominados así porque fueron objeto de evaluaciones publicadas en documentos de calidad del aire por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés). Estos contaminantes son: SO_2 , NO_2 , CO, O_3 , PM_{10} y $PM_{2.5}$ (SEMARNAT, 2013). Algunos de estos son emitidos por fuentes primarias y otros son contaminantes secundarios producto de las reacciones fotoquímicas de los contaminantes primarios.

Como ya se mencionó existen otros compuestos que ocasionan efectos negativos ambientales globales como la destrucción de la capa de ozono, el efecto invernadero y el cambio climático, en la Figura 1 se puede apreciar a manera de resumen los diferentes tipos de contaminantes y el efecto negativo hacia el ambiente.

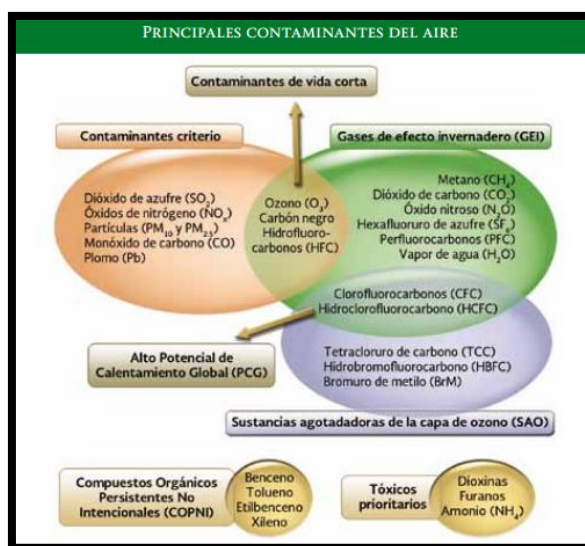


Figura 1. Principales contaminantes del aire (SEMARNAT, 2013).

II.2 Calidad del aire

Con base en la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) capítulo cuarto, artículo 110, la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país, sin embargo de acuerdo a estudios de diversas organizaciones, tal como el Instituto de Aire Limpio (Clean Air Intitute) de la Organización Mundial de la Salud (OMS), México es el segundo país con mayor número de muertes por contaminación atmosférica de toda América Latina, en el país se registran 15 mil decesos por año atribuibles a la contaminación del aire ambiental, siendo únicamente superada por Brasil, que acumula 23 mil muertes. Argentina ocupa el tercer lugar con algo más de 10 mil decesos relacionados con la contaminación del aire (OMS, 2013).

La contaminación del aire tiene efectos negativos tanto para la salud humana como para el medio ambiente, con el objetivo de conocer los niveles de concentración y dinámica de los contaminantes atmosféricos que permitan una mejor planeación y gestión de la calidad del aire, se han establecido en distintas zonas metropolitanas y poblaciones del país estaciones y redes de monitoreo atmosférico, estas redes de monitoreo analizan los contaminantes criterio (SEMARNAT, 2013).

En el año 2012, 84 zonas metropolitanas y poblaciones del país contaban con equipos para la medición de contaminantes atmosféricos (Figura 2), entre ellas la zona metropolitana de Tijuana (ZMT).

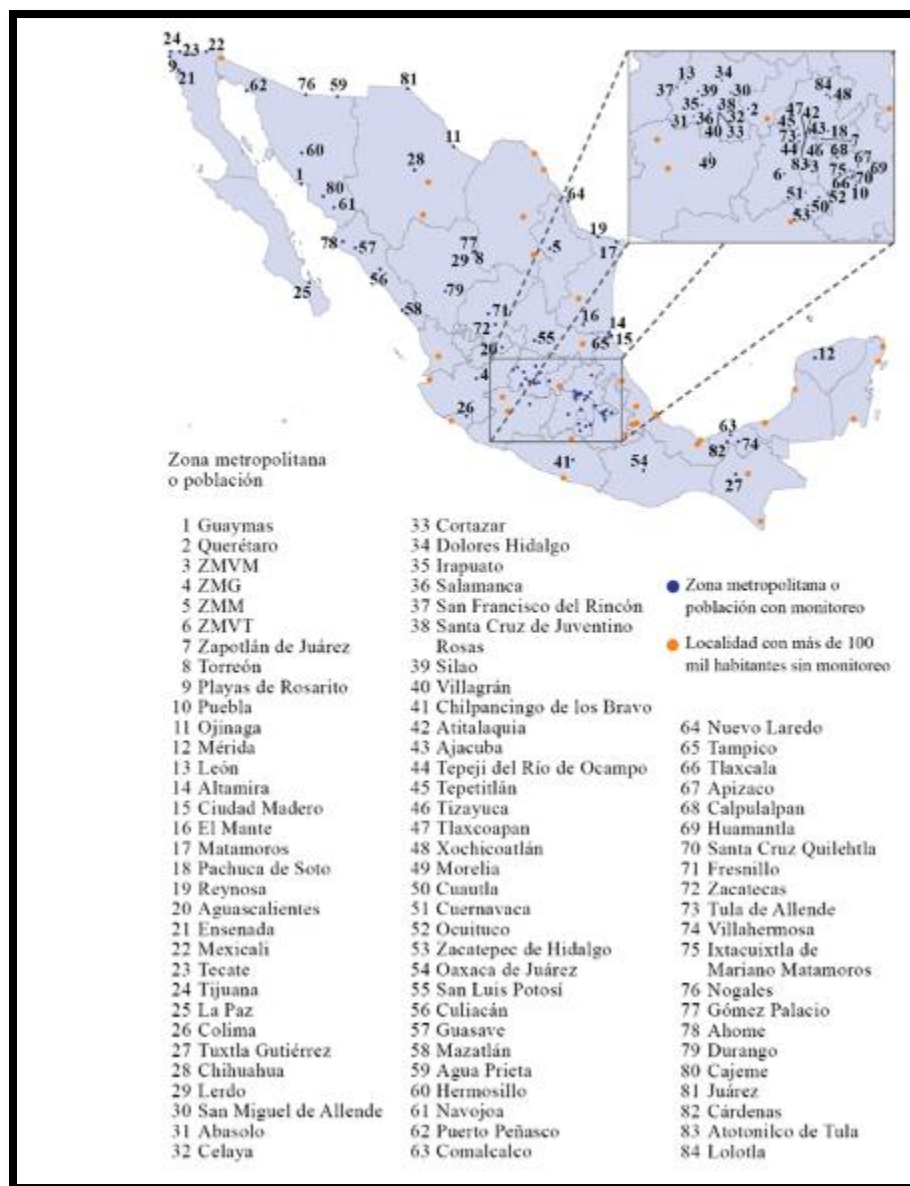


Figura 2. Distribución de estaciones y redes de monitoreo en diferentes poblaciones y zonas metropolitanas del país en el año 2012 (SEMARNAT, 2013).

II.2.1 Monitoreo de la calidad de Aire en la Zona Metropolitana de Tijuana

Conocer la calidad del aire en la ZMT es útil para la toma de decisiones, porque permite llevar a cabo acciones preventivas y correctivas para proteger la salud de la población, en especial a los grupos más susceptibles como niños, adultos mayores y personas con enfermedades respiratorias, así mismo para controlar los riesgos por contaminación atmosférica al medio ambiente. La calidad del aire en una región se determina a partir de “contaminantes criterio”, sin embargo es necesario conocer los diferentes agentes tóxicos presentes en la atmósfera.

La ZMT está conformada por los municipios de Tecate, Tijuana y Playas de Rosarito. Se ubica como la sexta zona metropolitana del país, con una superficie de 4,422 km² (Figura 3).

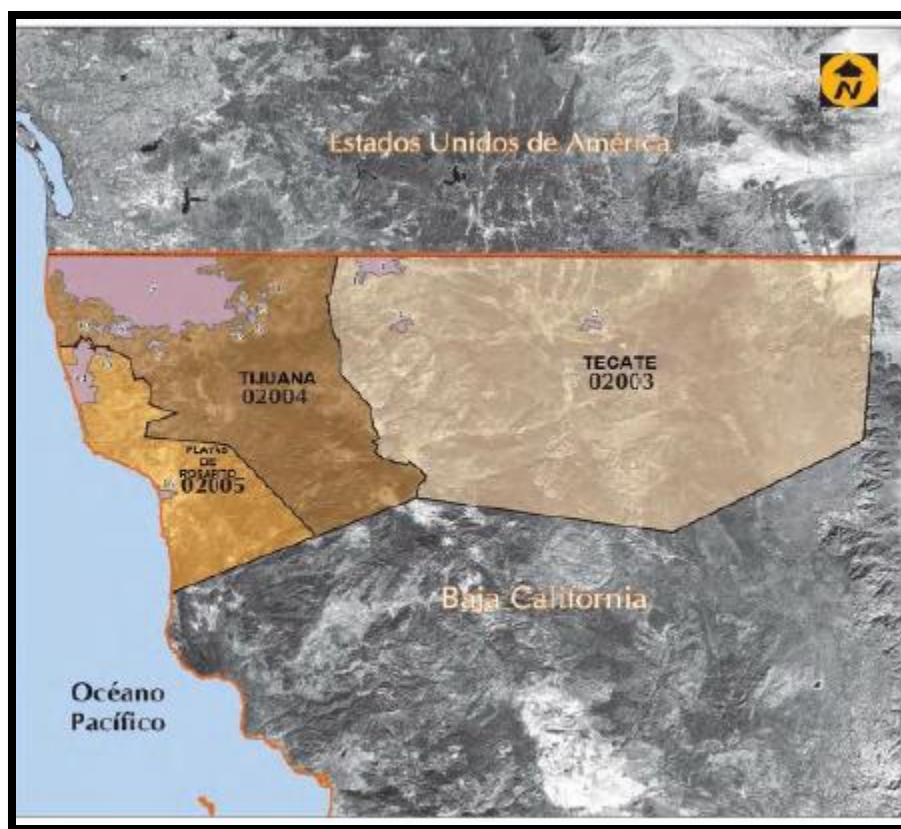


Figura 3. Mapa de distribución de la Zona Metropolitana de Tijuana (SEMARNAT, 2013).

II.2.1.1 Red de Monitoreo en Tijuana Baja California, México

La red de monitoreo atmosférico (Figura 4) de Tijuana está conformada por seis estaciones de las cuales cuatro son mixtas (automáticas y manuales) y registran los contaminantes criterio y algunos parámetros meteorológicos como temperatura (T), dirección del viento (DV) y velocidad del viento (VV), además de muestrearse manualmente las PM_{10} . En las dos estaciones restantes únicamente se muestrean las PM_{10} . En la Figura 4 se muestran las estaciones que conforman la red: Instituto Tecnológico de Tijuana (ITT), Rosarito, La Mesa, Playas, Centro de Salud y Colegio de la Frontera (COLEF). Esta red de monitoreo es operada y financiada actualmente por la Secretaría de Protección al Ambiente (SPA).

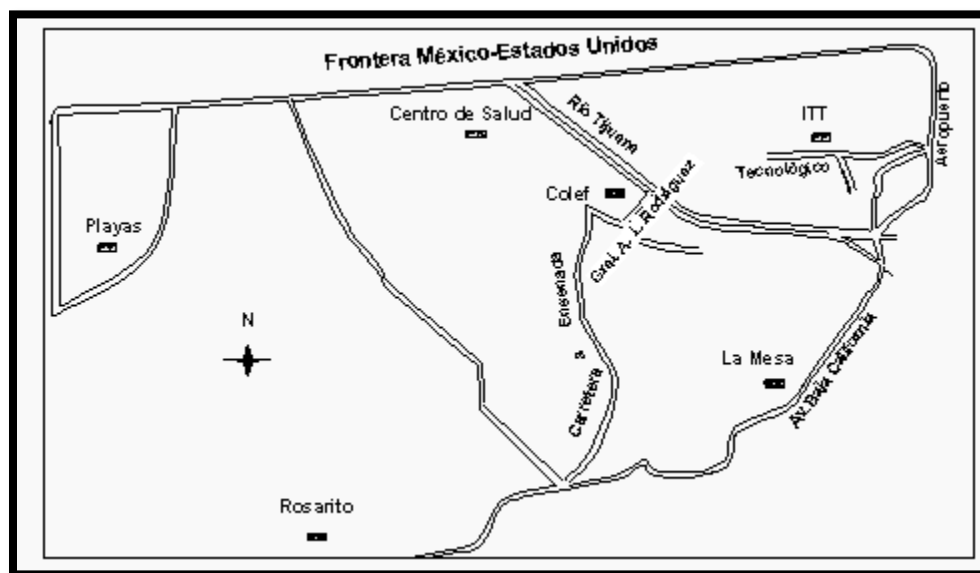


Figura 4. Distribución de la red de monitoreo Tijuana B.C (SEMARNAT, 2013).

II.2.2 Red de Monitoreo Atmosférico de Baja California

Se define como monitoreo atmosférico a todas las metodologías diseñadas para muestrear, analizar y procesar en forma continua las concentraciones de sustancias o de contaminantes presentes en el aire en un lugar y durante un tiempo determinado (SEMARNAT, 2013).

La Red de Monitoreo Atmosférico en Baja California (RMA) inició sus actividades en noviembre de 1994, con los trabajos de instalación, configuración y pruebas de aceptación de funcionamiento de los equipos, empezando su operación en el segundo semestre de 1995, dentro del marco de cooperación del Programa Frontera XXI, con recursos de la EPA, California Air Resources Board (CARB) y la participación de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). A partir de julio del 2006 comienza a estar a cargo de la Secretaría de Protección al Ambiente del Estado de Baja California, actualmente está integrada al Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire (SINAICA).

Actualmente Tijuana cuenta con el programa de monitoreo de calidad del aire, solamente para contaminantes criterio, sin embargo de los contaminantes del tipo carbonilo no se tienen registro sobre los niveles de concentración en la atmósfera local.

II.3 Efectos de los contaminantes en la salud

La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud, bien sea en los países desarrollados o en los países en desarrollo.

Según las últimas estimaciones de la OMS sobre la carga mundial de morbilidad, la contaminación del aire exterior e interior provoca unos siete millones de defunciones prematuras. Esto representa actualmente uno de los mayores riesgos sanitarios mundiales, comparable a los riesgos relacionados con el tabaco, y superado únicamente por los riesgos sanitarios relacionados con la hipertensión y la nutrición (SEMARNAT, 2013).

La OMS y el Centro Internacional de Investigación del Cáncer (CIIC) estiman que un 80% de las defunciones prematuras relacionadas con la contaminación del aire exterior se deben a cardiopatía isquémica y accidente cerebrovascular, mientras que un 14% se deben a neuropatía obstructiva crónica o infección aguda de las vías respiratorias inferiores, y un 6% a cáncer de pulmón (CIIC, 2013).

Una evaluación de 2013 realizada por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer de la OMS determinó que la contaminación del aire exterior es carcinógena para el ser humano, y que las partículas del aire contaminado están estrechamente relacionadas con la creciente incidencia del cáncer, especialmente el cáncer de pulmón. También se ha observado una relación entre la contaminación del aire exterior y el aumento del cáncer de vías urinarias y vejiga.

Según estimaciones de 2012, la contaminación atmosférica en las ciudades y zonas rurales de todo el mundo provoca cada año 3,7 millones de defunciones prematuras; esta mortalidad se debe a la exposición a las PM_{10} , que pueden causar cardiopatías, neuropatías y cáncer.

Las últimas estimaciones de la carga de morbilidad reflejan el importantísimo papel que cabe a la contaminación del aire en las cardiopatías y las defunciones prematuras; mucho más de lo que creían los científicos anteriormente (CIIC, 2013).

II.4 Compuestos carbonilo

Los compuestos carbonilos se caracterizan por una polarización que reaccionan con un grupo carbonilo funcional ($C=O$), este grupo funcional forma parte de diferentes funciones químicas como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos entre otros. Los aldehídos ($R-CHO$) y cetonas (R_2-CO) son la clase de compuestos que más se encuentran de manera natural, en la industria química las cetonas y los aldehídos sencillos se producen en grandes cantidades para utilizarse como disolventes y materias primas para preparar otros compuestos. En todo el mundo se producen aproximadamente más de tres millones de toneladas de formaldehído (aldehído con un átomo de carbono) para fabricar materiales aislantes en las construcciones y para las resinas adhesivas que unen tablas de conglomerado y madera laminada. La acetona se utiliza ampliamente como un disolvente industrial, en todo el mundo se producen aproximadamente 3.3 millones de toneladas al año (McMurry, 2012).

La presencia del grupo carbonilo convierte a los aldehídos y cetonas en compuestos polares. Los compuestos de hasta cuatro átomos de carbono, forman puente de hidrógeno con el agua, lo cual los hace completamente solubles en agua. Igualmente son solubles en solventes orgánicos. Los aldehídos y cetonas se comportan como ácidos debido a la presencia del grupo carbonilo, esto hace que presenten reacciones típicas de adición nucleofílica.

Esta clase de compuestos se encuentran presentes en el aire. Algunos compuestos de carbonilo (Por ejemplo, formaldehído, acetaldehído y acroleína) se clasifican como contaminantes peligrosos del aire (también conocidos como tóxicos en el aire) por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) por sus efectos nocivos para la salud, incluyendo el cáncer, la irritación de los ojos y causante de problemas respiratorios, estos compuestos son producidos a partir de fuentes primarias y secundarias.

Estudios realizados en diferentes lugares tanto en México como en otros países han registrado diversos niveles de compuestos carbonilo (Tabla I).

Tabla I. Niveles de compuesto carbonilo en diversos estudios

NIVELES DE COMPUESTO CARBONILO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
LUGAR	BUTIRALDEHÍDO	ACROLEÍNA	FORMALDEHÍDO	REFERENCIA
CAMPECHE	0.84	0.75	0.87	Ceron et al., 2011.
GUADALAJARA	0.01	<.01	0.01	Angeles et al., 2012.
MONTERREY	--	--	0.016-0.042	Mendoza et al., 2015.
ESPAÑA	0.5	1	1.5	Campos et al., 1995.
COSTA RICA	2.43	1.17	3.4	Salazar et al., 2016.
CALIFORNIA	0.005	0.05	0.086	Grosjean y Fung, 1984.
BRASIL	7-11	7-11	42	Grosejean et al., 1990.

II.4.1 Compuestos Carbonilo en Aire

Los compuestos carbonilo se encuentran de manera natural en la atmósfera, aunque existen diferentes fuentes de emisión ya sean naturales o antropogénicas, directas o indirectas (Calier et al., 1986). La formación de este tipo de contaminantes es a través de la oxidación fotoquímica de hidrocarburos, tales como metano, y otros precursores emitidos desde procesos de combustión (Báez et al., 2009).

Se ha comprobado que de este tipo de compuestos el formaldehído es el más abundante en atmósferas contaminadas y sus efectos en la salud se manifiestan en la irritación de ojos y del tracto respiratorio, además de dolor de cabeza (Campos et al., 1995). De acuerdo a la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer esta lo clasificó como cancerígeno para humanos (IARC, 2006). Sin embargo, no se han establecido concentraciones límites permisibles en el aire para este grupo de contaminantes.

El interés por el análisis químico de los compuestos carbonílicos en la atmósfera se debe a que están relacionados con procesos de fotooxidación de sustancias orgánicas; así, después del NO_2 , son los compuestos más fácilmente fotolizados y, en presencia de NO_x son precursores de O_3 y otros oxidantes como peroxiacilnitratos y peróxidos. Además, los aldehídos son considerados tóxicos, habiéndose relacionado el formaldehído y la acroleína con posibles efectos cancerígenos. No obstante, la mayor toxicidad la presentan ciertos derivados formados a partir de ellos, entre los que destacan los peroxiacilnitratos. Están considerados como compuestos secundarios en la atmósfera, debido a que su principal fuente de emisión proviene de la fotooxidación de sustancias orgánicas. En relación a ello se ha publicado una revisión sobre los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera y en los que están involucrados (Carlier et al., 2006).

II.4.2 Aldehídos y Cetonas

En los últimos años, compuestos carbonilos con bajo peso molecular aldehídos y cetonas han recibido una mayor atención en la comunidad reguladora. Esto es debido en parte a sus efectos sobre los seres humanos y los animales como irritación primaria de las

membranas mucosas de los ojos, las vías respiratorias superiores y de la piel. Estudios en animales indican que las altas concentraciones de compuestos carbonilos, especialmente el formaldehído, puede dañar los pulmones, puede contribuir a irritación en los ojos y afecta a otros órganos del cuerpo (Altshuller y Cohen, 1963).

II.4.2.1 **Formaldehído**

El formaldehído es el compuesto carbonilo más sencillo de los aldehídos (HCHO), es un gas incoloro de olor sofocante, muy soluble en agua, en la cual polimeriza rápidamente. La facilidad de polimerización hace que se emplee como componente de muchas resinas: fenolformaldehído, urea-formaldehído, poliacetales, melamina, etc., siendo, como se ha dicho antes, todos estos productos fuentes potenciales de exposición a formaldehído. A bajas concentraciones el formaldehído provoca irritación ocular, del tracto respiratorio y de la piel. La inhalación de este compuesto a altas concentraciones provoca severa irritación del tracto respiratorio, llegando a provocar incluso la muerte.

II.4.2.2 **Acroleína**

La acroleína merece una mención especial por su toxicidad, es un severo agente irritante pulmonar y lacrimógeno, pues concentraciones de dos partes por millón (2 gramos en una tonelada) en aire, resultan nocivas, aunque no ha sido demostrado su efecto cancerígeno.

II.4.3 **Efectos en la salud humana**

Los Compuestos Carbonilo se consideran como contaminantes cuando están presentes en el aire, y pueden llegar a ser muy dañinos para la salud. Dichos Carbonilos son compuestos orgánicos, que pueden estar en la atmósfera, y aunque incluyen muchos tipos de compuestos, algunos de los más importantes son los Aldehídos y las Cetonas.

Algunos de estos Compuestos Carbonilo que pueden estar presentes en la atmósfera son el formaldehído, la acroleína, el acetaldehído, y el propionaldehído.

Se considera que el formaldehído y otros tipos de compuestos carbonilos, como el acetaldehído y la acroleína, podrían llegar a causar cáncer a la población que se exponga a ellos por ser considerados como probables carcinógenos (Báez et al., 2009).

El formaldehído es el compuesto que más preocupación ha causado a los investigadores, debido a que es el carbonilo más abundante en las atmósferas y la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer lo clasificó como cancerígeno. Niveles bajos de formaldehído pueden causar irritación de ojos, nariz, garganta y en la piel; es posible que individuos con asma puedan ser más sensibles a los efectos de inhalación de formaldehído; sin embargo, no se han establecido concentraciones límites permisibles en el aire. En ambientes ocupacionales donde se producen estos compuestos (industrias y laboratorios comerciales) y, dependiendo de su composición y su concentración en el ambiente, será el daño que causen. Se ha reglamentado la presencia de algunos carbonilos, debido a que las concentraciones son muy altas comparadas con aquellas de ambientes exteriores y son, en general, producto de procesos industriales (IARC, 2006).

II.4.3.1 Tiempo de vida de carbonilos en la atmósfera

Se ha encontrado que la vida fotoquímica promedio de compuestos carbonilo es de horas, por lo que pueden ser transportados a cualquier zona. En un estudio realizado por Báez y colaboradores 2009, en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, se calculó que la vida promedio del formaldehído fue de 4 a 15 horas, mientras que para el acetaldehído el rango se encuentra entre 27 y 204 horas, tiempo suficiente para que estos aldehídos puedan causar malestar (Baez et al., 2009).

Entrevistas personales realizadas a habitantes de la Ciudad de México durante las horas de mayor tránsito y más alta actividad solar, indicaron que estas personas padecían irritación de ojos, nariz, garganta y dolor de cabeza, malestares cuya intensidad dependía de la zona en la que se encontraran, como en avenidas con intenso tráfico vehicular, principalmente estrechas, o en zonas cercanas a industrias que emiten sustancias orgánicas.

El problema de la contaminación atmosférica, particularmente de carbonilos, no es solamente importante en atmósferas exteriores, sino aun en ambientes interiores, en los cuales ha tenido un impacto mayor, ya que, por un lado, la gente pasa más tiempo en ellos y, por otro, resulta que ahí las concentraciones de carbonilos y otros compuestos son más altas (Baéz et al.,2009).

II.4.3.2 Estudios de compuestos carbonilo en aire.

A la fecha existen pocos estudios de cuantificación y caracterización de compuestos carbonilo en la región (Takahama et al., 2013) y nulos estudios de evaluación espacio-temporal de dichos compuestos. Por lo que este proyecto de Investigación permitirá conocer la variación espacio-temporal de compuestos Carbonilo en la cuenca atmosférica de Tijuana, Baja California, México.

II.4.4 Fuentes emisoras de compuestos carbonilo y/o precursores

II.4.4.1 Fuentes de Combustión Móvil.

Una de las principales fuentes de compuestos carbonilo en la atmósfera se puede atribuir a las emisiones de los vehículos de motor. En particular, el formaldehído es el principal carbonilo en los gases de escape de los automóviles, lo que representa un 50-70 % de la carga total carbonilo de la atmósfera. Además, los vehículos de motor emiten hidrocarburos reactivos que sufren oxidación fotoquímicas para producir formaldehído y otros carbonilos en la atmósfera (Barreto, 2004).

II.4.4.2 Mecanismos de fotooxidación

Cuando los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno (NO_x) se encuentran en la atmósfera y son irradiados con la luz del sol, su equilibrio en el estado fotoestacionario ha cambiado. El estado fotoestacionario se define por el equilibrio entre el NO_2 , NO y O_3 . Este equilibrio se mantiene hasta que teóricamente los compuestos orgánicos volátiles COV's se introducen. Diversas reacciones se producen para producir radicales OH. Los COV's reaccionan con los radicales $\cdot\text{OH}$, el RO_2 oxida NO a NO_2 , destruyendo el estado fotoestacionario. Los compuestos Carbonilos reaccionan con $\cdot\text{OH}$ para producir radicales. Asimismo los carbonilos, especialmente el formaldehído en presencia de luz solar, es precursor de radicales $\cdot\text{OH}$, como se muestra en la Figura 5.

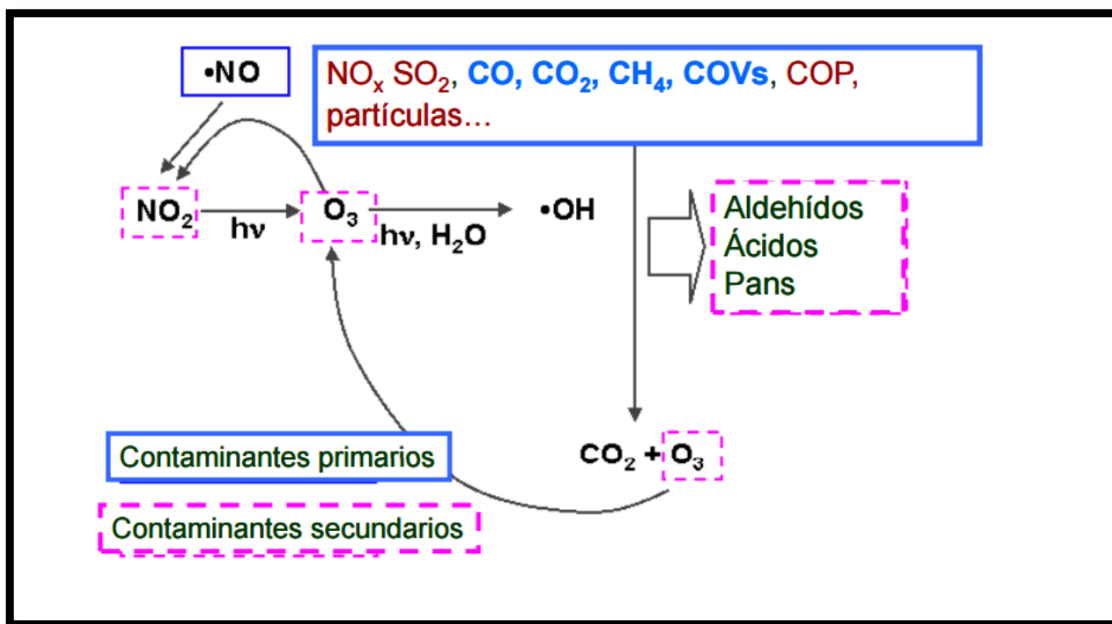


Figura 5. Mecanismos de fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles (Manahan, 2007).

Los resultados de estos procesos dan lugar a acumulación de ozono troposférico, mediante la oxidación de los hidrocarburos (HC) de los aldehídos y las cetonas que conducen a la producción continua de radicales libres $\cdot\text{OH}$ y por ende la producción de smog fotoquímico (Figura 6).

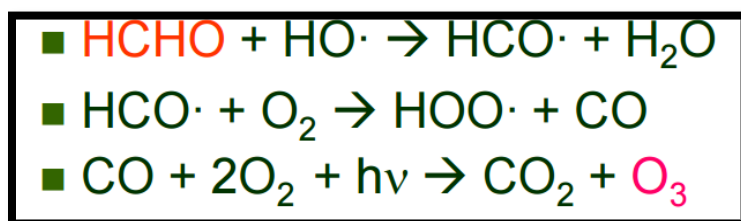


Figura 6. Oxidación de carbonilos (Manahan, 2007).

En consecuencia, la determinación de formaldehído y otros compuestos carbonilo en la atmósfera es de interés debido a su importancia como precursores para la producción de smog fotoquímico, como reacción fotoquímica y productos como fuente importante de radicales libres en la atmósfera.

II.4.4.2.1 Smog Fotoquímico

Los compuestos carbonilos son precursores del smog fotoquímico que se genera en el aire, volviéndolos aún más dañinos para la salud y el medio ambiente: “Los carbonilos, al ser foto-oxidados, durante el día producen los radicales libres $\cdot\text{OH}$, HO_2 , $\text{RO}\cdot$ y RO_2 , consecuentemente constituyen la mayor parte del smog fotoquímico” (Baez et al., 2009).

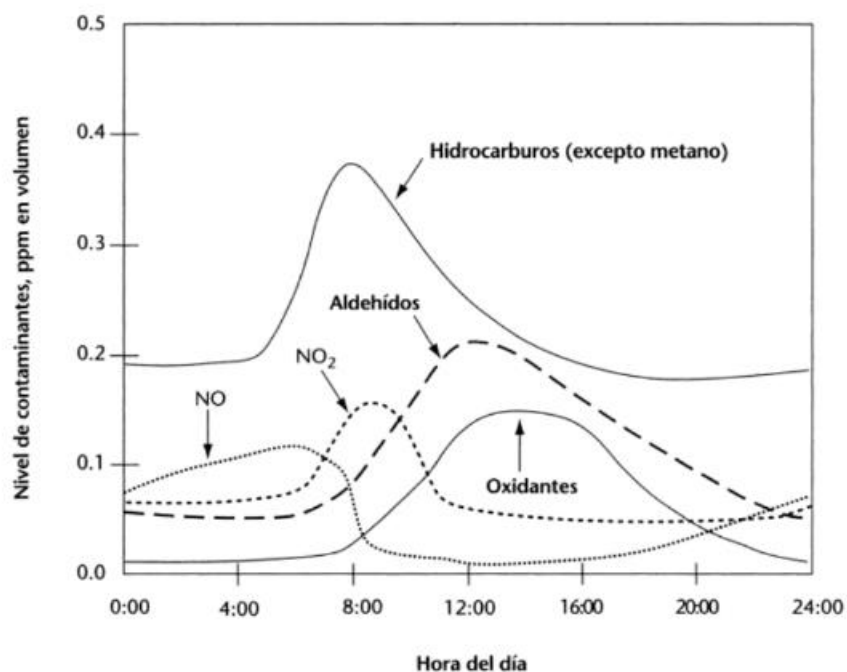


Figura 7. Concentraciones atmosféricas de especies involucradas en la formación de smog fotoquímico en función de la hora del día (Manahan, 2007).

II.5 Legislación ambiental nacional en materia de aire

Es de suma importancia conocer la legislación ambiental en materia de aire, esto con diferentes finalidades una de ellas es para cumplir con las leyes y reglamentos de esta manera evitamos sanciones, así mismo esto contribuye a la disminución de emisión de contaminantes a la atmosfera previniendo posibles enfermedades causadas por diversos contaminantes y por ende mantener el equilibrio ecológico.

A continuación se muestra en la Figura 8 la legislación ambiental en materia de aire.

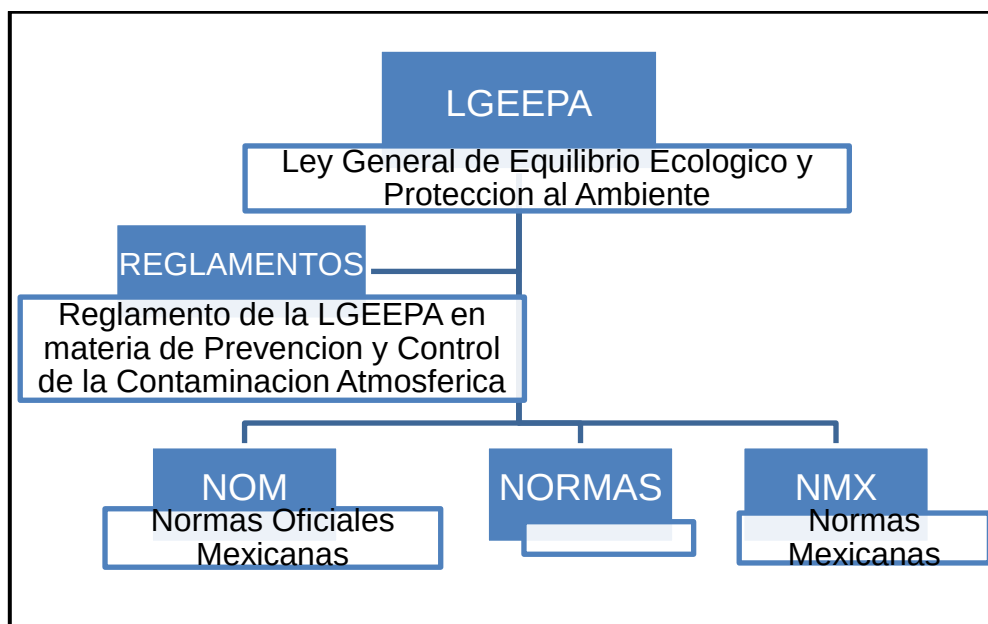


Figura 8. Legislación ambiental en materia de aire (LGEEPA).

En primer término tenemos a la madre de todas las leyes en materia ambiental la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), que en el título cuarto (Protección al Ambiente), capítulo dos nos habla sobre la prevención y control de la contaminación atmosférica, en diferentes artículos desde el 110 hasta el 116.

El artículo 110 de esta ley regula la protección a la atmósfera de acuerdo a dos criterios, el primero de ellos es referente a la calidad del aire y menciona que esta debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y las regiones del país, el segundo está relacionado con el control emisiones de contaminantes a la atmósfera indistintamente del tipo de fuente de procedencia (artificiales o naturales, fijas o móviles) estas deben ser reducidas y controladas con la finalidad de asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la población y el equilibrio ecológico.

El artículo 111 de esta Ley se indica las facultades que tiene la Federación mediante la Secretaría de Protección al Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) para controlar, reducir o evitar la contaminación de la atmósfera, estas facultades son la expedición de normas oficiales mexicanas que establezcan la calidad ambiental de las distintas áreas, zonas o regiones del territorio nacional, con base en los valores de concentración máxima permisible para la salud pública de contaminantes en el ambiente, determinados por la Secretaría de Salud, cabe señalar que para los compuestos de tipo carbonilo no existe normatividad nacional, ni internacional para conocer los valores de concentración máximo permisible.

Otra de las facultades de la Federación es integrar y mantener actualizado el inventario de las fuentes emisoras de contaminantes a la atmósfera de jurisdicción federal, y coordinarse con los gobiernos locales para la integración del inventario nacional y los regionales correspondientes, en base a esta fracción del artículo 111 la Secretaría de Protección al Ambiente (SPA) es quien regula el monitoreo de niveles de concentración de contaminantes criterio, sin embargo no existe un programa regulado para el análisis de contaminantes del tipo carbonilo.

La expedición de las normas oficiales mexicanas que establezcan por contaminante y por fuente de contaminación, los niveles máximos permisibles de emisión de olores, gases así como de partículas sólidas y líquidas a la atmósfera provenientes de fuentes fijas y móviles, formular y aplicar programas para la reducción de emisión de contaminantes a la atmósfera, con base en la calidad del aire que se determine para cada área, zona o región del territorio nacional, es otra de las facultades de la federación, hasta el momento no se cuenta en el país con normatividad que regule y/o establezca niveles máximos permisibles de emisión de compuestos carbonilo, los estudios sobre los niveles de compuestos carbonilo en el país son pocos y en la región nulos, para poder formular programas para la reducción de compuestos carbonilo como tal es necesario tener una base de datos con niveles de concentración y fuentes potenciales de emisión, sin embargo se puede trabajar sobre la mitigación de compuestos o contaminantes precursores de este tipo de compuestos.

Actualmente en Baja California existe el programa de monitoreo de la calidad de aire en donde se registran los niveles de concentración de contaminantes criterio, así mismo existe el programa de verificación vehicular, de esta manera el estado se apegó a una de las fracciones del artículo 111 que es expedir, en coordinación con la Secretaría de Economía, las normas oficiales mexicanas que establezcan los niveles máximos permisibles de emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de vehículos automotores nuevos en planta y de vehículos automotores en circulación, considerando los valores de concentración máxima permisible para el ser humano de contaminantes en el ambiente, determinados por la Secretaría de Salud.

El artículo 112 es referente al control de la contaminación mediante el cumplimiento de los límites máximos permisibles de emisión de contaminantes, mantener actualizado el inventario de fuentes de contaminación, establecer y operar sistemas de verificación de emisiones de automotores en circulación, para ello en Baja California se cuenta con el programa de verificación vehicular en donde se regulan algunos gases producto de la combustión incompleta de hidrocarburos, esta sería una manera de mitigar la formación secundaria de compuestos carbonilo.

Otra de las fracciones del mismo artículo se refiere a los requisitos y procedimientos para regular las emisiones del transporte público, excepto el federal, y las medidas de tránsito, y en su caso, la suspensión de circulación, en casos graves de contaminación, afortunadamente hasta el momento la ciudad de Tijuana no se ha visto en la necesidad de suspender vehículos para mitigar la emisión de contaminantes a la atmósfera.

El artículo 113 estipula las prohibiciones de emisión de ciertos contaminantes a la atmósfera que ocasionen o puedan ocasionar desequilibrios ecológicos o daños al ambiente, sin embargo aún no se han estudiado a profundidad los efectos que tienen los contaminantes de tipo carbonilo sobre el equilibrio ecológico, aun no existe normatividad y por ende estos no pueden ser regulados de manera directa, sobre las fuentes primarias.

III. EXPERIMENTAL

III. EXPERIMENTAL

III.1 Sitio de estudio

El estudio se realizó en la ciudad de Tijuana, Baja California, México, la cual cuenta con 1,559,683 habitantes, una superficie territorial de 879.2 km y se encuentra a una altura de 20 metros sobre el nivel del mar, sus coordenadas geográficas son 32°32' latitud Norte, 117°03' longitud Oeste a una altura de 20 metros sobre el nivel del mar. Colinda hacia el norte con el Condado de San Diego, California, al sur con los municipios de Playas de Rosarito y Ensenada, al este con el municipio de Tecate y al oeste con el Océano Pacífico (INEGI, 2011).

Durante este estudio se tomaron muestras en diferentes áreas de la ciudad, como se describe en la Tabla II y en la Figura 9. Los sitios se eligieron por poseer las características más representativas de la zona, ya sea industrial, comercial y/o habitacional, además de que éstas forman parte de la red de monitoreo de la SPA, a excepción de CECyTE y UTT. Las características de cada sitio se describen a continuación.



Figura 9. Ubicacion geográfica de los sitios de muestreo.

Tabla II. Características de los sitios de muestreo.

SITIOS DE MUESTREO						
SITIO		CARACTERISTICAS				
NUMERO	NOMBRE	TIPO	ELEVACIÓN msnm	ALTURA DEL PUNTO DE MUESTREO RESPECTO AL SUELO.	COORDENADAS	DESCRIPCIÓN
1	UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE TIJUANA (S1).	RESIDENCIAL	58	3.50	32°29'58.79'' N 116°57'53.00'' O	Escuela de Educacion Superior, junto a una zona habitacional, rodeada por los boulevares 2000 al este y bulevar casa blanca al sur.
2	COLEGIO DE ESTUDIOS CIENTIFICOS Y TECNÓLOGICOS DEL ESTADO DE BAJA CALIFORNIA (S2).	INDUSTRIAL	116	1.50	32°31'48.32'' N 116°55'15.45'' O	Escuela de Educacion Media Superior, junto a una zona habitacional, rodeada por el bulevar 2000 al norte y la carretera libre Tijuana-Tecate al sur.
3	LABORATORIO DE LA SPA, OTAY (S3).	RESIDENCIAL	282	3.80	32°29'51.19''N 116°51'14.47''O	Laboratorio de monitoreo de la calidad del aire, ubicado en una zona industrial, rodeado por el boulevard industrial al norte, al sur con una maquiladora de rines, al noroeste con una de foam.
4	SECUNDARIA #44 IGNACIO RAMIREZLA MESA (S4).	RESIDENCIAL	173	7.35	32°27'39.57''N 116°49'32.46''O	Escuela de Educacion Secundaria, junto a una zona habitacional-comercial, rodeada por los bulevar Gustavo Diaz Ordaz al sur y el libramiento SUR al sureste.

III.2 Clima

El clima de la ciudad se caracteriza por ser semicalido seco extremoso, templado seco extremoso y templado húmedo extremoso. El clima semicálido seco extremoso cubre el 30% del área municipal, con temperaturas medias anuales de 10 °C a 22 °C y con precipitación pluvial de 300 mm anuales; el clima templado seco extremoso, cubre el 60 % del municipio con temperaturas medias anuales de 12 °C y 18 °C; por último, el clima templado húmedo extremoso cubre el 4% del área total, con temperaturas medias anuales de 18 °C y 22 °C y una precipitación pluvial de 150 mm anuales. Los vientos predominantes provienen del noroeste a sureste, en la mayor parte del año y el clima templado húmedo extremoso, es característico de temperaturas de 4 °C en época invernal y 20 °C en verano (INEGI, 2011).

La región fronteriza tiene cuencas de aire comunes oficialmente reconocidas e informalmente designadas, que son regiones geográficas definidas por flujos de aire, en donde masas de aire frío atrapan bolsas de aire caliente después de acumular fuentes locales de contaminación hasta que el gradiente térmico se iguala (Takahama et al., 2014).

III.2.1 Universidad Tecnológica de Tijuana (S1).

La Universidad Tecnológica de Tijuana se ubica en el Fraccionamiento el Refugio Quintas Campestre C.P. 22253, localizada al Sureste del municipio de Tijuana, este sitio se encuentra en una zona habitacional, las arterias principales de tránsito son el Boulevard 2000 al este y la carretera Tijuana-Tecate al sur, cabe resaltar que ambas arterias son muy transitadas por vehículos a diesel tanto del sector público como privado y vehículos a gasolina, cerca de este sitio se encuentra una estación de gas, diferentes recicladoras y un área de ganadería hacia el sureste (Figura 10).



Figura 10. *Universidad Tecnológica de Tijuana.*

III.2.2 Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (S2).

El Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado De Baja California (CECyTE), Plantel “Villas del Sol”, es un centro de estudios de nivel Medio Superior, ubicado en la dirección Privada Paseo Del Sol S/N, en el Fraccionamiento “Villas Del Sol”, C.P. 22680, Tijuana B.C, este sitio se encuentra en una zona habitacional, las arterias principales de tránsito, son al este el Boulevard 2000 y al suroeste el Boulevard Casa Blanca por los cuales transitan vehiculos a diésel tanto de la iniciativa privada como pública y vehiculos a gasolina (Figura 11).



Figura 11. *Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Esado de Baja California (Google, 2017).*

III.2.3 Laboratorio de la Secretaria de Protección al Ambiente (S3).

El laboratorio de la SPA se encuentra ubicado en el Boulevard Alberto Limón Padilla, calle 9 Sur sin número, Ciudad Industrial Otay, Tijuana Baja California (Figura 12).



Figura 12. Laboratorio de la Secretaria de Proteccion al Ambiente (Google, 2017).

Este sitio de muestreo se encuentra en una zona industrial, las principales industrias con las que colinda son al norte con una empresa de celulosa (Smurfit Kappa), hacia el sur con una empresa metal-mecánica (Prime Wheel de México, pulidora de rines), hacia el este con una empresa de productos médicos (Especialidades Medicas Kenmex) y hacia el oeste con una empresa de transformación de plástico (Kb Foam de México), las principales arterias son al norte el Boulevard Alberto Limón Padilla por el cual transitan vehículos a diésel tanto del sector privado como público y vehículos a gasolina.

III.2.4 Secundaria #44 Ignacio Ramírez (S4)

El sitio de muestreo número cuatro se encuentra en la secundaria #44 Ignacio Ramírez ubicado en Cajeme 13890, Fraccionamiento Cortés, C.P. 22106 Tijuana, B.C.



Figura 13. Secundaria #44 Ignacio Ramirez (Google 2017).

Este sitio se encuentra en una zona habitacional-comercial, destacando establecimientos de servicios como talleres mecánicos, restaurantes, tintorerías y gasolineras, al sur colinda con el Boulevard Gustavo Diaz Ordaz y al sureste Libramiento SUR (Figura 13) .

Estas dos avenidas son las que podrían influir más por el tránsito que siempre se genera en horas pico, produciendo los compuestos contaminantes y siendo arrastrados por el aire al sitio de muestreo.

III.3 Materiales y Equipos

Para el muestreo y análisis de los compuestos carbonilo se utilizaron los materiales y equipos que se describen a continuación.

III.3.1 Equipos.

Para el análisis de las muestras se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) marca Agilent 1100 con bomba cuaternaria y detector de ultravioleta, la columna que se utilizó fue una C18 zorbax 4.6 x 150mm, 5µm marca Agilent.

Para el muestreo se utilizó una bomba marca Gil Air 5, modelo sensidyne 4 con dimensiones: 103 x 100 x 51 mm y peso de 638 g.

III.3.2 Materiales

Los materiales utilizados fueron cartuchos de sílice impregnados con 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNHP) marca supelco modelo 21026-U LpDNPH S10, así como scrubber de yoduro de potasio (KI), marca supelco modelo LpDNPH Ozone Scrubber 505285, y otros materiales como hielera, manguera latex y material común de cristalería marca pyrex.

III.3.3 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron un estándar de carbonilo (carbonyl-dnph mix 1) marca supelco con concentración 15 µ/mL de aldehídos y cetonas, modelo 47649-u - carbonyl-dnph mix 1, así como acetonitrilo, tetrahidrofurano y agua todos estos grado HPLC.

III.4 Metodología

III.4.1 Muestreo

Los periodos de muestreo en cada uno de los sitios se muestran en la Tabla III. Como se indica en esta tabla, se tomaron un total de 50 muestras de aire (incluyendo los blancos de campo) en periodos de 24 horas, desde el 5 de marzo de 2015 a 18 febrero de 2016. El protocolo de muestreo se llevo a cabo bajo el procedimiento descrito en el método O.P MDL 022,2001.

Tabla III. Distribucion de muestras por sitio periodo Marzo 2015-Febrero 2016.

Distribución de muestras evaluacion de carbonilos				
Sitio	Periodo de muestreo	No. de muestras	No.de blancos	Total de muestras
S1.	5 de marzo de 2015 al 10 de febrero de 2016	11	1	12
S2.	20 de marzo de 2015 al 18 de febrero de 2016	19	1	20
S3.	24 de marzo de 2015 al 25 de enero de 2016	8	1	9
S4.	13 abril de 2015 al 14 de enero de 2016	8	1	9
Total de muestras				50

El número de muestras en cada sitio varia debido a datos previos que se tenían de otro estudio durante el periodo 2011-2013 y la finalidad era igualar el numero de muestras por sitio, asi como a la limitante del presupuesto, para cada sitio se llevo acabo un blanco de referencia, cabe señalar que las muestras fueron divididas para su análisis en dos periodos estacionales Primavera-Verano (P-V) y Otono-Invierno (O-I).

Las muestras fueron colectadas utilizando una bomba de vacío con un flujo de 0.7 L/min durante 24 horas (Figura 14), pasando el aire muestreado por un scruber que contiene ioduro de potasio (KI) con la finalidad de evitar interferencia por oxidación de los compuestos carbonilo por ozono troposférico, para después pasar la muestra por cartuchos de celulosa impregnada con 2,4-DNPH para derivatizar los compuestos carbonilo (S.O.P MLD 022, 2001).



Figura 14. Bomba de muestreo y cartucho con celulosa impregnada con 2-4 DNHP y Scruber (KI).

Las muestras se trasladaron al laboratorio para su tratamiento y posterior análisis a una temperatura menor a 4 °C bajo protección del paso de luz, esto con la finalidad de evitar la fotooxidación de los derivados de compuestos carbonilo.

III.4.2 Tratamiento de la muestra

Una vez en el laboratorio se tomó el cartucho y se hizo la extracción de los compuestos carbonilo haciendo pasar cinco mililitros de acetonitrilo por el cartucho, la solución extraída se guarda en viales de polietileno color ámbar previamente lavados con acetonitrilo, se recubren de papel aluminio y se procede al análisis (Figura 15).



Figura 15. Muestreo, extracción y análisis de muestras.

III.4.3 Análisis

Para la caracterización y cuantificación de compuestos carbonilo en aire ambiente se siguió el método propuestos por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA), TO-11A U.S EPA. El principio del método se basa en la reacción en flujo de los compuestos carbonilo, aldehídos y cetonas con la 2,4-DNPH en presencia de un ácido fuerte, para formar el derivado hidrazona de color estable para poder ser detectado por la asorción de UV-VIS (Figura 16) (EPA, 1999).

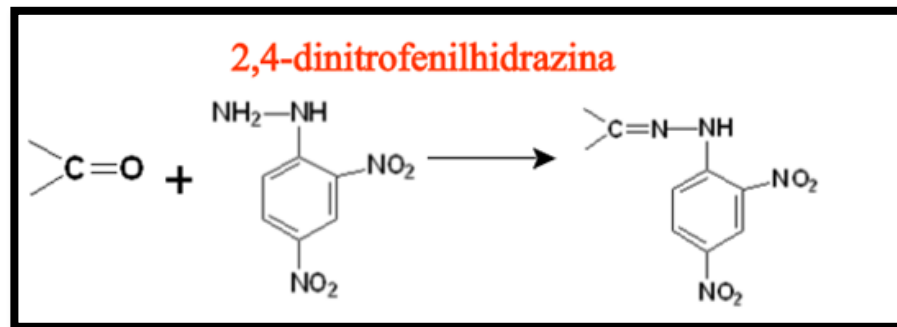


Figura 16. Derivatización de compuestos carbonilo (EPA, 1999).

Se analizaron un total de 15 compuestos carbonilo de manera cualitativa y cuantitativa, en donde los extractos de la mezcla derivatizada de los compuestos carbonilo fueron analizados usando HPLC con detector de UV a 360 nm (S.O.P MLD 022, 2001), con una columna C18 y fase móvil de agua/acetonitrilo/tetrahidrofurano.

Antes de realizar el muestreo es de suma importancia verificar el funcionamiento del método, para ello se introducen las condiciones de operación del equipo de acuerdo al método S.O.P MLD 022 y TO-11A, como se describe a continuación.

III.4.3.1 Calibración

La calibración debe realizarse diariamente, para ello se preparan tres diluciones de concentraciones que van de los 0.05, 0.50 y 2.00 µg/mL (S.O.P MLD 022, 2001). Estas diluciones se realizan a partir del estándar de referencia de carbonilos (Carbonyl-DNHP mix), una vez preparadas las diluciones se inyecta el estándar original a una concentración de 15µg/mL en el HPLC para comparar las

señales obtenidas con el cromatograma patrón (Figura 17), así se procedió para cada una de las diluciones. Posteriormente se incorporó la curva de calibración al software Chem Satation del equipo.

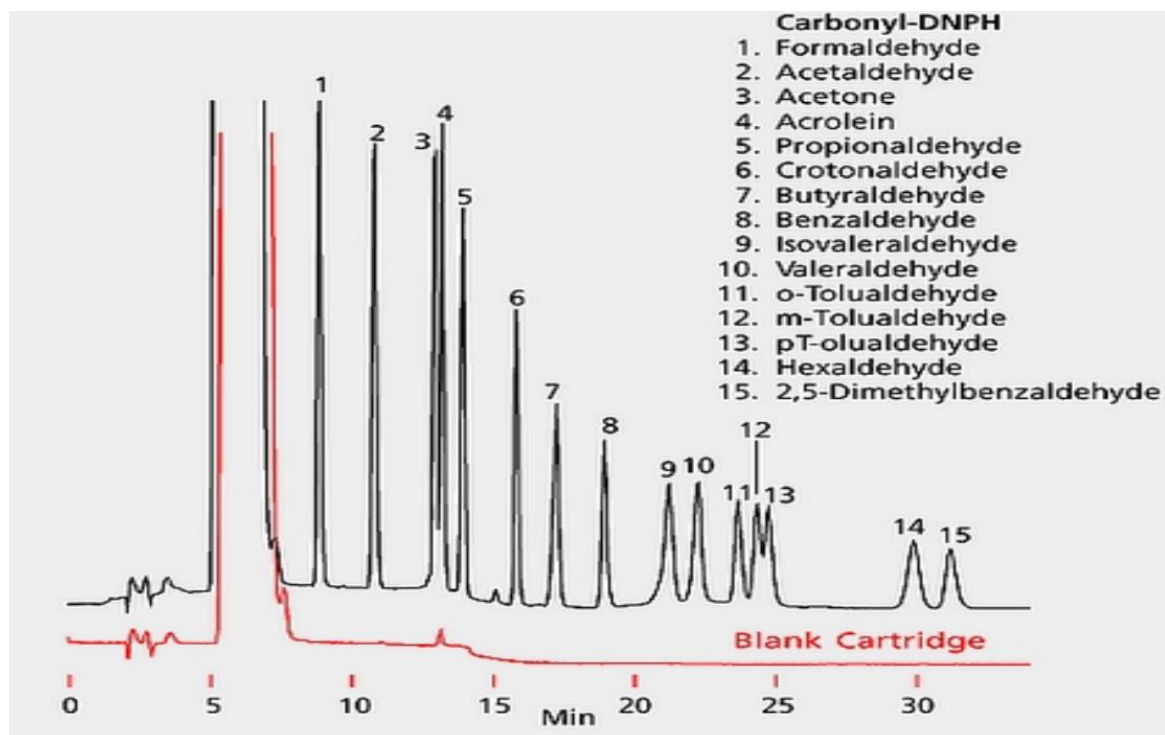


Figura 17. Cromatograna DNHP Mix (Sigma-Aldrich).

III.4.3.2 *Condiciones de operación del HPLC*

A continuación se muestran y la composición de las fases móviles para la calibración del equipo de acuerdo al método (Tabla IV) y los gradientes de elución (Tabla V) (S.O.P MLD 022, 2001).

Tabla IV. Composición de las fases móviles.

COMPOSICIÓN DE LAS FASES MOVIL			
RESERVORIO	CANTIDAD EN PORCENTAJE (%) DE REACTIVO GRADO HPLC		
	AGUA	ACETONITRILO	TETRAHIDROFURANO
A	60	30	10
B	60	40	0
C	0	100	0

Tabla V. Gradientes de Elución Metodo TO-11A.

GRADIENTES DE ELUCIÓN			
TIEMPO (min)	%A	%B	%C
0	100	0	0
2	100	0	0
13	25	75	0
13.5	0	0	100

14.5	0	0	100
15	100	0	0
21	100	0	0

Los gradientes de elución mostrados en la Tabla V se introdujeron en el software del equipo así como la composición de las fases móviles, se realizaron diferentes corridas sin embargo no se obtuvieron las 15 señales esperadas en los cronogramas (Figura 1, anexo I), por ello se optó por modificar los gradientes de elución y la composición de las fases móviles quedando como se muestra en las Tablas VI y VII.

Tabla VI. Modificación de los Gradientes de Elución.

GRADIENTES DE ELUCIÓN		
TIEMPO (min)	%A	%B
0	100	0
5	100	0
20	25	75
25	0	0
30	0	0

Tabla VII. Modificación de composición de la fase móvil.

COMPOSICIÓN DE LAS FASES MÓVILES	
	CANTIDAD EN PORCENTAJE (%) DE REACTIVO

RESERVORIO	GRADO HPLC		
	AGUA	ACETONITRILO	TETRAHIDROFURANO
A	60	30	10
B	60	40	0

Una vez realizada la modificación en el software se procedió a inyectar nuevamente 20 μ L del estándar de carbonilos, sin embargo solo se obtuvieron 13 señales de las 15 esperadas (Figura 2, Anexo I), se realizaron diferentes modificaciones pero no se logró separar las señales traslapadas, comparando el cromatograma obtenido respecto al cromatograma patrón, se dedujo que las señales faltantes correspondían a benzaldehído y hexaldehído, para corroborar esta deducción se prepararon por separado los derivados de benzaldehído y hexaldehído de acuerdo al procedimiento de identificación de derivados carbonilo el cual se describe en las Figuras 18 y 19.

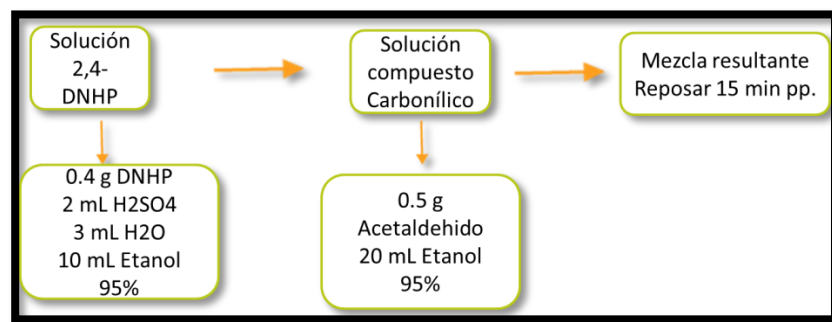


Figura 18. Procedimiento de identificación de derivados de carbonilo.

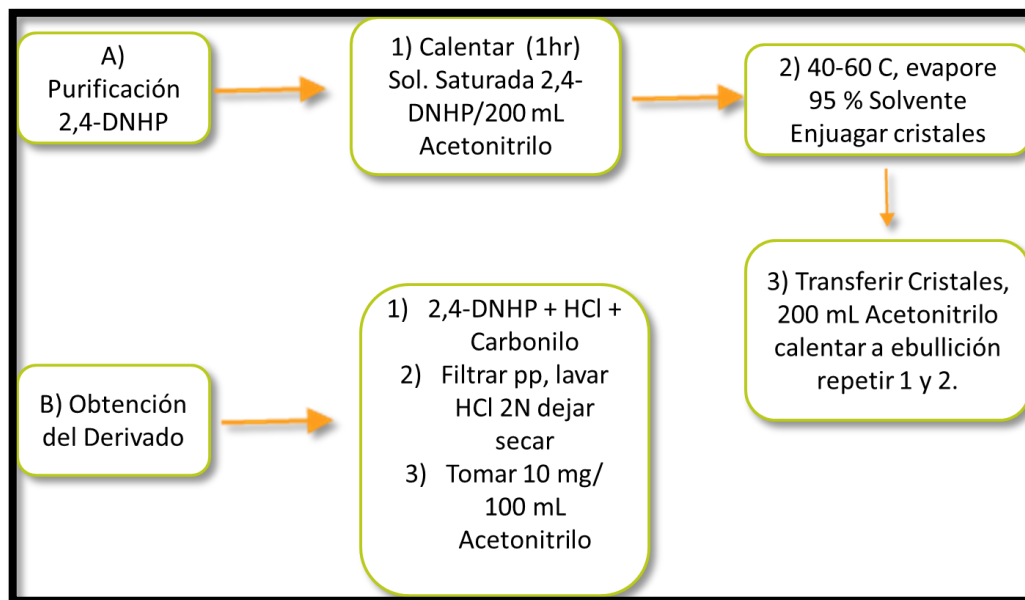


Figura 19. Procedimiento para identificación de derivados de carbonilo

III.4.3.2.1 Calculos para determinación de concentración en $[\mu/m^3]$.

En la Tabla VIII se muestra el procedimiento para la determinación de concentración de compuestos carbonilo en μ/m^3 de aire, se analizaron los derivados por triplicado (corridas), después se promediaron los datos obteniendo resultados de concentración en $[\mu g/mL]$, este resultado es la concentración que existe en 1 mL de acetonitrilo (ACN), como el volumen total de elución fue de 5 mL se hace la multiplicación por ese volumen y se divide por el volumen de la masa de aire, el cual se determinó con base en el flujo y tiempo de muestreo.

Tabla VIII. Cálculos de concentraciones

Determinación de concentraciones en μ/m^3								
CORRIDAS			PROMEDIO	COMPUESTO CARBONILO	$[\mu g/mL]$	vol. ACN mL	Vol.Aire m3	RESUTADO $[\mu/m^3]$
1	2	3						
2.345	2.456	2.432	2.411	FORMALDEHIDO, ACETALDEHIDO	2.411	5	1.008	11.959
7.64	0	0	2.54666667	ACROLEINA	2.54666667	5	1.008	12.632
0	0	0	0	ACETONA	0	5	1.008	0.000
0.795	0.758	4.482	2.01166667	PROPIONALDEHIDO	2.01166667	5	1.008	9.979
0	0	0	0	CROTONALDEHIDO	0	5	1.008	0.000
1.156	1.285	0	0.81366667	BUTARALDEHIDO	0.81366667	5	1.008	4.036
0.97	1.059	1.06	1.02966667	BENZALDEHIDO	1.02966667	5	1.008	5.107
0	0	0	0	VALERALDEHIDO, ISOVALERALDEHIDO	0	5	1.008	0.000
0.219	0.239	0.244	0.234	o,m,p TOLUALDEHIDO	0.234	5	1.008	1.161
0.184	0	0.12	0.10133333	HEXALDEHIDO, 2,4- DIMETILBENZALDEHIDO	0.10133333	5	1.008	0.503

III.4.4 Meteorología

Los datos meteorológicos fueron proporcionados por el Aeropuerto Internacional de Tijuana. Durante el periodo de estudio se observa una velocidad promedio de viento de 1-3 m/s durante todo el año y una dirección predominante del viento en Primavera-Verano y Otoño-Invierno de Noroeste-Suroeste (NO-SE) y Noreste-Suroeste (NE-SO) respectivamente.

III.4.5 Tratamiento de resultados

III.4.5.1 Métodos estadísticos de análisis de resultados.

Para poder realizar la discusión de resultados y hacer la correlación correspondiente, se aplicaron diferentes métodos estadísticos, para conocer si los datos se ajustaban a una distribución normal, para ello se utilizó el grafico de probabilidad de Anderson-Darling, así como el método de prueba de normalidad de Ryan-Joiner, con un intervalo de confianza del 95%, si el valor $p < 0.05$ es indicativo que los datos no presentan una distribución normal.

El análisis estadístico para comparar y establecer si existen diferencias en la forma que afectan estos contaminantes en las áreas en donde se realizaron los muestreos en este proyecto, fue mediante los métodos estadísticos no paramétricos de Kruskal-Wallis y comparaciones pareadas de Mann-Whitney. En todos los análisis, un valor de $p < 0.05$ fue considerado como significativo. Todos los datos se trabajaron en el software MINITAB 13.1 (Minitab Inc. 2000).

IV. RESULTADOS

IV. RESULTADOS.

IV.1 Validación del Método

En la Tabla VIII se muestran los resultados de validación del método, el cual consistió en realizar pruebas repetitivas para conocer el límite de detección (LD) y el coeficiente de correlación lineal (r) para verificar la linealidad del método. Los compuestos con el mayor límite de detección fueron Butiraldehído, Valeraldehído e Isovaleraldehído con $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de Propionaldehído con $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y por último el resto de los compuestos con $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En cuanto a los valores de r , los compuestos presentaron buenas correlaciones con valores en el rango de $0.9999 - 0.9327$.

Tabla IX. Limite de detección y coeficiente de linealidad.

NOMBRE	LIMITE DE DETECCIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN LINEAL (r)
Formaldehído	0.01	0.9997
Acroleina	0.01	0.9999
Acetona	0.01	0.9999
Propionaldehído	0.04	0.9999
Crotonaldehído	0.02	0.9999
Butiraldehído	0.05	0.9638
Isovaleraldehído	0.05	0.9997
Valeraldehído	0.05	0.9327
o-Tolualdehído	0.01	0.9998
m-Tolualdehído	0.01	0.9994
p-Tolualdehído	0.01	0.9999
Hexaldehído	0.01	0.9999
2-4-Dimetilbenzaldehído	0.01	0.9998

IV.2 Concentración de compuestos carbonilo por sitio

IV.2.1 Universidad Tecnológica de Tijuana (S1) .

Como se muestra en la Tabla IX y la Figura 20 la cantidad de compuestos carbonilo por muestra es variada, encontrándose el mayor número de compuestos carbonilo en las muestras número 4 con 10 compuestos, seguido de las muestras 1, 2 y 7 con 8 compuestos y la muestra número 3 con 7 compuestos. Las muestras restantes presentan menor número de compuestos.

El compuesto Butiraldehído estuvo presente en diez de las once muestras, además presentó las mayores concentraciones en las muestras número 2, 7 y 3 con 9.51, 8.28 y 7.54 μ/m^3 , respectivamente. Otro compuesto carbonilo que se presentó con altas concentraciones fue el Crotonaldehído, el cual estuvo presente en las muestras 7, 6 y 3 con 8.88, 3.17 y 2.77 μ/m^3 , respectivamente. Así mismo, la Acroleína estuvo presente en las muestras 8, 7 y 3 con 4.68, 3.41 y 3.37 μ/m^3 , respectivamente. El resto de los compuestos carbonilo se encontraron presentes en concentraciones menores a 3.37 μ/m^3 .

Tabla X. Resultados de concentración de compuestos carbonilo en S1 periodo 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	MUESTRA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Formaldehído	1.29	2.71	<LD	2.72	1.83	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acroleína	1.71	2.97	<LD	1.05	0.84	<LD	0.53	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetona	0.38	1.05	<LD	1.85	0.32	<LD	<LD	0.58	<LD	<LD	<LD
Propionaldehído	0.2	0.57	0.68	0.43	0.22	1.8	2.54	<LD	<LD	<LD	0.6
Crotonaldehído	<LD	<LD	2.77	0.7	0.17	3.17	8.88	<LD	0.04	<LD	<LD
Butiraldehído	8.28	9.51	7.54	2.14	0.71	<LD	1.78	0.99	0.1	0.1	1.49
Benzaldehído	0.97	2.28	0.95	1.53	0.7	<LD	1.24	2.26	0.11	0.11	0.22
Valeraldehído, isovaleraldehído	<LD	<LD	3.37	1.37	<LD	0.9	3.41	4.68	<LD	<LD	2.48
o,m,p-Tolualdehído	0.27	0.71	0.24	0.14	0.14	0.42	0.34	0.85	<LD	0.03	<LD
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.6	0.45	0.93	0.45	0.13	0.15	0.37	1.92	<LD	<LD	0.23

<LD: Menor al límite de detección

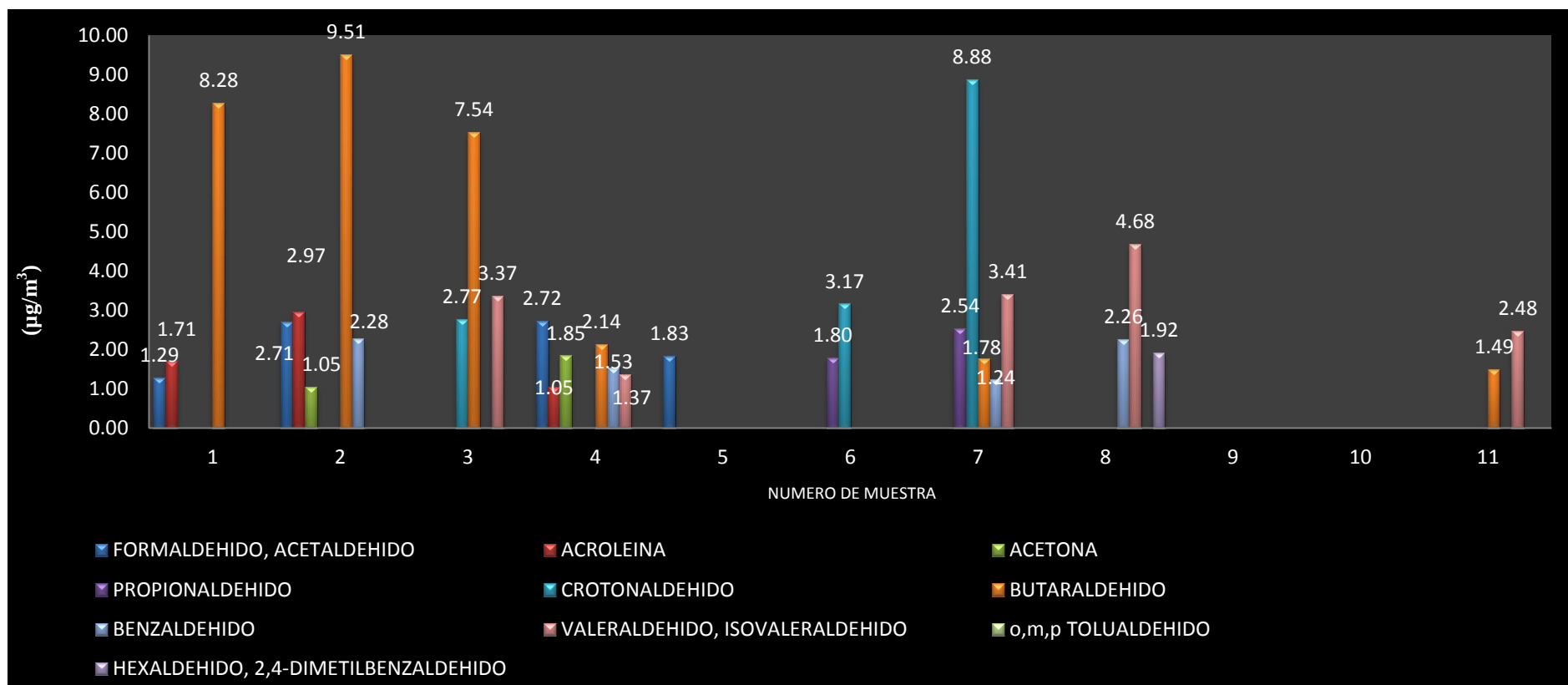


Figura 20. Niveles de concentración de compuesto carbonilo por muestra en S 1 periodo 2015-2016.

En la Tabla X y Figura 21 se muestran los resultados de concentración promedio por compuesto carbonilo, el compuesto butiraldehído presenta el nivel de concentración mas alto, seguido de valeraldehído y crotonaldehído con concentraciones promedio de 2.97, 1.47 y 1.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, así mismo se observa que para los compuestos de alto impacto a la salud (cancerígenos para humanos) como lo son el formaldehído y acroleína los niveles de concentración promedio fueron 0.78 y 0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Los compuestos carbonilo restantes presentaron concentraciones promedio por debajo de 1.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla XI. Concentración promedio de Compuestos Carbonilo S1, durante el periodo de muestreo.

COMPUESTO CARBONILO	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	0.78
Acroleína	0.65
Acetona	0.38
Propionaldehído	0.64
Crotonaldehído	1.43
Butiraldehído	2.97
Benzaldehído	0.94
Valeraldehído, isovaleraldehído	1.47
o,m,p-Tolualdehído	0.29
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.48

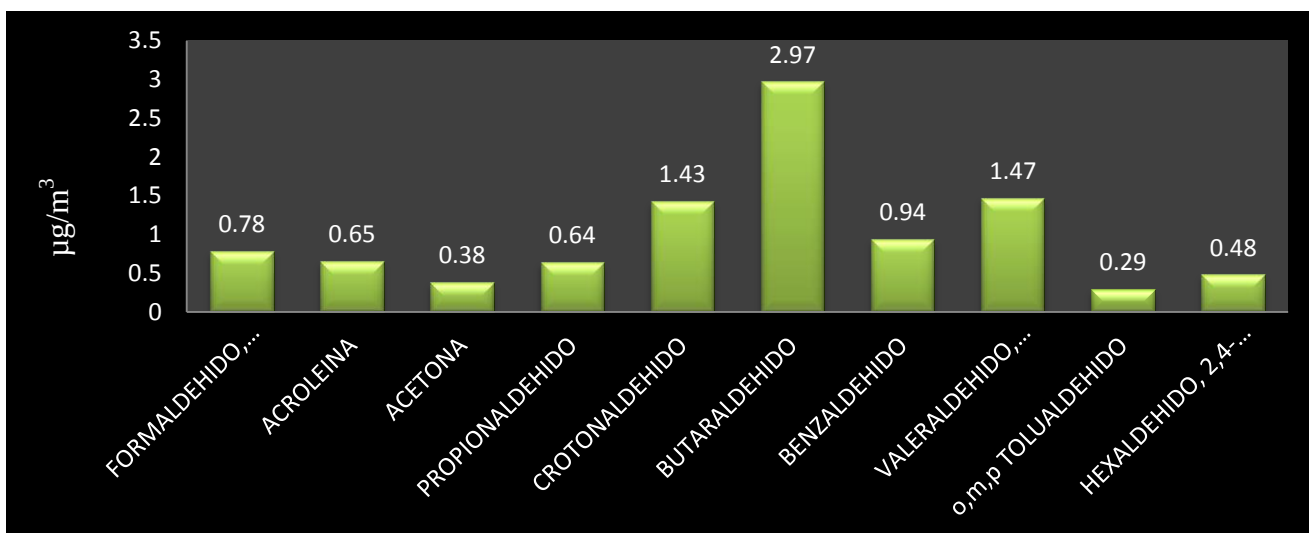


Figura 21. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo durante el periodo 2015-2016 sitio 1.

En la Tabla XI y Figura 22 se observan los niveles concentración promedio de compuestos carbonilo, comparándolos por periodo P-V vs O-I. Para el periodo P-V predominaron los compuestos Butiraldehído, Formaldehído y Acroleína con concentraciones de 5.64, 1.71 y 1.31 μm^3 respectivamente, para el periodo O-I predominaron los compuestos Crotonaldehído, Valeraldehído y Propionaldehído con concentraciones de 2.01, 1.91 y 0.82 μm^3 respectivamente.

Tabla XII. Niveles de concentración (μm^3) promedio de compuestos carbonilo durante el periodo P-Ve vs O- I en S1.

COMPUESTO CARBONILO	ESTACIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	P-V	O-I
Formaldehído	1.71	0.00
Acroleína	1.31	0.09
Acetona	0.72	0.10
Propionaldehído	0.42	0.82
Crotonaldehído	0.73	2.01
Butiraldehído	5.64	0.74
Benzaldehído	1.29	0.66
Valeraldehído, isovaleraldehído	0.95	1.91
o,m,p-Tolualdehído	0.30	0.27
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.51	0.45

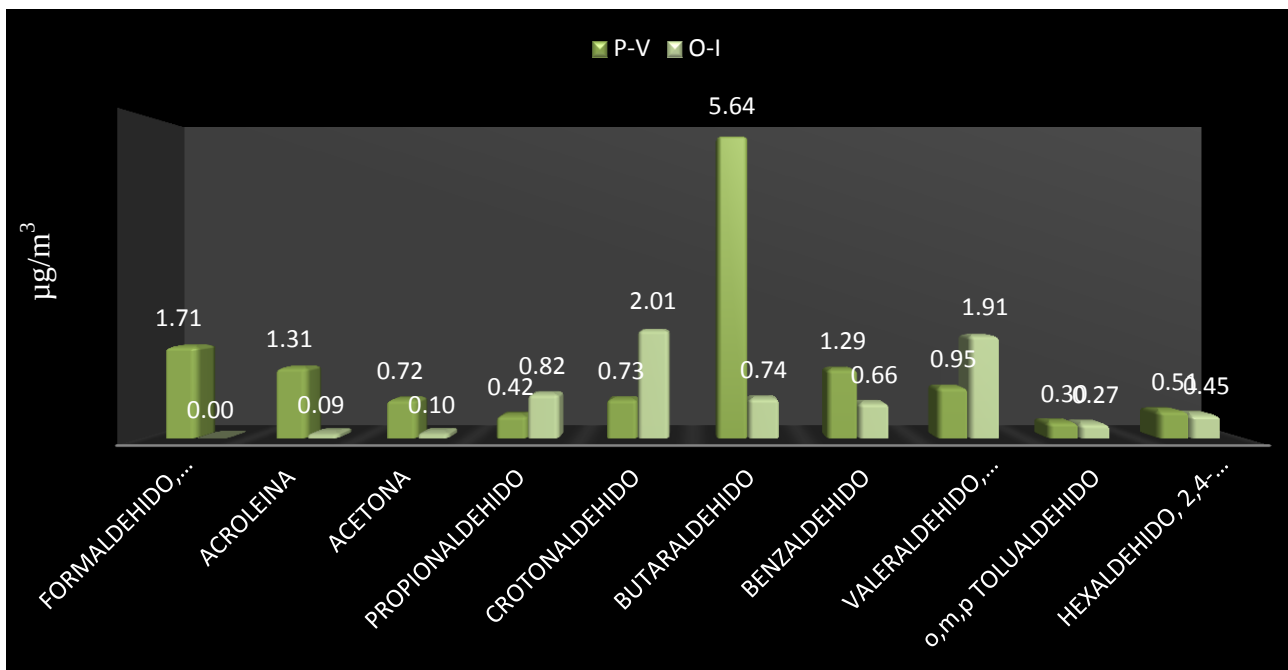


Figura 22. Comparación de niveles de compuestos carbonilo P- V vs O-I periodo 2015-2016.

IV.2.2 Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (S2).

Como se muestra en la Tabla XII y Figura 23, la cantidad de compuestos carbonilo por muestra es variada, encontrándose el mayor número de compuestos carbonilo en las muestras número 17 y 19 con 10 compuestos, seguido de la muestra 12 con 9 compuestos y la muestra número 18 con 8 compuestos, las muestras restantes presentan menor número de compuestos.

El compuesto Propionaldehído estuvo presente en 15 de las 19 muestras, además presentó la mayor concentración en la muestra número 17 con una concentración de $16.57 \mu/m^3$, también estuvo presente en las muestras 9 y 8 con concentraciones de 2.75 y $2.12 \mu/m^3$ respectivamente, otro compuesto carbonilo que se presentó con altas concentraciones fue el compuesto Valeraldehído el cual estuvo presente en las muestras 17, 8 y 9 con concentraciones de 15.66, 4.76 y $4.24 \mu/m^3$ respectivamente. Así mismo, el Benzaldehído estuvo presente en las muestras 17, 5 y 19 con concentraciones de 9.85, 5.18 y $1.59 \mu/m^3$ respectivamente. Los otros compuestos carbonilo se encontraron presentes en concentraciones menores a $9.85 \mu/m^3$. El compuesto formaldehído estuvo presente en 12 de las 19 muestras, el mayor nivel de este compuesto fue en la muestra 11 con una concentración de 7.17 μ/m^3 .

Tabla XIII. Resultados de concentración de compuestos carbonilo por muestra en S 2 periodo 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	MUESTRA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Formaldehído	<LD	<LD	<LD	3.709	4.838	3.811	<LD	<LD	<LD	<LD	7.171	4.882	2.10	1.12	2.12	0.73	4.48	0.63	4.43
Acroleína	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9.810	9.810	0.20	<LD	1.07	<LD	3.61	<LD	0.26
Acetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.89	0.56	6.70
Propionaldehído	1.167	<LD	0.682	0.182	0.999	0.007	0.706	2.120	2.748	2.062	0.777	1.145	<LD	<LD	0.04	<LD	16.57	1.09	0.68
Crotonaldehído	0.347	<LD	2.775	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.561	<LD	<LD	<LD	<LD	8.86	<LD	0.83
Butiraldehído	<LD	0.084	7.539	0.150	1.136	<LD	0.483	<LD	4.940	1.096	2.310	1.774	<LD	<LD	5.95	<LD	3.97	5.09	1.59
Benzaldehído	<LD	<LD	0.947	<LD	5.184	0.261	<LD	<LD	<LD	<LD	1.528	1.980	<LD	<LD	1.49	<LD	9.85	0.60	1.59
Valeraldehído, isovaleraldehído	<LD	<LD	3.373	<LD	<LD	<LD	<LD	4.762	4.236	3.391	<LD	3.941	<LD	<LD	<LD	<LD	15.66	1.07	1.01
o,m,p-Tolualdehído	0.038	<LD	0.240	<LD	0.239	<LD	0.106	<LD	<LD	<LD	0.427	0.210	<LD	<LD	0.18	<LD	0.89	0.38	0.98
Hexaldehído, 2,4- dimetilbenzaldehído	0.015	<LD	0.934	<LD	0.445	<LD	0.314	1.007	0.964	0.772	0.344	0.599	<LD	<LD	0.30	<LD	0.86	0.94	1.34

<LD: Menor al límite de detección

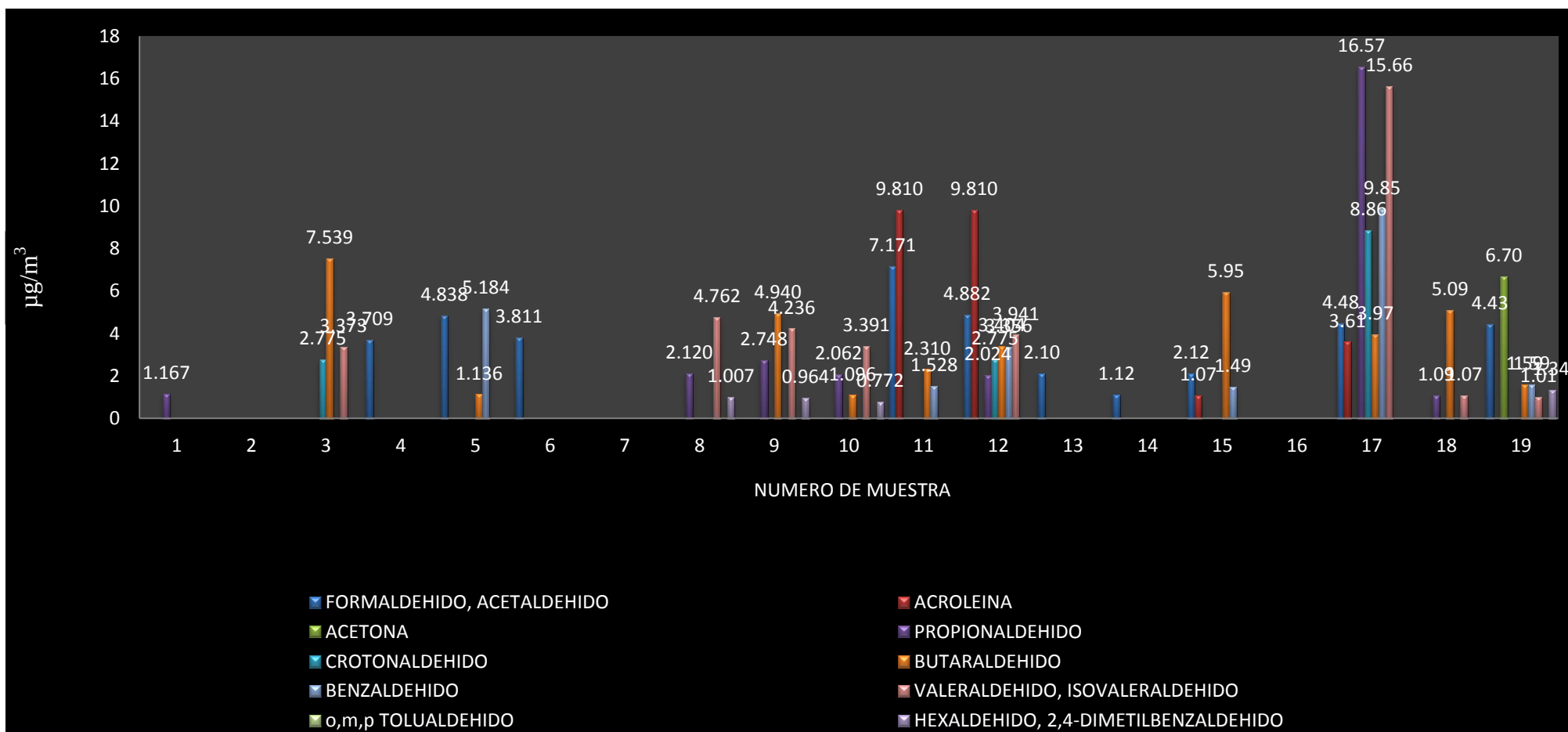


Figura 23. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra en S2 periodo 2015-2016.

En la Tabla XIII y Figura 24 se muestran los resultados de concentración promedio por compuesto carbonilo. El compuesto Formaldehído presentó el nivel de concentración más alto, seguido de Butiraldehído y valeraldehído con concentraciones promedio de 1.94, 1.90 y 1.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Los compuestos carbonilo restantes presentaron concentraciones promedio por debajo de 1.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla XIV. Resultados de concentración promedio de Compuestos Carbonilo en S2, durante el periodo 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	1.94
Acroleína	0.88
Acetona	0.43
Propionaldehído	1.62
Crotonaldehído	0.69
Butiraldehído	1.90
Benzaldehído	1.16
Valeraldehído, isovaleraldehído	1.83
o,m,p-Tolualdehído	0.18
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.45

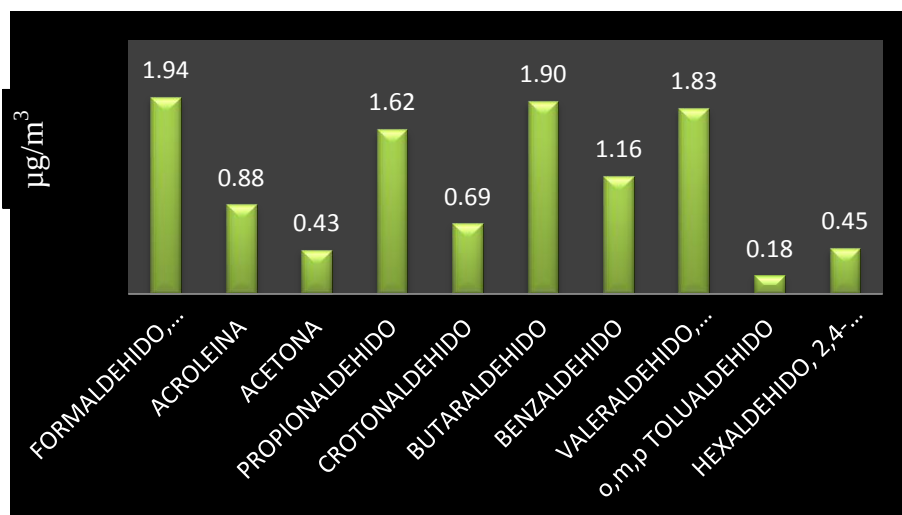


Figura 24. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo en S2 periodo 2015-2016.

En la Tabla XIV y Figura 25 se observan los niveles promedio de concentración de compuestos carbonilo, comparándolos por periodo P-V vs O-I. Para el periodo P-V predominaron los compuestos Valeraldehído, Butiraldehído y Formaldehído con concentraciones de 1.58, 1.54 y 1.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Para el periodo O-I predominaron Butiraldehído, Formaldehído y Propionaldehído con concentraciones de 2.49, 2.39 y 2.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Tabla XV. Comparación de concentración de compuestos carbonilo durante el periodo estacional P-V vs O-I 2015-2016 S2.

COMPUESTO CARBONILO	ESTACIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	P-V	O-I
Formaldehído	1.24	2.39
Acroleína	0.09	1.85
Acetona	<LD	0.91
Propionaldehído	1.07	2.13
Crotonaldehído	0.31	1.10
Butiraldehído	1.54	2.49
Benzaldehído	0.64	1.72
Valeraldehído, isovaleraldehído	1.58	2.01
o,m,p-Tolualdehído	0.06	0.33
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.45	0.42

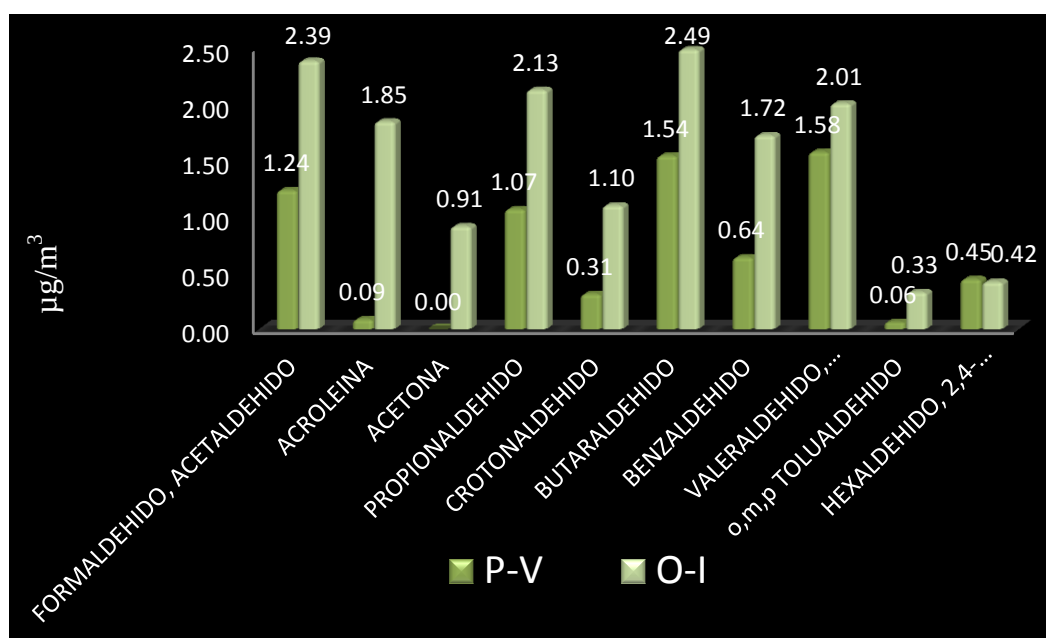


Figura 25. Niveles de concentración de compuestos carbonilo en S2 P-V vs O-I periodo 2015-2016.

IV.2.3 Laboratorio de la Secretaría de Protección al Ambiente (S3).

Como se muestra en la Tabla XV y Figura 26 la cantidad de carbonilos por muestra es variada encontrándose el mayor número de compuestos carbonilo en las muestras número 3 y 6 con 7 compuestos, seguido de las muestras 8 con 4 compuestos y las muestras número 4 y 7 con 3 compuestos, las muestras restantes presentan menor número compuestos.

El compuesto Formaldehído presentó las mayores concentraciones en las muestras número 6 y 3 con 11.96 y $5.09 \mu/m^3$, respectivamente. Otro compuesto carbonilo que se presentó con altas concentraciones fue la Acroleína, el cual estuvo presente en las muestras 6 y 5 con 12.63 y $0.57 \mu/m^3$, respectivamente. Así mismo, el Propinaldehído estuvo presente en las muestras 6 y 7 con 9.97 y $6.41 \mu/m^3$, respectivamente. El resto de los compuestos carbonilo se encontraron presentes en concentraciones menores a $6.41 \mu/m^3$.

Tabla XVI. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra S3 periodo 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	MUESTRA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Formaldehído	<LD	<LD	5.09	<LD	<LD	11.959	<LD	<LD
Acroleína	<LD	<LD	<LD	<LD	0.575	12.632	<LD	<LD
Acetona	<LD	<LD	<LD	1.567	<LD	<LD	<LD	<LD
Propionaldehído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9.979	6.414	<LD
Crotonaldehído	<LD	<LD	1.15	0.018	0.365	<LD	0.812	0.949
Butiraldehído	<LD	<LD	3.44	0.271	<LD	4.036	<LD	1.114
Benzaldehído	<LD	<LD	2.36	<LD	<LD	5.107	<LD	<LD
Valeraldehído, isovaleraldehído	<LD	<LD	2.45	<LD	<LD	<LD	<LD	2.783
o,m,p-Tolualdehído	<LD	<LD	2.22	<LD	<LD	1.161	0.222	2.74
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	<LD	<LD	1.45	<LD	<LD	0.503	<LD	<LD

<LD: Menor al límite de detección

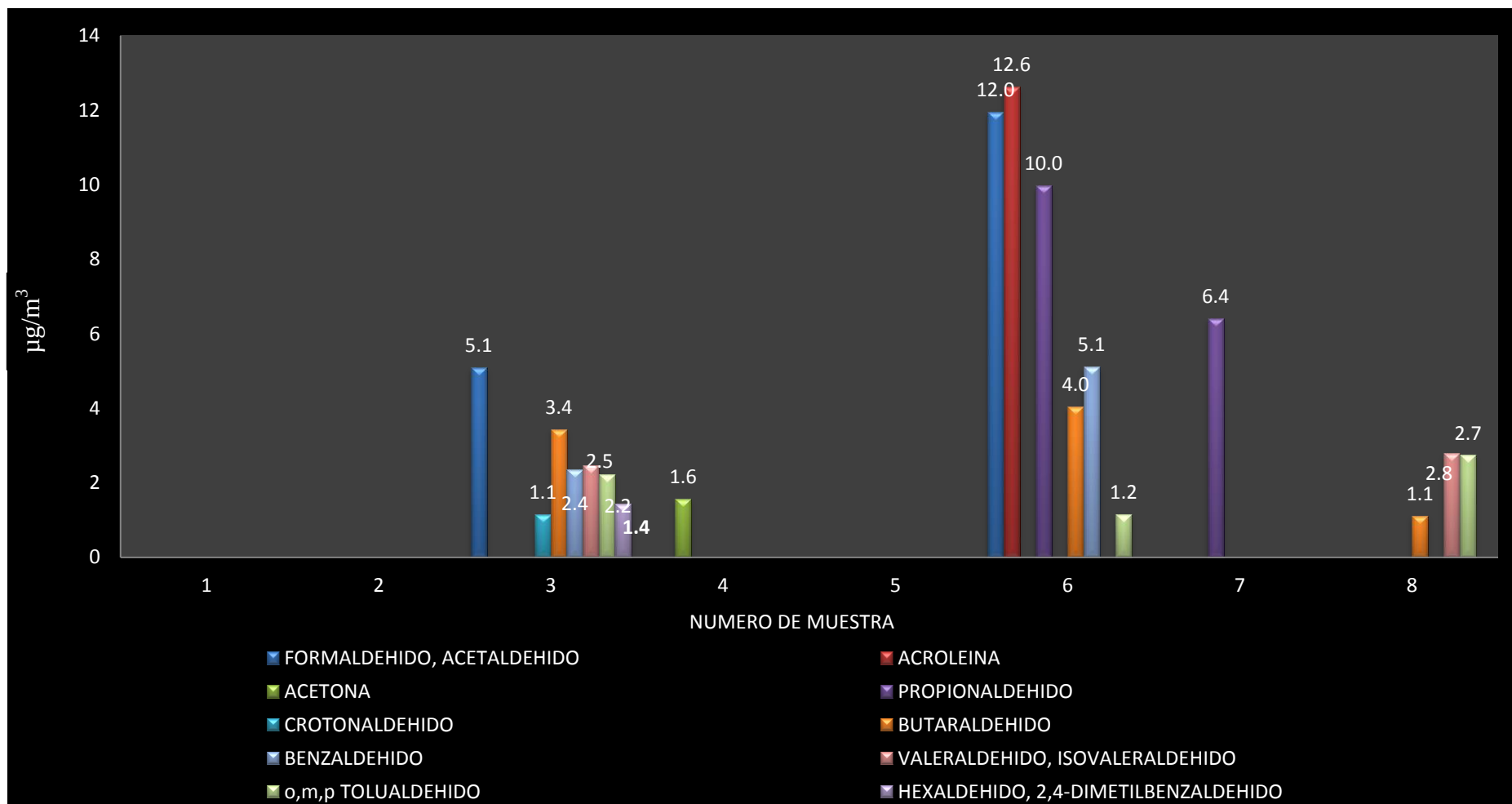


Figura 26. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra, en S3 durante el periodo 2015-2016.

En la Tabla XVI y Figura 27 se muestran los resultados de concentración promedio por compuesto carbonilo, el compuesto Formaldehído presenta el nivel de concentración mas alto, seguido Propionaldehído y Acroleína con concentraciones promedio de 2.13, 2.05 y 1.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Tabla XVII. Resultados de concentración promedio de compuestos carbonilo S3 periodo 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	2.13
Acroleína	1.63
Acetona	0.2
Propionaldehído	2.05
Crotonaldehído	0.41
Butiraldehído	1.11
Benzaldehído	0.93
Valeraldehído, isovaleraldehído	0.65
o,m,p-Tolualdehído	0.79
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.24

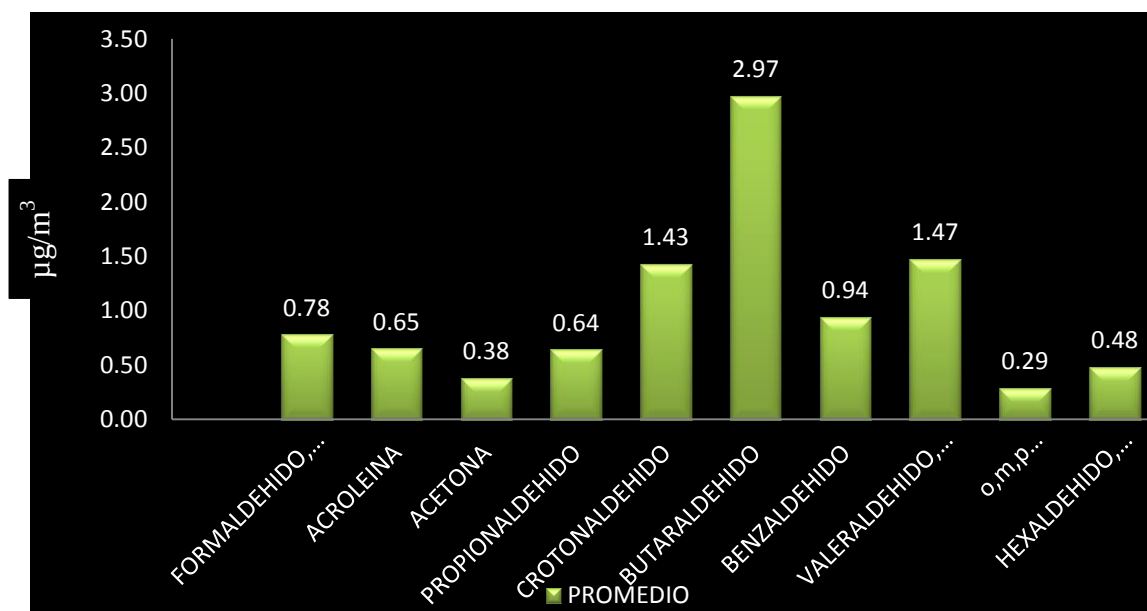


Figura 27. Concentración promedio de compuestos carbonilo S3, durante el periodo 2015-2016.

En la Tabla XVII y Figura 28 se observan los niveles promedio de concentración de compuestos carbonilo, comparándolos por los periodos P-V vs O-I. Para el P-V predominaron los compuestos Formaldehído, Butiraldehído y valeraldehído con concentraciones de 1.27, 0.93 y 0.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Para el periodo O-I predominaron Propionaldehído, Acroleína y Formaldehído con concentraciones de 4.10, 3.30 y 2.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Tabla XVIII. Comparación de niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo por periodo P-V vs O-I 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	ESTACIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	P-V	O-I
Formaldehído	1.27	2.99
Acroleína	<LD	3.30
Acetona	0.39	0.00
Propionaldehído	<LD	4.10
Crotonaldehído	0.29	0.53
Butiraldehído	0.93	1.29
Benzaldehído	0.59	1.28
Valeraldehído, isovaleraldehído	0.61	0.70
o,m,p- Tolualdehído	0.55	1.03
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.36	0.13

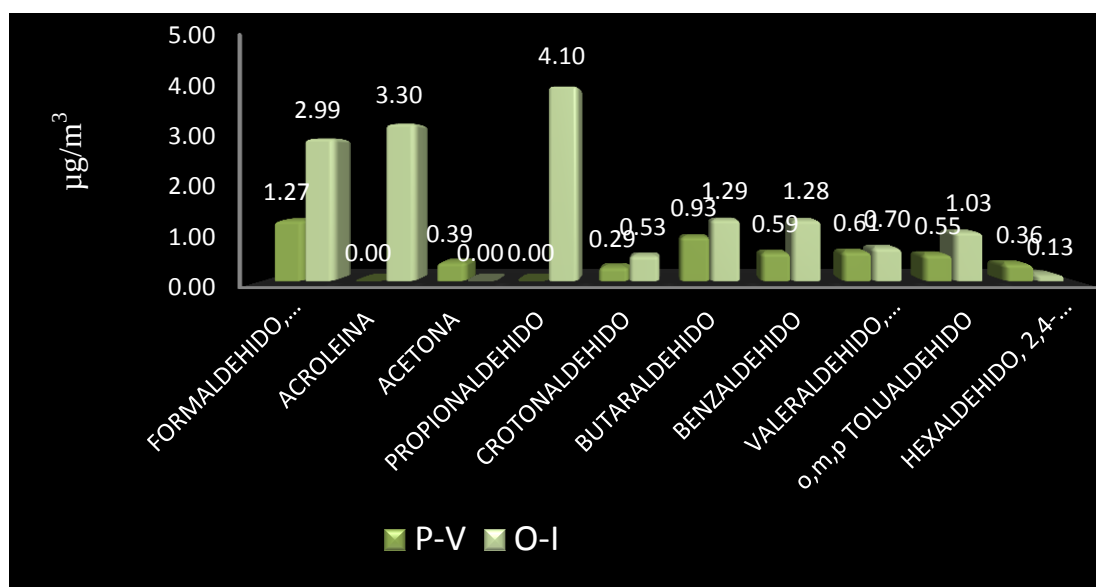


Figura 28. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por periodo P- V vs O-I en S3 durante 2015-206.

IV.2.4 La Mesa, secundaria #44 Ignacio Ramírez (S4).

Como se muestra en la Tabla XVIII y Figura 29, la cantidad de compuestos carbonilo por muestra es variada, encontrándose el mayor número de compuestos carbonilo en las muestras número 8 con 8 compuestos, seguido de las muestras 1 y 3 con 5 compuestos y las muestras 5 Y 7 con 4 compuestos. Las muestras restantes presentan menos compuestos.

El compuesto Acroleína presentó las mayores concentraciones en las muestras número 3 y 5 con 21.95 y 3.77 μm^3 , respectivamente. Otro compuesto carbonilo que se presento con altas concentraciones fue el Butiraldehído, el cual estuvo presente en las muestras 3 y 6 con 20.38 y 2.61 μm^3 , respectivamente. Asi mismo, el Valeraldehído estuvo presente en las muestras 3 y 8 con 13.54 y 1.06 μm^3 , respectivamente. El resto de los compuestos carbonilo se encontraron presentes en concentraciones menores a 3.77 μm^3 .

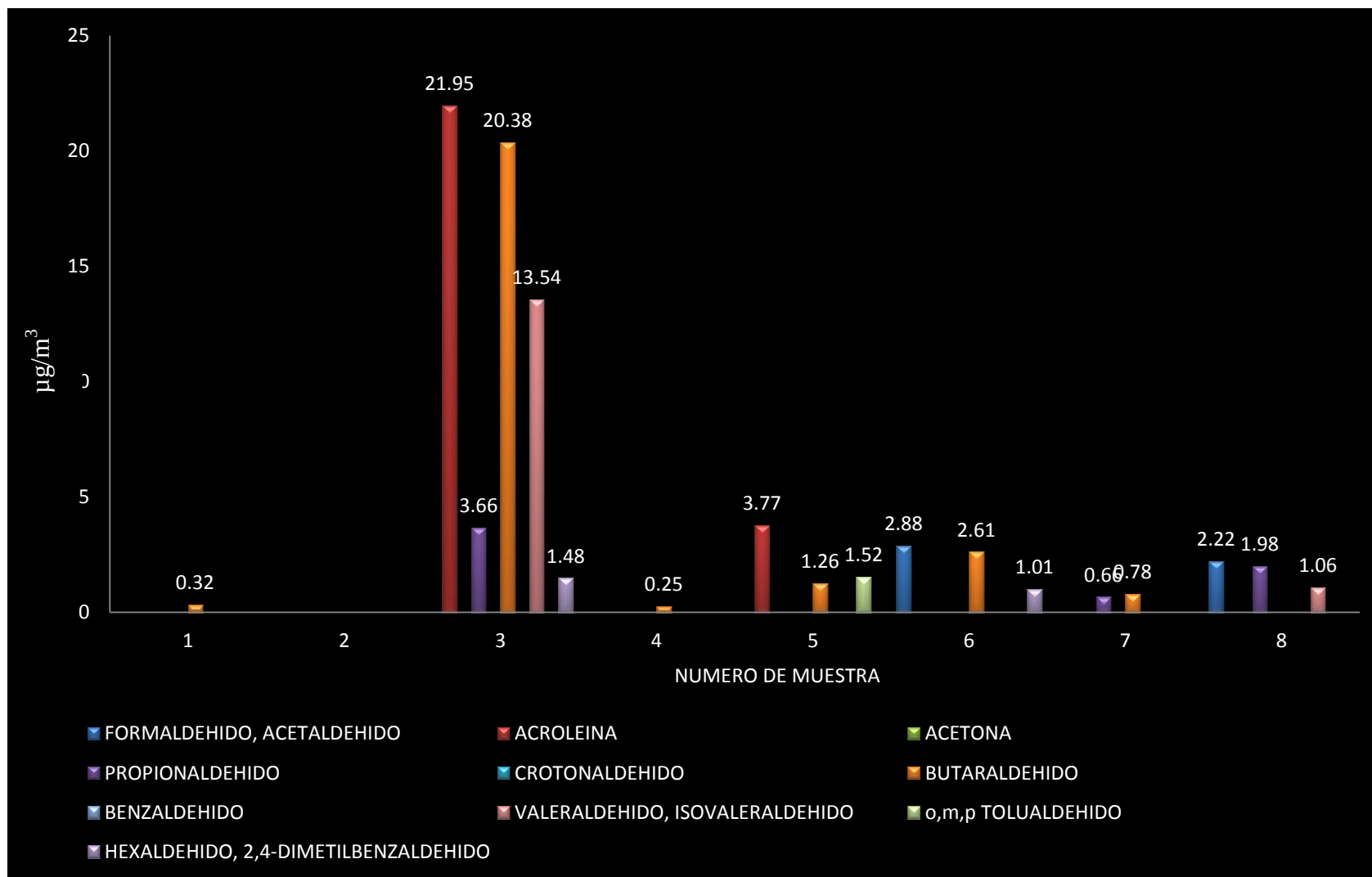


Figura 29. Niveles de concentración de compuestos carbonilo por muestra, S4 durante 2014-2015.

En la Tabla XIX y Figura 30 se muestran los resultados de concentración promedio por compuesto carbonilo, la Acroleína presenta el nivel de concentración mas alto, seguido de Butiraldehído y Valeraldehído con concentraciones promedio de 3.32, 3.23 y 1.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, asi mismo se observa que para el compuesto de alto impacto a la salud cancerígenos para humanos como lo es el Formaldehído los niveles de concentración promedio fue 0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla XIX. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo S4 periodo 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	PROMEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	0.65
Acroleína	3.32
Acetona	<LD
Propionaldehído	0.79
Crotonaldehído	0.03
Butiraldehído	3.23
Benzaldehído	0.10
Valeraldehído, isovaleraldehído	1.83
o,m,p-Tolualdehído	0.28
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.43

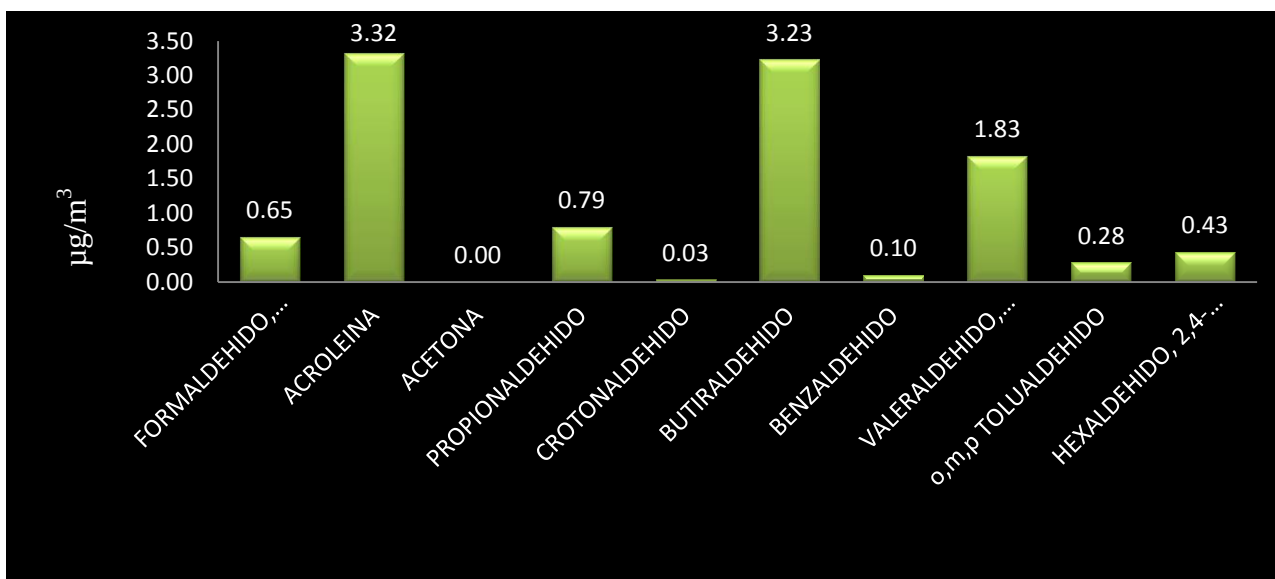


Figura 30. Niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo en S4 durante 2015-2016.

En la Tabla XX y Figura 31 se observan los niveles promedio de concentración de compuestos carbonilo, comparándolos por periodo P-V vs O-I. Para el periodo P-V predominaron los compuestos Acroleína, Butiraldehído y Valeraldehído con 5.51, 5.24 y 3.39 μm^3 , respectivamente. Para el periodo O-I predominaron Formaldehído, Butaraldehído y Acroleína con concentraciones de 1.27, 1.21 y 1.13 μm^3 , respectivamente.

Tabla XX. Comparación de niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo P-V vs O-I en S4 durante 205-2016.

COMPUESTO CARBONILO	ESTACION ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	P-V	O-I
Formaldehído	0.03	1.27
Acroleína	5.51	1.13
Acetona	<LD	<LD
Propionaldehído	0.91	0.66
Crotonaldehído	0.00	0.07
Butiraldehído	5.24	1.21
Benzaldehído	0.00	0.21
Valeraldehído, isovaleraldehído	3.39	0.26
o,m,p-Tolualdehído	0.02	0.54
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.37	0.49

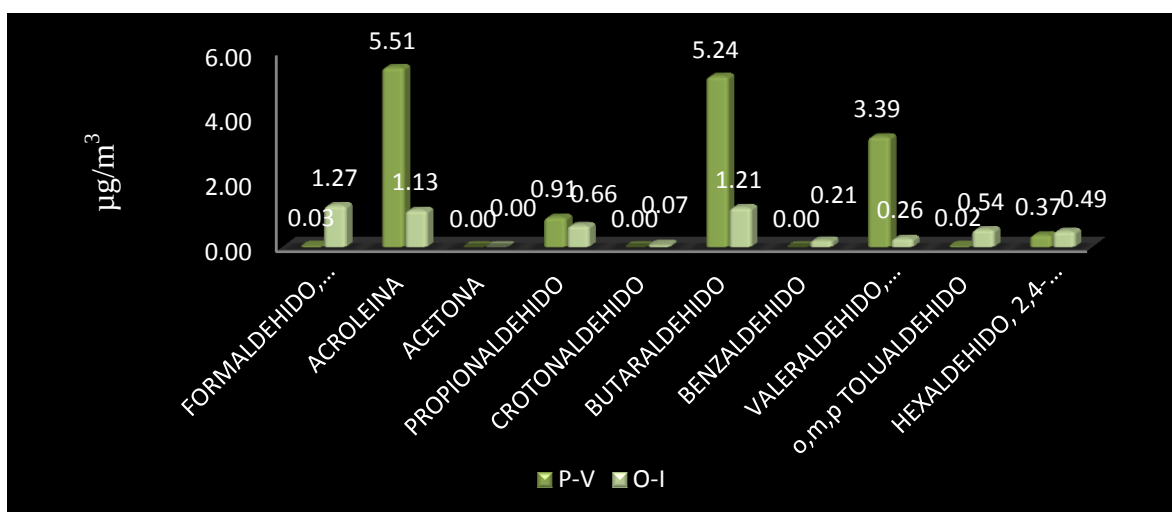


Figura 31. Comparación de niveles de concentración de compuestos carbonilo por periodo P-V vs O-I en S4 durante 2015-2016.

IV.3 Nivles de concentración promedio global por sitio de compuestos carbonilo durante 2015-2016

En la Tabla XX se muestran los parámetros estadísticos por sitio de los compuestos carbonilo y en la Figura 32 se muestran los resultados de concentración promedio por compuesto carbonilo en los diferentes sitios de muestreo. El sitio S4 presento mayores concentraciones promedio (mediana) de Butiraldehído con 3.23 (0.55) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de los sitios S1, S2 y S3 con niveles de concentración de 2.97 (149), 1.99 (1.10) y 1.11 (0.14) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectvamente. Asi miso este mismo sitio S4 presenta los mayores niveles de concentración promedio (mediana) de Acroleína, seguido del S2, S3 y S1 con concentraciones de 3.32 (005), 1.63 (0.00), 0.88 (0.00) y 0.65 (0.00) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. . El sitio Industrial S3 presentó mayores niveles de concentraciones promedio (mediana) de Formaldehído con 2.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.79), respecto a los sitios residenciales S2, S1 y S4 con concentraciones de 1.94 (0.00), 0.78 y 0.65 (0.01) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Los resultados de las pruebas no paramétricas de Kruskal-Wallis y comparaciones pareadas de Mann-Whitney para la mayoría de los compuestos carbonilo presentaron un valor de $p > 0.05$, indicándonos que no hay diferencia en la manera que se generan e impactan estos contaminantes en todas las áreas en donde se llevaron los muestros, excepto para Crotonaldehído en los sitios S3 y S4 y Benzaldehído en los sitios S1 y S4, presentando en ambos casos un valor de $p < 0.05$; este reultado nos indica que para estos compuestos en las áreas en donde se ubicaron estos sitios de muestreo si se presentan diferencias en su generación y en la manera que los impacta.

Tabla XXI. Valores estadísticos de compuestos carbonilo por sitio durante el periodo 2015-2016.

Sitio		Compuestos Carbonilo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
(Periodo de Muestreo)	Parámetro	FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	ACROLEÍNA	ACETONA	PROPIONALDEHÍDO	CROTONALDEHÍDO	BUTIRALDEHÍDO	BENZALDEHÍDO	VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO
S1 (05/03/2015 – 10/02/2016)	Promedio	0.78	0.65	0.38	0.64	1.43	2.97	0.94	1.47
	Mediana	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.43 ^a	0.04 ^b	1.49 ^a	0.95 ^c	0.90 ^a
	Q1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.11	0.00
	Q3	1.83	0.05	0.58	0.68	2.77	7.54	1.53	3.37
	Rango	0.00 - 2.72	0.00 - 2.97	0.00 – 1.85	0.00 – 2.54	0.00 – 8.88	0.00 – 9.51	0.00 – 2.28	0.00 – 4.68
	N	11	11	11	11	11	11	11	11
S2 (20/03/2015 – 18/02/2016)	Promedio	2.13	1.65	0.20	2.05	0.41	1.99	0.93	0.65
	Mediana	0.79 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.68 ^a	0.00 ^b	1.10 ^a	0.00 ^c	0.00 ^a
	Q1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Q3	3.82	0.43	0.00	4.81	0.92	2.86	1.77	1.84
	Rango	0.00 – 11.96	0.00 – 12.63	0.00 – 1.57	0.00 – 9.98	0.00 – 1.15	0.00 – 4.04	0.00 – 5.11	0.00 – 2.78
	N	8	8	8	8	8	8	8	8
S3 (24/03/2015 – 25/01/2016)	Promedio	1.89	0.92	0.43	1.57	0.69	1.11	1.15	1.78
	Mediana	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.19 ^b	0.14 ^a	0.00 ^c	0.00 ^a
	Q1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Q3	3.81	0.86	0.00	1.17	0.22	3.97	1.49	3.37
	Rango	0.00 – 7.17	0.00 – 9.81	0.00 – 6.70	0.00 – 16.57	0.00 – 8.86	0.00 – 7.54	0.00 – 9.85	0.00 – 15.66
	N	19	19	19	19	19	19	19	19
S4 (13/04/2015 – 14/01/2016)	Promedio	0.65	3.32	0.001	0.79	0.03	3.23	0.10	1.83
	Mediana	0.01 ^a	0.05 ^a	0.00 ^a	0.00 ^a	0.00 ^b	0.55 ^a	0.00 ^c	0.00 ^a
	Q1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00
	Q3	1.69	3.01	0.00	1.65	0.00	2.27	0.30	0.80
	Rango	0.00 – 2.88	0.00 – 21.95	0.00 – 0.01	0.00 – 3.66	0.00 – 0.27	0.00 – 20.38	0.00 – 0.43	0.00 – 13.54
	N	8	8	8	8	8	8	8	8

^aPara estos compuestos carbonilo, S1 = S2 = S3 = S4, todos $p > 0.05$

^bPara este compuesto carbonilo, S3 > S4, $p < 0.05$; S1 = S2 = S3, todos $p > 0.05$; S1 = S2 = S4, todos $p > 0.05$

^cPara este compuesto carbonilo, S1 > S4, $p < 0.05$; S1 = S2 = S3, todos $p > 0.05$; S2 = S3 = S4, todos $p > 0.05$

Continuación.

Sitio (Periodo de Muestreo)	Parámetro	Compuestos Carbonilo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		o,m,p-TOLUALDEHIDO	HEXALDEHIDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHIDO
S1 (05/03/2015 – 10/02/2016)	Promedio	0.29	0.48
	Mediana	0.24 ^a	0.37 ^a
	Q1	0.03	0.13
	Q3	0.42	0.60
	Rango	0.00 - 0.85	0.00 - 1.92
	N	11	11
S2 (20/03/2015 – 18/02/2016)	Promedio	0.79	0.24
	Mediana	0.04 ^a	0.31 ^a
	Q1	0.00	0.00
	Q3	1.96	0.38
	Rango	0.00 – 2.74	0.00 – 1.45
	N	8	8
S3 (24/03/2015 – 25/01/2016)	Promedio	0.18	0.43
	Mediana	0.11 ^a	0.00 ^a
	Q1	0.00	0.00
	Q3	0.24	0.93
	Rango	0.00 – 0.98	0.00 – 1.34
	N	19	19
S4 (13/04/2015 – 14/01/2016)	Promedio	0.28	0.43
	Mediana	0.01 ^a	0.05 ^a
	Q1	0.00	0.00
	Q3	0.49	0.97
	Rango	0.00 – 1.52	0.00 – 1.48
	N	8	8

^aPara estos compuestos carbonilo, S1 = S2 = S3 = S4, todos $p > 0.05$

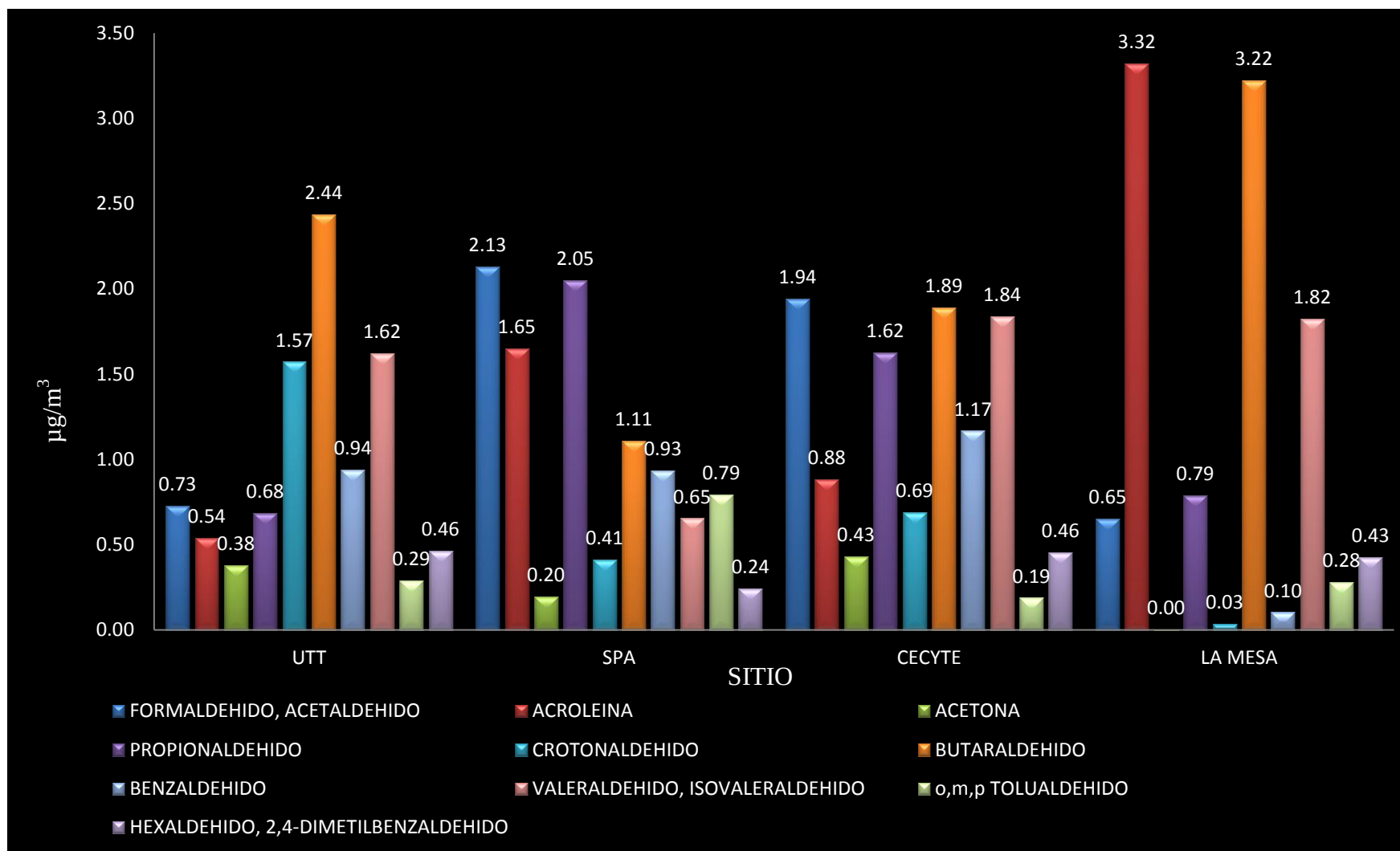


Figura 32. Concentración promedio de compuestos carbonilo por sitio durante el periodo 2015-2016.

Los resultados de la Tabla XXII y Figura 33 del periodo marzo 2015- febrero2016 muestran que el Butiraldehído es el compuesto carbonilo más abundante con una concentración promedio de 2.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de Acroleína con 1.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Valeraldehído con 1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y Formaldehído con 1.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla XXII. Niveles de concentración promedio global de compuestos carbonilo durante 2015-2016.

COMPUESTO CARBONILO	PROMEDIO GLOBAL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	1.38
Acroleína	1.62
Acetona	0.25
Propionaldehído	1.28
Crotonaldehído	0.64
Butiraldehído	2.30
Benzaldehído	0.78
Valeraldehído, isovaleraldehído	1.45
o,m,p-Tolualdehído	0.39
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.40

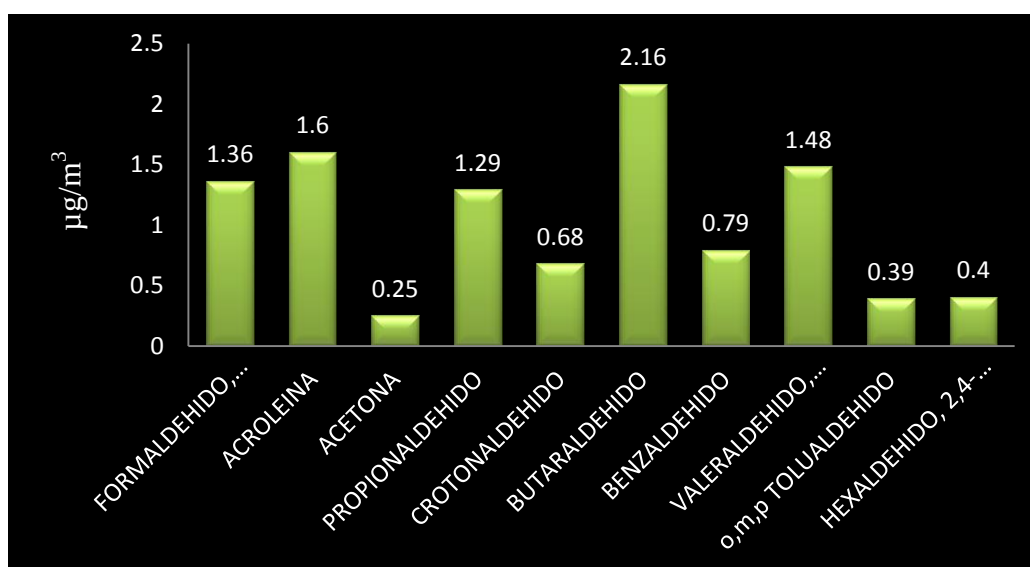


Figura 33. Concentración promedio global de compuestos carbonilo periodo 2015-2016, (todos los sitios de muestreo).

En la Tabla XXIII y Figura 34, se muestra las concentraciones promedio globales de compuestos carbonilo en los diferentes sitios. S2 presentó la mayor concentración de compuestos carbonilo con una concentración de $1.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido del S4 con $1.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, S3 con $1.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y S1 con $0.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla XXIII. Niveles de concentración promedio global de compuestos carbonilo durante el periodo de muestreo por sitio.

SITIOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
S1	S2	S3	S4
0.97	1.11	1.02	1.06

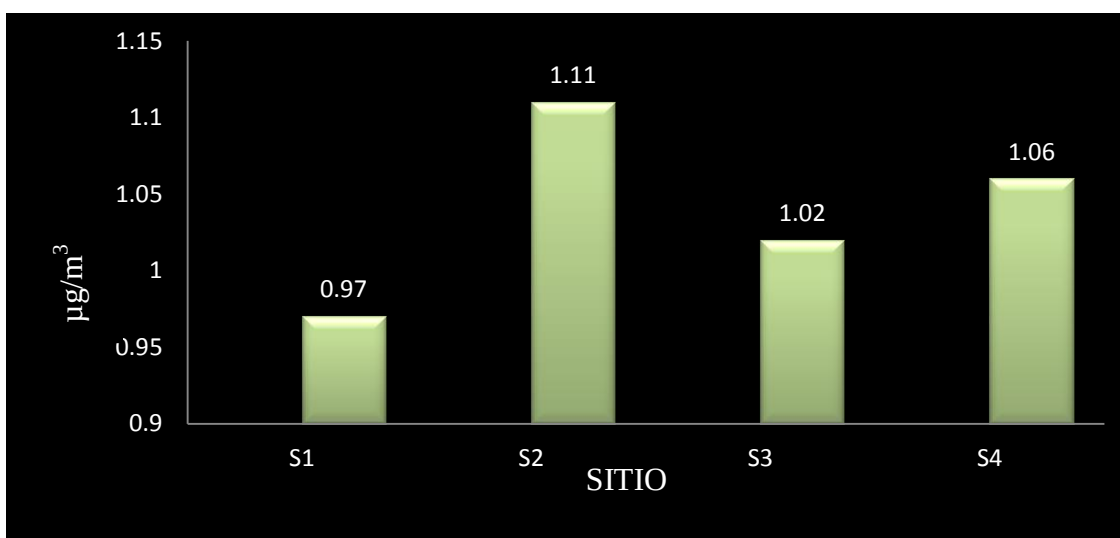


Figura 34. Niveles de concentración promedio globales por sitio de compuestos carbonilo durante el periodo de muestreo.

En la Tabla XXIV y Figura 35 se observan los niveles promedio globales de concentración de compuestos carbonilo, comparándolos por periodo P- V vs O-I. Para el P-V predominaron los compuestos Butiraldehído, Acroleína, Valeraldehído y Formaldehído con concentraciones de 3.34 , 1.73 , 1.63 y $1.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Para el periodo O-I predominaron Propionaldehído, Formaldehído, Acroleína y Butiraldehído con concentraciones de 1.93 , 1.66 , 1.59 y $1.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente.

Tabla XXIV. Comparación de concentración promedio global de compuestos carbonilo por estación PV-O-I periodo 2015-2016.

COMPUESTO	PERIODO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	P-V	O-I
Formaldehído	1.06	1.66
Acroleína	1.73	1.59
Acetona	0.28	0.25
Propionaldehído	0.60	1.93
Crotonaldehído	0.33	0.93
Butiraldehído	3.34	1.43
Benzaldehído	0.63	0.97
Valeraldehído, isovaleraldehído	1.63	1.22
o,m,p-Tolualdehído	0.23	0.54
Hexaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído	0.42	0.37

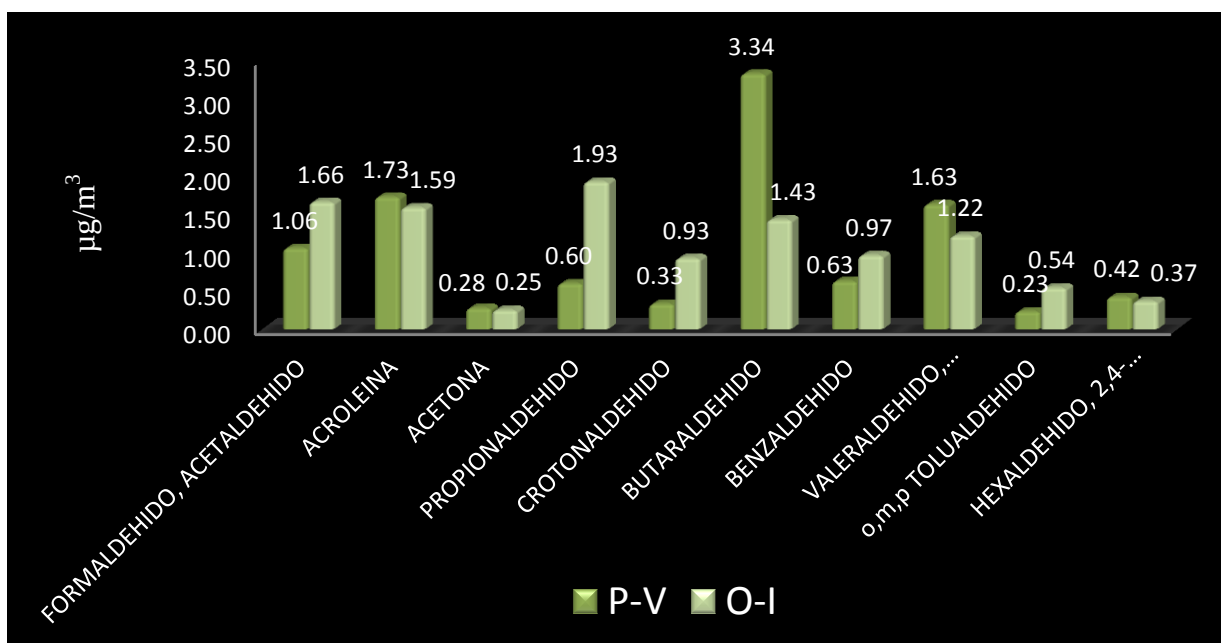


Figura 35. Comparación de concentración promedio global de compuestos carbonilo por periodo P-V vs O-I durante 2015-2016.

La concentración de compuestos carbonilos es relativamente similar en P-V, presentando un valor de $1.03\mu\text{g}/\text{m}^3$, respecto a O-I con $1.09\mu\text{g}/\text{m}^3$. Para el periodo P-V los niveles de concentración más altos fueron en el S4, seguido de S1, S2 y S3 con concentraciones de 1.55, 1.36, 0.70 y $0.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Para el periodo O-I los niveles de mayor concentración se registraron en S2, seguido de S3, S1 y S4 con concentraciones de 1.53, 1.53, 0.71 y $0.58\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente (Tabla XXV y Figura 36).

Tabla XXV. Comparación de niveles de concentración promedio y global de compuestos carbonilo en el periodo P-V vs O-I durante 2015-2016.

SITIO	ESTACIÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	P-V	O-I
S1	1.36	0.71
S2	0.70	1.53
S3	0.50	1.53
S4	1.55	0.58
GLOBAL	1.03	1.09

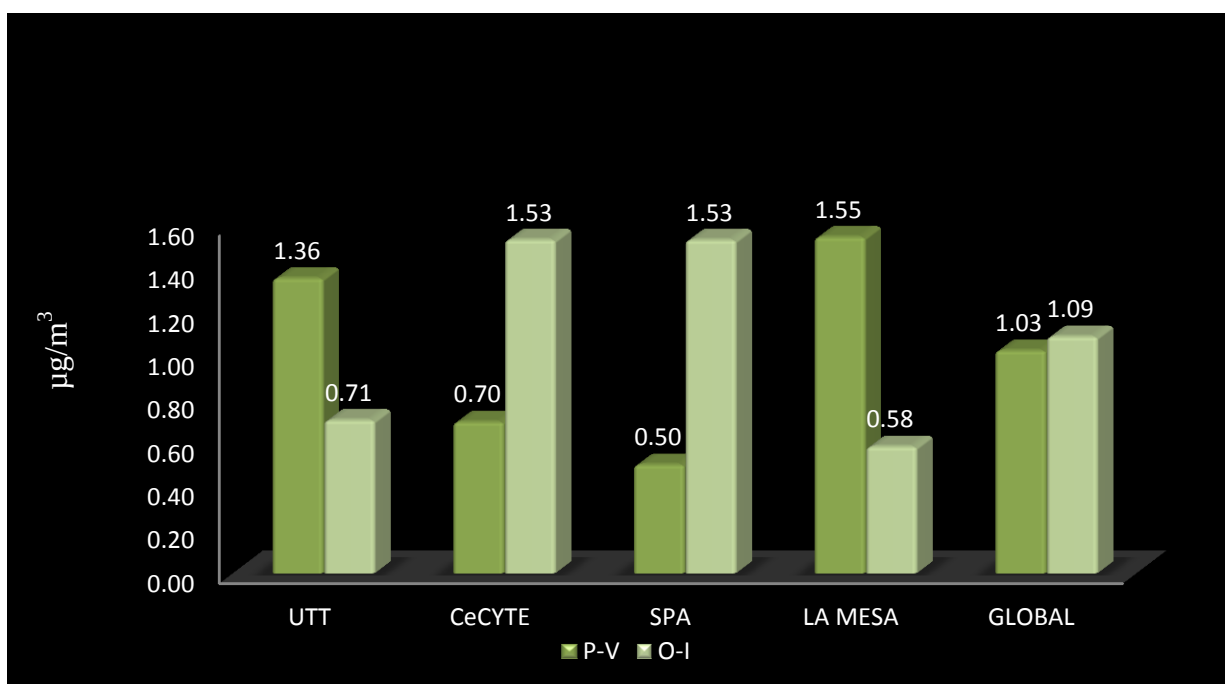


Figura 36. Comparación de niveles de concentración promedio de compuestos carbonilo durante los periodos P-V vs O-I durante 2015-2016.

IV.4 Tratamiento estadístico de datos

IV.4.1 Pruebas estadísticas de Anderson-Darling A-D (correlacion de resultados).

IV.4.1.1 Universidad Tecnológica de Tijuana (S1).

En la Tabla XXVI y Figura 37 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Anderson-Darling para distribución normal, de acuerdo al valor p y con base en las hipótesis de A-D, para los resultados de compuestos carbonilo en el S1 solamente dos de los compuestos carbonilo Benzaldehído y o,m,p-Tolualdehído presentan una distribución normal ya que los valores de p de 0.307 y 0.166 respectivamente, por lo tanto los datos siguen una distribución normal para los compuestos restantes el valor de p fue menor a 0.05, por lo tanto no prestan una distribución normal.

Tabla XXVI. Estadístico de Prueba Anserson- Darling S1

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.005		X
ACROLEÍNA	<0.005		X
ACETONA	<0.005		X
PROPIONALDEHÍDO	0.005		X
CROTONALDEHÍDO	<0.005		X
BUTARALDEHÍDO	<0.005		X
BENZALDEHÍDO	0.307	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	0.025		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	0.166	X	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	0.016		X

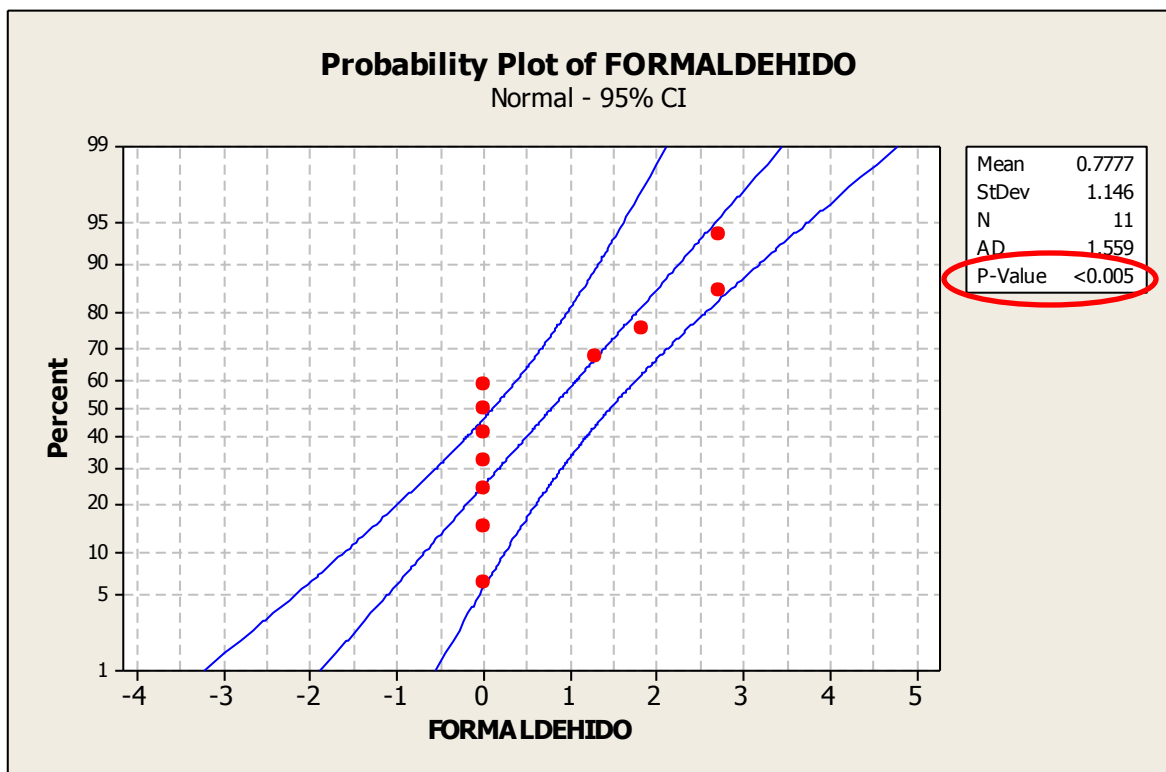


Figura 37. Estadístico de prueba de A-D para Formaldehído en S1.

Los estadísticos de prueba para los demás compuestos carbonilo en el S1 se muestran en el anexo II figuras 56-64.

IV.4.1.2 Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de Baja California (S2).

En la Tabla XXVII y Figura 38 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba A-D para distribución normal, de acuerdo al valor $p < 0.05$ la distribución no es normal.

Tabla XXVII. Estadístico de prueba Anderson-Darling S2.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI ($p > 0.05$)	NO ($p < 0.05$)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.005		X
ACROLEÍNA	<0.005		X
ACETONA	<0.005		X

PROPIONALDEHÍDO	<0.005		X
CROTONALDEHÍDO	<0.005		X
BUTARALDEHÍDO	<0.005		X
BENZALDEHÍDO	<0.005		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.005		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.005		X
HEXALDEHÍDO, 2,4- DIMETILBENZALDEHÍDO	0.009		X

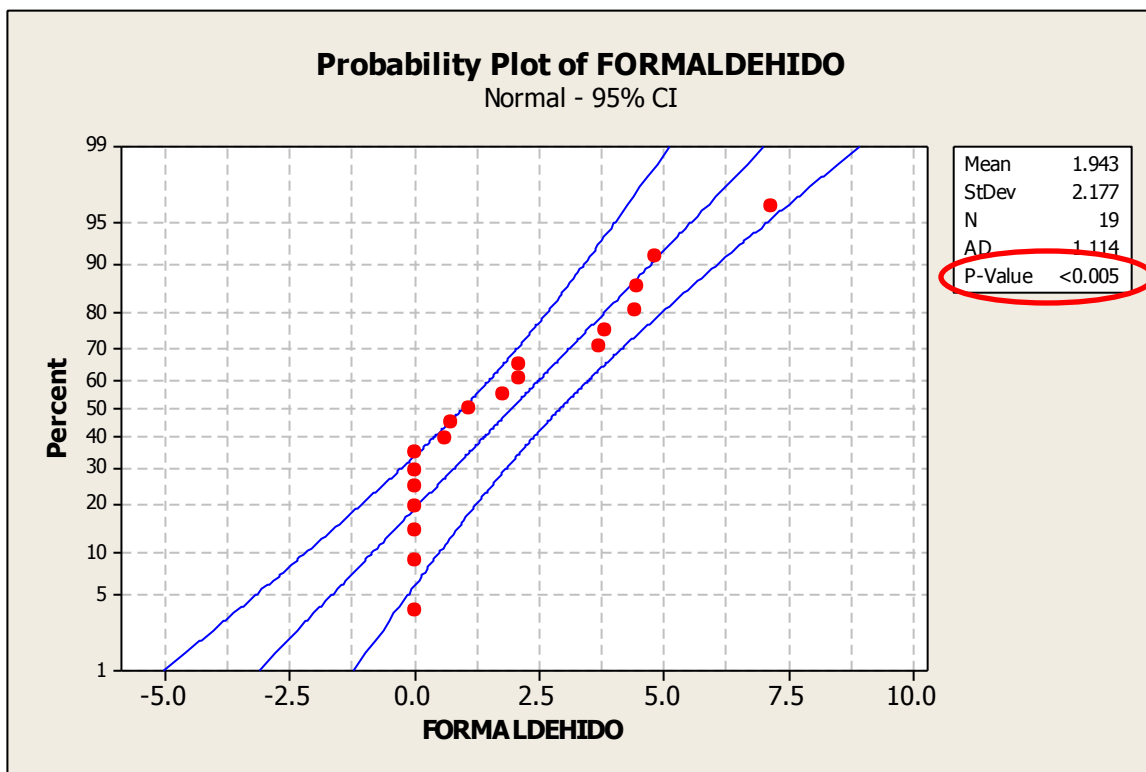


Figura 38. Estadístico de prueba de A-D para Formaldehído S2.

Los estadísticos de prueba para los demás compuestos carbonilo en el S2 se muestran en el anexoII figuras 65-72.

IV.4.1.3 Laboratorio de la Secretaría de Protección al Ambiente (S3).

En la Tabla XXVIII y Figura 39 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba A-D para distribución normal, de acuerdo al valor de p fue menor a 0.05 por lo tanto no prestan una distribución normal.

Tabla XXVIII. Estadístico de Prueba Anderson-Darling S3.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.005		X
ACROLEÍNA	<0.005		X
ACETONA	<0.005		X

PROPIONALDEHÍDO	<0.005		X
CROTONALDEHÍDO	<0.005		X
BUTARALDEHÍDO	<0.005		X
BENZALDEHÍDO	<0.005		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.005		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.005		X
HEXALDEHÍDO, 2,4- DIMETILBENZALDEHÍDO	0.009		X

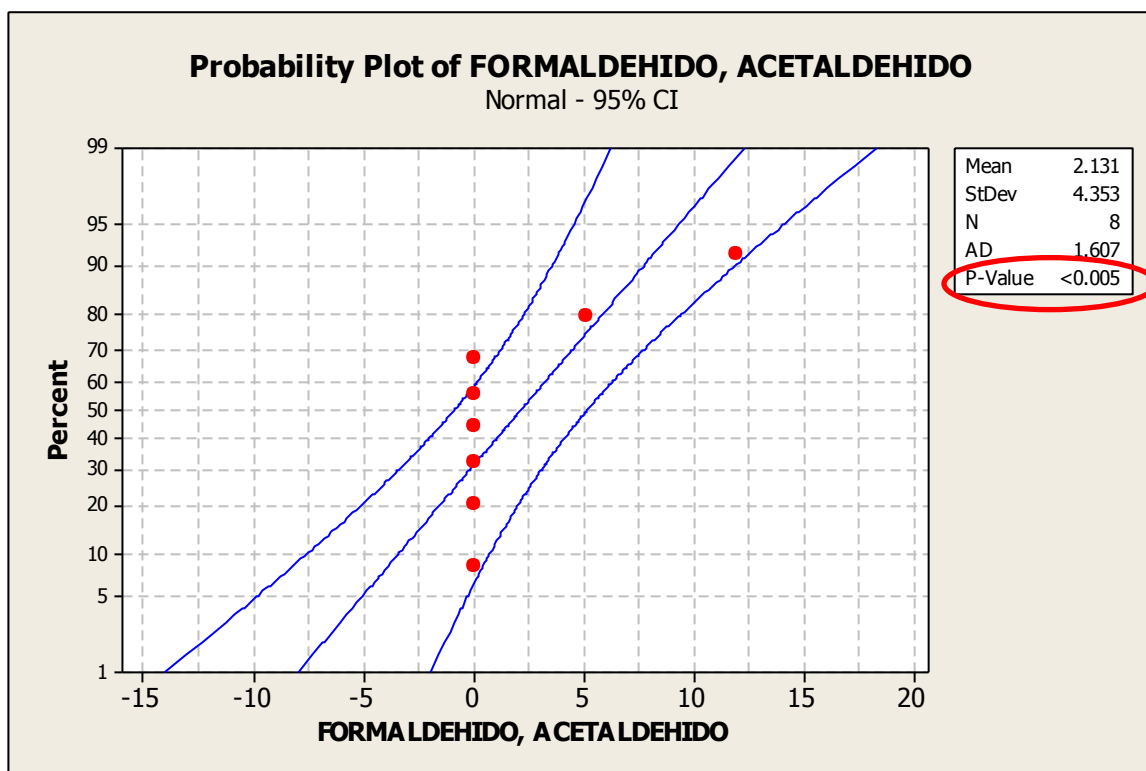


Figura 39. Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehído S3.

Los estadísticos de prueba para los demás compuestos carbonilo en el S3 se muestran en el anexoII figuras 73-81.

IV.4.1.4 Secundaria #44 Ignacio Ramírez, S4.

En la Tabla XXIX y Figura 40 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba A-D para distribución normal, de acuerdo al valor p menor a 0.05 los datos no prestan una distribución normal.

Tabla XXIX. Estadístico de prueba Anderson-darling S 4.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.005		X
ACROLEÍNA	<0.005		X
ACETONA	<0.005		X
PROPIONALDEHÍDO	<0.005		X
CROTONALDEHÍDO	<0.005		X
BUTARALDEHÍDO	<0.005		X
BENZALDEHÍDO	<0.005		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.005		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.005		X
HEXALDEHÍDO, 2,4- DIMETILBENZALDEHÍDO	0.009		X

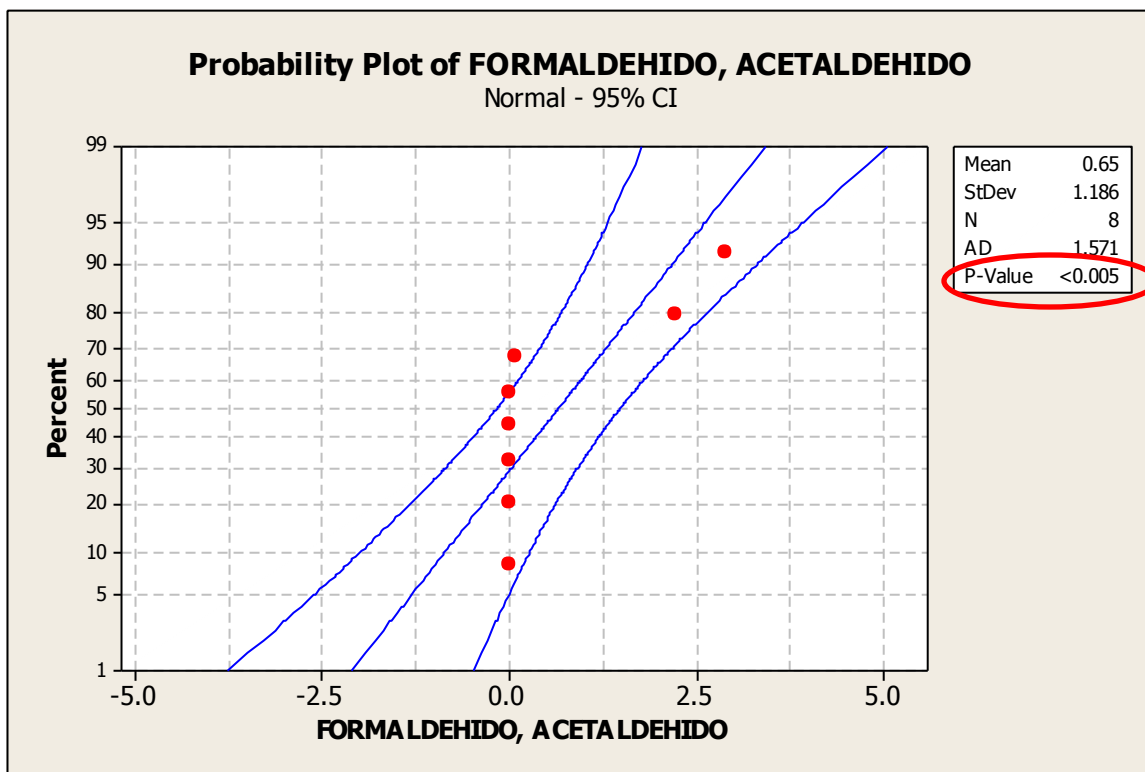


Figura 40. Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehido S4.

Los estadísticos de prueba para los demás compuestos carbonilo en el S4 se muestran en el anexoII figuras 82-90.

IV.4.2 Pruebas de normalidad de Anderson-Darling A-D normalizando los datos.

En la Tabla XXX se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Anderson-Darling normalizando datos, de acuerdo al valor p mayor a 0.05, para los compuestos carbonilo en el S1 Crotonaldehído, Propionaldehído, Bbenzalaldehído, Butiralaldehído, Valeralaldehído, Tolualaldehído y Hexaldehído presentan una distribución normal, para el resto de los compuestos el valor de p fue menor a 0.05 por lo tanto no presentan distribución normal.

Tabla XXX. Estadístico de Prueba Anderson- Darling normalizando datos S1.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.005		X
ACROLEÍNA	<0.005		X
ACETONA	<0.005		X
PROPIONALDEHÍDO	0.688	X	
CROTONALDEHÍDO	0.06	X	
BUTARALDEHÍDO	0.248	X	
BENZALDEHÍDO	0.063	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	0.005		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	0.185	X	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	0.747	X	

Los estadísticos de prueba aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S1 se muestran en el anexo III figuras 91-100.

En la Tabla XXXI se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Anderson-Darling (ln), los valores de p fueron menores a 0.05, por lo tanto la distribución no es normal.

Tabla XXXI. Estadístico de Prueba Anderson- Darling normalizando datos S2 CECyTE.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.05		X
ACROLEÍNA	<0.05		X
ACETONA	<0.05		X
PROPIONALDEHÍDO	<0.05		X
CROTONALDEHÍDO	<0.05		X
BUTARALDEHÍDO	<0.05		X
BENZALDEHÍDO	<0.05		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.05		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.05		X
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	<0.05		X

Los estadísticos de prueba aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S2 se muestran en el anexo III figuras 101-110.

En la Tabla XXXII se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Anderson-Darling (ln) los valores de p fueron menores a 0.05, por lo tanto no prestan una distribución normal.

Tabla XXXII. Estadístico de Prueba Anderson- Darling aplicando normalizando datos S3

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.05		X
ACROLEÍNA	<0.05		X
ACETONA	<0.05		X
PROPIONALDEHÍDO	<0.05		X
CROTONALDEHÍDO	<0.05		X
BUTARALDEHÍDO	<0.05		X
BENZALDEHÍDO	<0.05		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.05		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.05		X
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	<0.05		X

Los estadísticos de prueba aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S3 se muestran en el anexo III figuras 111-120.

En la Tabla XXXIII se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Anderson-Darling (ln), el valor de p fue menor a 0.05 por lo tanto no presentan una distribución normal.

Tabla XXXIII. Estadístico de Prueba Anderson- Darling normalizando datos S4.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.05		X
ACROLEÍNA	0.303	X	
ACETONA	<0.05		X
PROPIONALDEHÍDO	<0.05		X
CROTONALDEHÍDO	<0.05		X
BUTARALDEHÍDO	0.373	X	
BENZALDEHÍDO	<0.05		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.05		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.05		X
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	<0.05		X

Los estadísticos de prueba aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S4 se muestran en el anexo III figuras 121-130.

IV.4.3 Pruebas estadísticas de Rayan-Joiner R-J (Correlacion de resultados).

IV.4.3.1 Universidad Tecnológica de Tijuana (S1).

En la Tabla XXXIII y Figura 41 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner , de acuerdo al valor $p < 0.05$ en el S1 los compuestos carbonilo Acetaldehído, Acroleína, Acetona, Benzaldehído, Valeraldehído y o,m,p-Tolualdehído presentan una distribución normal. Para los compuestos restantes el valor de p fue menor a 0.05 no presentan distribución normal.

Tabla XXXIV. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner S1.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	>0.1	X	
ACROLEÍNA	>0.1	X	
ACETONA	>0.1	X	
PROPIONALDEHÍDO	<.05		X
CROTONALDEHÍDO	<.05		X
BUTARALDEHÍDO	<.05		X
BENZALDEHÍDO	>0.1	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	>0.1	X	
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	>0.1	X	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	0.011		X

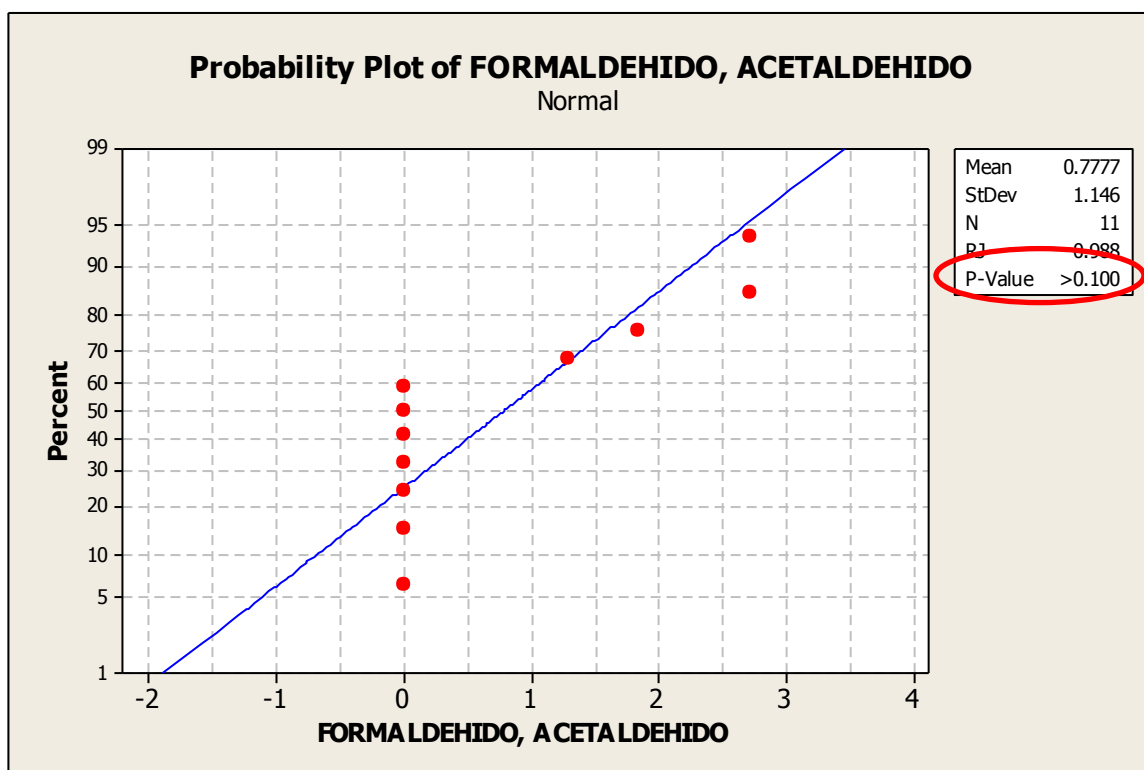


Figura 41. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehído S1.

Los estadísticos de prueba R-J para los demás compuestos carbonilo en el S1 se muestran en el anexo IV figuras 131-139.

IV.4.3.2 Colegio De Estudios Científicos y Tecnológicos Del Estado De Baja California (S2).

En la Tabla XXXIV y Figura 42 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner, en el S2 los compuestos carbonilo Acetaldehído y Hexaldehído, presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayores a 0.05, para los compuestos restantes el valor de p fue menor a 0.05 por lo tanto no presentan una distribución normal.

Tabla XXXV. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner S2.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	>0.1	X	
ACROLEÍNA	<0.01		X
ACETONA	<0.01		X
PROPIONALDEHÍDO	<0.01		X
CROTONALDEHÍDO	<0.01		X
BUTARALDEHÍDO	<.05		X
BENZALDEHÍDO	0.030		X
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.01		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.01		X
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	>0.1	X	

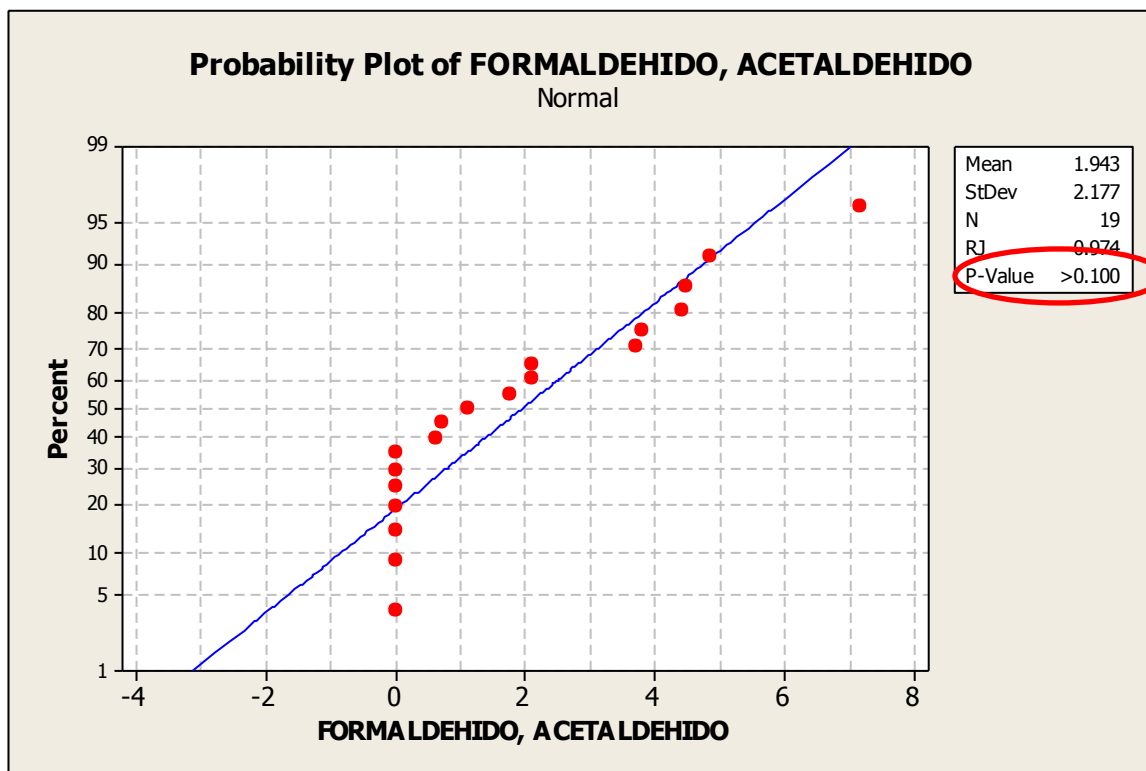


Figura 42. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehído S2.

Los estadísticos de prueba R-J para los demás compuestos carbonilo en el S2 se muestran anexo IV figuras 140-148.

IV.4.3.3 Laboratorio de la Secretaría de Protección al Ambiente (S3).

En la Tabla XXXV y Figura 43 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner, en el S3 solo para Acroleína el valor de p fue menor a 0.05 no presenta una distribución normal, los demás compuestos carbonilo presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayores a 0.05.

Tabla XXXVI. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner S3.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI ($p > 0.05$)	NO ($p < 0.05$)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	>0.10	X	
ACROLEÍNA	<0.01		X
ACETONA	>0.10	X	
PROPIONALDEHÍDO	>0.10	X	
CROTONALDEHÍDO	>0.10	X	
BUTARALDEHÍDO	>0.10	X	
BENZALDEHÍDO	>0.10	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	>0.10	X	
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	0.054	X	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	>0.10	X	

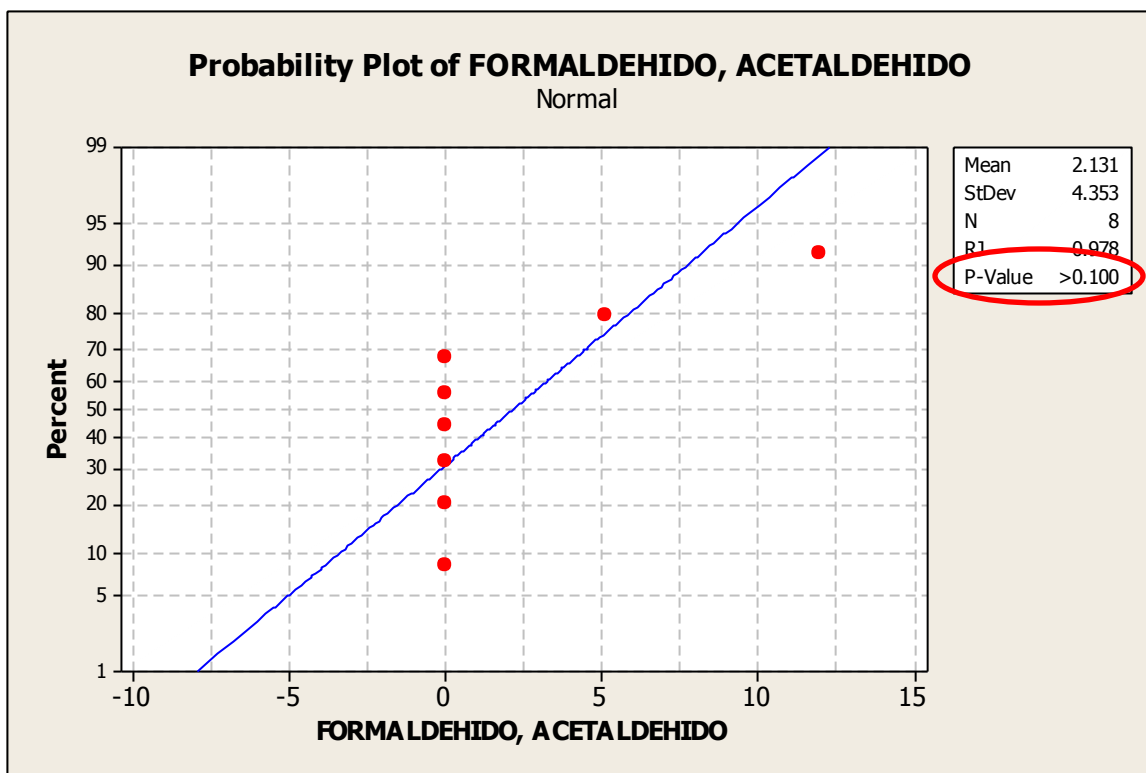


Figura 43. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehído S3.

Los estadísticos de prueba R-J para los demás compuestos carbonilo en el S3 se muestran en anexo IV figuras 149-157.

IV.4.3.4 La Mesa, Secundaria #44 Ignacio Ramírez, S4.

En la Tabla XXXVI y Figura 44 se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner, en el S4, los compuestos Formaldehído, Acetaldehído, Butaraldehído, Valeraldehído y o,m,p-Tolualdehído el valor de p fue menor a 0.05 por lo tanto no presentan una distribución normal, los demás compuestos carbonilo presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayores a 0.05.

Tabla XXXVII. Estadístico de prueba R-J para S4

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	<0.01		X
ACROLEÍNA	<0.01		X
ACETONA	>0.10	X	
PROPIONALDEHÍDO	>0.10	X	
CROTONALDEHÍDO	>0.10	X	
BUTARALDEHÍDO	<0.01		X
BENZALDEHÍDO	>0.10	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.01		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	<0.01		X
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	>0.10	X	

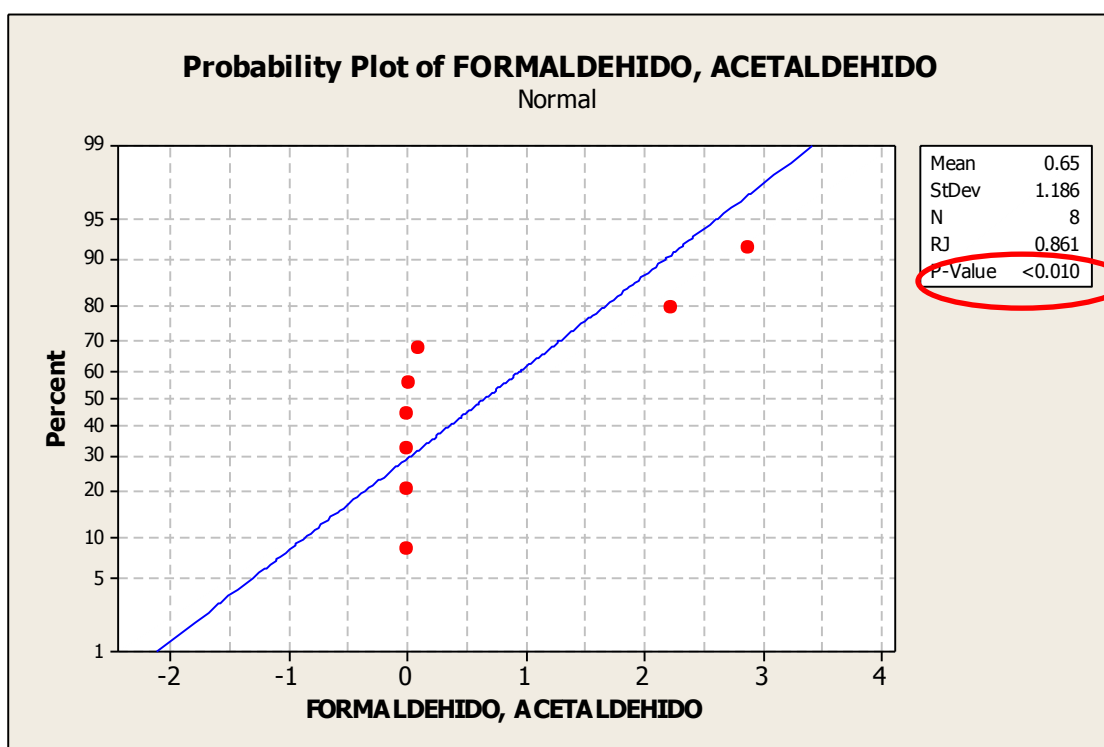


Figura 44. Estadístico de prueba de R-J para Formaldehido S4.

Los estadísticos de prueba R-J para los demás compuestos carbonilo en el S4 se muestran en el anexo IV figuras 158-166.

Como puede observarse al igual que el S2 y S3 en el S4 tampoco existe una distribución normal en los datos, debido a que en todos los datos en los cuatro sitios de muestreo no hay una distribución normal, a excepción de Benzaldehído y o,m,p-Tolualdehído, se prosiguió a normalizar los datos y por consiguiente se realizó nuevamente la prueba de normalidad.

IV.4.4 Pruebas de normalidad de Ryan-Joiner aplicando logaritmo natural.

En la Tabla XXXVII se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba de Ryan-Joiner, para los resultados de compuestos carbonilo en el S1, todos los compuestos carbonilo presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayor a 0.05.

Tabla XXXVIII. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner (R-J) normalizando datos S1.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	>0.10	x	
ACROLEÍNA	>0.053	x	
ACETONA	>0.100	x	
PROPIONALDEHÍDO	>0.100	x	
CROTONALDEHÍDO	>0.100	x	
BUTARALDEHÍDO	>0.100	x	
BENZALDEHÍDO	>0.100	x	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	0.068	x	
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	>0.100	x	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	>0.100	x	

Los estadísticos de prueba R-J aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S1 se muestran en el anexo V figuras 167-176.

En la Tabla XXXVIII. se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner, los resultados de compuestos carbonilo en el S2 seis de los compuestos carbonilo Crotonaldehído, Propionaldehído, Benzaldehído, Butaraldehído, Valeraldehído, Tolualdehído y Hexaldehído presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayor a 0.05, para los compuestos restantes el valor de p fue menor a 0.05 no prestan distribución normal.

Tabla XXXIX. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner normalizando datos S2.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE p	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (p>0.05)	NO (p<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	>.10		X
ACROLEÍNA	<0.01		X
ACETONA	<0.01		X
PROPIONALDEHÍDO	<0.01	X	
CROTONALDEHÍDO	0.032	X	
BUTARALDEHÍDO	>0.10	X	
BENZALDEHÍDO	<0.01	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	<0.01		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	>0.10	X	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	<0.01	X	

Los estadísticos de prueba R-J aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S2 se muestran en el anexo V figuras 177-186.

En la Tabla XXXVIII se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner, en el S3 solamente 6 de los compuestos carbonilo Crotonaldehído, Propionaldehído, Benzaldehído, Butaraldehído, o,m,o-Tolualdehído y Hexaldehído presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayor a 0.05, para los compuestos restantes el valor de p fue menor a 0.05 no prestan una distribución normal.

Tabla XL. Estadístico de Prueba Ryan-Joiner normalizando datos S3.

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE P	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (P>0.05)	NO (P<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	>0.10		X
ACROLEÍNA	>0.10		X
ACETONA	>0.10		X
PROPIONALDEHÍDO	>0.10	x	
CROTONALDEHÍDO	<0.01	x	
BUTARALDEHÍDO	>0.10	x	
BENZALDEHÍDO	>0.10	x	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	>0.10		x
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	>0.10	x	
HEXALDEHÍDO, 2,4-DIMETILBENZALDEHÍDO	>0.10	x	

Los estadísticos de prueba R-J aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S3 se muestran en anexo V figuras 187-196.

En la Tabla XL se muestran los resultados de la aplicación del estadístico de prueba Ryan-Joiner ,los resultados de compuestos carbonilo en el S4 solamente seis de los compuestos carbonilo Crotonaldehído, Propionaldehído, Benzaldehído, Butaraldehído, o,m,p-Tolualdehído y Hexaldehído presentan una distribución normal ya que los valores de p fueron mayor a 0.05, para los compuestos restantes el valor de p fue menor a 0.05 no prestan una distribución normal.

Tabla XLI. Estadístico de Prueba Rayan-Joiner normalizando datos S4 .

COMPUESTO CARBONILO	VALOR DE P	DISTRIBUCIÓN NORMAL	
		SI (P>0.05)	NO (P<0.05)
FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO	0.067		X
ACROLEÍNA	>0.10		X
ACETONA	>0.10		X

PROPIONALDEHÍDO	>0.10	X	
CROTONALDEHÍDO	>0.10	X	
BUTARALDEHÍDO	>0.10	X	
BENZALDEHÍDO	>0.10	X	
VALERALDEHÍDO, ISOVALERALDEHÍDO	>0.10		X
o,m,p-TOLUALDEHÍDO	0.025	X	
HEXALDEHÍDO, 2,4- DIMETILBENZALDEHÍDO	<0.01	X	

Los estadísticos de prueba R-J aplicando logaritmo natural para los demás compuestos carbonilo en el S4 se muestran en el anexo V figuras 197-206.

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V. DISCUSION DE RESULTADOS

V.1 Validacion del Metodo

Los resultados de la validación del metodo indican que el equipo funciona de manera adecuada y los datos son certeros, los limites de detección (LD) para cada compuesto carbonilo nos indican la sensibilidad del metodo, otro dato interesante fue la correlacion lineal (r) la cual nos indica que el método es reproducible ya que estas valores 0.9999-0.9327.

V.2 Universidad Tecnologica de Tijuana S1

Los altos niveles de concetración de Butiraldehído, Crotonaldehído, Acroleína y Formaldehído puede deberse a que probablemente son generados por fuentes móviles, además de la quema de biomasa que se sucita cerca de este sitio, como se describió en la parte experimental (III.2.1). Este resultado es comparable con lo reportado por Ceron et al.,2011 quienes reportan valores de Butiraldehído de $0.85 \mu/m^3$ en Campeche, comparando este valor con los encontrados en el S1 se tiene que la concentración de Butaraldehido es 2.8 veces en Tijuana.

Comparando los niveles de concentracion promedio 24 horas de este sitio, butaraldehído registra las concentraciones más altas ($2.97 \mu/m^3$), comparado con formaldehído ($0.78 \mu/m^3$). Desde la perspectiva del impacto a la salud, formaldehído es de mayor preocupación ya que de acuerdo a la Agencia Nacional para la Seguridad y salud Ocupacional (NIOSH), el limite máximo de exposición laboral es de $0.016 \mu/m^3$ en un periodo de 8 horas o bien de $0.1 \mu/m^3$ en un periodo de 15 minutos y al compararlo con el resultado obtenido, este sobrepasa 16 veces esta directriz tomando en cuenta las concentraciones en un periodo de 8 horas, lo cual existe una alta probabilidad de que se ponga en riesgo la salud de los habitantes de esta área.

Respecto al análisis por estación P-V vs O-I, para este sitio los mayores niveles de concentración se registraron enl el periodo P-V. Esto puede deberse a que durante esta epoca la radiacion solar es mayor, por ende las reacciones de fotooxidación de

hidrocarburos aumentan, teniendo como resultado una mayor producción de compuestos carbonilo.

V.3 Centro de Estudios Científicos y Tecnologías del Estado de Baja California (S2).

En S2 los compuestos que se encontraron con mayor concentración fueron Propionaldehído, Valeraldehído, Benzaldehído y Formaldehído, las fuentes principales de estos compuestos son la combustión incompleta de hidrocarburos y la fotooxidación de estos. Teniendo esta información como referencia se puede deducir que los altos niveles de concentración probablemente puede deberse a la cercanía de este sitio a dos arterias viales de alto tráfico, en las cuales transitan una gran cantidad de vehículos a gasolina y diésel que son relativamente de modelos de más de 10 años, es decir modelos inferiores al año 2000, lo cual concuerda con el resultado obtenido.

Comparando los niveles de concentración promedio de este sitio, Formaldehído registra las concentraciones más altas, con una concentración promedio 24 horas de $1.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en donde podemos deducir que la fuente de mayor impacto para este sitio son los vehículos a gasolina. Desde la perspectiva del impacto a la salud, este sitio sobrepasa 39.5 veces el límite máximo de exposición laboral implementado por la NIOSH, tomando en cuenta las concentraciones en un periodo de 8 horas, lo cual, al igual que en S1, existe aun una mayor probabilidad de que se ponga en riesgo la salud de los habitantes de esta área.

Respecto al análisis por estación P-V vs O-I, para este sitio los mayores niveles de concentración se registraron en el periodo O-I esto puede deberse a que probablemente durante esta época, independientemente que la radiación solar es menor, estos compuestos se siguen produciendo pero su concentración es mayor debido a que no hay una buena dispersión de ellos debido a la baja altura en la capa de mezclado, además de mantener los contaminantes por mayor tiempo.

V.4 Laboratorio de la Secretaría de Protección al Ambiente (S3).

En S3 el Formaldehído registra los mayores niveles de concentración respecto a los otros compuestos carbonilo del mismo sitio. Así mismo, este sitio comparado con los otros presenta los niveles más altos de este compuesto. Esto puede deberse a las características de la zona, ya que es un sitio industrial, con alto tráfico vehicular y tránsito lento a horas pico, dando como resultado una mayor producción de producto de fotooxidación de COV's provenientes tanto de las fuentes móviles como de las industrias maquiladoras alrededor del sitio de muestreo.

Formaldehído registro las concentraciones promedio más altas para este sitio con una concentración $2.13 \mu/m^3$, sobrepasando 44 veces el límite máximo de exposición laboral implementado por la NIOSH, tomando en cuenta las concentraciones en un periodo de 8 horas, lo cual nos indica la alta vulnerabilidad de los habitantes de esta área a generarles afectaciones a la salud.

Respecto al análisis por estación P-V vs O-I, para este sitio Formaldehído registra altas concentraciones en ambos periodos, con concentraciones de $1.27 \mu/m^3$ en P-V y $2.99 \mu/m^3$ en O-I. Esto puede deberse a que durante esta época la radiación solar es menor, y no hay buen intercambio de la capa de mezclado, manteniéndose los contaminantes por mayor tiempo.

V.5 Secundaria #44 Ignacio Ramirez (S4).

En el S4 los compuestos que se encuentran con mayor concentración fueron Acroleína, Butaraldehído y Valeraldehído, las fuentes principales de estos compuestos carbonilo son la combustión incompleta de hidrocarburos y fotooxidación de COV's, además de que otra fuente principal de emisión de acroleína son los vehículos a diésel, por lo cual se puede deducir que los altos niveles de concentración puede deberse a las fuentes móviles sobre todo camiones a diésel que circulan cerca de este sitio.

Comparando los niveles de concentración promedio de este sitio, Acroleína registra las concentraciones más altas con una concentración promedio 24 horas de $3.32 \mu/m^3$, esto debido probablemente a las emisiones de los vehículos a diésel, como se detallo

anteriormente. Desde la perspectiva del impacto a la salud, este es uno de los compuestos de mayor preocupación, ya que de acuerdo a la Agencia Nacional para la Seguridad y salud Ocupacional (NIOSH), el límite máximo de exposición es de $0.26 \mu/m^3$ en un periodo de 8 horas, de tal forma que en este sitio se excedió esta directriz 4 veces más a lo permitido, existiendo una alta probabilidad de poner en riesgo la salud de los habitantes y peor aun, la de los estudiantes de esta escuela..

Respecto al análisis por estación P-V vs O-I, para este sitio los mayores niveles de concentración se registraron en el periodo P-V esto puede deberse a que durante esta época la radiación solar es mayor y por ende las reacciones de fotooxidación de hidrocarburos aumentan, teniendo como resultado una mayor producción de este compuesto carbonilo. De igual forma, el compuesto carbonilo de mayor concentración en P-V fue Acroleína con una concentración promedio de $5.51 \mu/m^3$, mientras que para O-I Formaldehído registro los niveles más altos con una concentración promedio de $1.27 \mu/m^3$.

V.6 Resultados globales periodo marzo 2015-febrero 2016.

Los compuestos que estuvieron presentes en todos los sitios durante el periodo de muestreo con concentraciones mayores fueron Butiraldehído, Acroleína y Formaldehído (concentraciones promedio global de 2.30, 1.62 y $1.38 \mu/m^3$ respectivamente). Con esto podemos deducir que las fuentes que probablemente más impactan a los sitios, independientemente de su ubicación, son la quema de biomasa, combustión incompleta de hidrocarburos y la fotooxidación de COV's.

El sitio que registro el mayor número de compuestos carbonilo fue el S2 (concentración promedio global de $1.11 \mu/m^3$), seguido de S4, S3 y S1 (concentraciones promedio global de 1.06, 1.02 y $0.97 \mu/m^3$, respectivamente). Como puede observarse la diferencia es mínima entre cada sitio, sin embargo estos resultados pueden deberse a la ubicación geográfica y características de cada zona. La mayor concentración S2 puede deberse a que es un sitio receptor el cual es impactado por todas las emisiones de la parte oeste de la ciudad, por lo cual capta muchos contaminantes por su ubicación en dirección del viento predominante (NO-SE).

El sitio S3 es el siguiente sitio que registra la mayor captación de contaminantes, debido a que se encuentra en una zona comercial con alto tránsito de vehículos pesados como camiones de transporte público, el siguiente sitio impactado es el S3 que se encuentra en una zona industrial y las fuentes de mayor impacto podrían ser los vehículos y las fuentes fijas, finalmente el sitio menos impactado es el S1 este sitio se encuentra en una zona habitacional y las fuentes que podrían impactar son las móviles y el arraste de contaminantes por las masas de aire.

En general los mayores niveles de concentración se registraron en el periodo O-I con una concentración promedio global de $1.09 \mu/m^3$ y 1.03 para el periodo P-V μ/m^3 , dado que en el periodo O-I la radiación solar es menor las temperaturas son bajas y esto interfiere en los movimientos verticales de la capa de mezclado por ende la dispersión de contaminantes es menor y estos permanecen por tiempos mayores en la atmósfera.

V.7 Estadísticos de prueba A-D, R-J, Kruskal-Wallis y comparaciones pareadas de Mann-Whitney.

De acuerdo al análisis de los estadísticos de prueba de A-D y R-J, los datos de resultados de compuesto carbonilo no siguen una distribución normal. Esto se debe a que los sitios son impactados por distintas fuentes las cuales no son continuas y las condiciones meteorológicas son variables.

Como se indicó en los resultados, los análisis de estadísticas no paramétricas de Kruskal-Wallis y comparaciones pareadas de Mann-Whitney, arrojaron que no existen diferencias significativas en cuanto a la manera que impactan las fuentes que producen a estos compuestos independientemente del tipo de fuente, excepto para Crotonaldehído entre S3 y S4, y Benzaldehído entre S1 y S4. Este resultado probablemente se deba a probablemente en estos sitios se presentan diferentes fuentes emisoras además de la intensidad de emisión, además de la altura y ubicación de estos sitios.

V.8 CONCLUSIONES

En este estudio se presentan los resultados obtenidos de diferentes compuestos carbonilo en aire, encontrándose los 15 que establece el método TO-11A, así mismo nos muestran que las concentraciones son diferentes para cada sitio dependiendo de las características de la zona, condiciones meteorológicas y/o periodos estacionales.

Los compuestos que estuvieron presentes en todos los sitios durante el periodo de muestreo con concentraciones mayores fueron Butiraldehído, Acroleína y Formaldehído. Con esto podemos deducir que las fuentes que más impactan a los sitios son indistintas de su ubicación, las cuales son la quema de biomasa, combustión incompleta de hidrocarburos y fotooxidación de COV's. Desde la perspectiva de impacto a la salud los compuestos de mayor impacto son Acroleína y Formaldehído ya que son cancerígenos para humanos de acuerdo a la AIRC, así mismo porque rebasan los límites máximos de exposición en medio ambiente laboral.

Las concentraciones de compuestos carbonilo presentan una variación temporal, ya que los mayores niveles se encontraron en O-I respecto a P-V. Esto puede deberse a que en este periodo las temperaturas son bajas y esto interfiere en los movimientos verticales de la capa de mezclado, haciendo que la dispersión de estos contaminantes sea menor y permanecen por tiempos mayores en la atmósfera.

La concentración de compuestos carbonilo también presentan una variación espacial, y estas incrementan en dirección predominante del viento NO-SE, lo cual sugiere que los niveles encontrados están asociados a la emisión de contaminantes y al transporte por las masas de aire.

Las actividades industriales contribuyen con una alta tasa de concentración de compuestos carbonilo respecto a zonas residenciales, ya que estos presentan mayor concentración en esta zona.

El aire ambiente de la ciudad de Tijuana presenta altos niveles de concentración de compuestos carbonilos cancerígenos para humanos que exceden los límites permisibles, y aun no se han tomado medidas para la regulación.

Para comprender mejor el comportamiento de éstos contaminantes, sus variaciones y efectos locales y regionales en la ciudad de Tijuana, se requiere hacer una mayor investigación y más estudios de las diferentes fuentes que los originan, donde se incluyan diferentes metodologías de medición, mayor número sitios de muestreo, diferentes ubicaciones viento arriba y viento abajo dentro en la cuenca atmosférica, diferentes alturas (gradiente vertical de muestreo), así como periodos más largos y continuos de muestreo.

VI. Referencias bibliográficas

Secretaría de Protección al Ambiente de Baja California (SPABC) Mapa de la red de estaciones de monitoreo de la calidad de aire, 2011.
ProAire 2012-2020. (n.d.). 2012-2020, *ProAire ZMT2*.

A. Campos, D. G. (1995). *Determinacion de Compuestos Carbonilicos en Aire por HPLC*. Madrid España.

Armando P. Baéz, M. D. (2009). Carbonilos en la Atmosfera. *Revista Ciencia y Desarrollo CONACYT*.

ATSDR. (1999). *ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)*. Atlanta, G.A, U.S.A: Public Health Assesment Guidance Manual.

C. Puente, R. R. (2006). Medicion y Analisis de los COVs en la Atmosfera: Ultimas técnicas, aplicabilidad y resultados a nivel Europeo. *ION*, 19(1).

Cal-Mex. (2010). *Proyecto Colaborativo entre E.U y México, sobre la Calidad del Aire y el Cambio Climatico en la Region Fronteriza California-Mexico*. California-México.

CIIC. (2013).

E. C.-V. (2014). Diesel vehicle and urban burning contributions to black carbon concentrations and size distributions in Tijuana, Mexico, during the Cal-Mex 2010 campaign. *Atmospheric Environment*, 341-352.

González Barreto, D. A. (n.d.).

IARC. (2006). Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-terbutoxypropan-2-ol. *IARC Monogr. eval Carcinog Risks Hum*, 88(17366697), 1-478.

Jesus Guerreo, J. P. (2013). Evaluation Levels of Carbonyl compounds in Residential and Industrial areas of Tijuana, Baja California, México. *Atmospheric Environment*, 1e8.

Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. México D.F: Reverté.

McMurry, J. (2012). *Química Orgánica*.

Morales, R. G. (2006). *Contaminación Atmosférica urbana.- Episodios Críticos de Contaminación ambiental en la ciudad de Santiago*. Santiago: Universitaria S.A.

OMS. (2013).

P. Carlier, H. H. (1986). The Chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 20, 2079-2099.

S.O.P MLD 022, E. (2001). *Standard Operating Procedure for the determination of Carbonyl Compounds in Ambient Air*. Estado de California.

Satoshi, T., R. Z., J. Z., & J.P. G. (2013). Measurements of Formaldehyde at the U.S México border during the Cal-Mex 2010 air quality study. *Atmospheric Environment* 2013.

SEMARNAT. (2013). *SEMARNAT*.

SPA. (2011). *Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana de Tijuana, Tecate y Playas de Rosarito*. Tijuana, B.C.

SEMARNAT. 2012. Capítulo 5. Atmósfera, Compendio de Estadísticas Ambientales. México, D.F

Cerón, R.M., J.G. Cerón, and M. Muriel. 2007. Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semiurban coastal site in the Gulf of Campeche, Mexico. *Atmos. Environ.* 41:63–71. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.008

Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico H. Lizette Menchaca-Torrea , Roberto Mercado-Hernándezb , José Rodríguez-Rodríguezc & Alberto Mendoza-Domínguez a Department of Chemical Engineering, Tecnológico de Monterrey, Monterrey, N. L., México b Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N. L., México c Centro de Calidad Ambiental, Tecnológico de Monterrey, Monterrey, N. L., México Accepted author version posted online: 20 Jan 2015.

P. Carlier, H. Hannachi and G. Mouvier. *Atmospheric Environment*. 20, 11 (1986) 2079.

Ho, K.F., S.C. Lee, K.K. Louie, and S.C. Zou. 2002. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. *Atmos. Environ.* 35:1235–1252. doi:10.1016/S1352-2310(01)00570-2

U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC). Compendium of Methods of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. <http://www.awma.org/docs/default-source/JA-WMA-Documents/journal-guidelines-1-20-14.pdf?sfvrsn=0> (accessed May 2010).

http://www.inecc.gob.mx/descargas/eventos/2015_ehime_cca_unam_epersonal_df_fangeles.pdf

https://www.google.com.mx/search?q=cecyte+villas+del+sol&espv=2&biw=911&bih=393&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj-iZXzyNzRAhVC1WMKHSJ5B2AQ_AUIBygC#imgsrc=hG1jYe6ZyX_B6M%3A

http://tijuananoticias.blogspot.mx/2013_12_19_archive.htm

http://www.afntijuana.info/seguridad/2396_bajo_investigacion_director_de_la_44

VII. ANEXOS

VII.1 Anexo I Cromatogramas

VII.1.1 Cromatograma para validar método

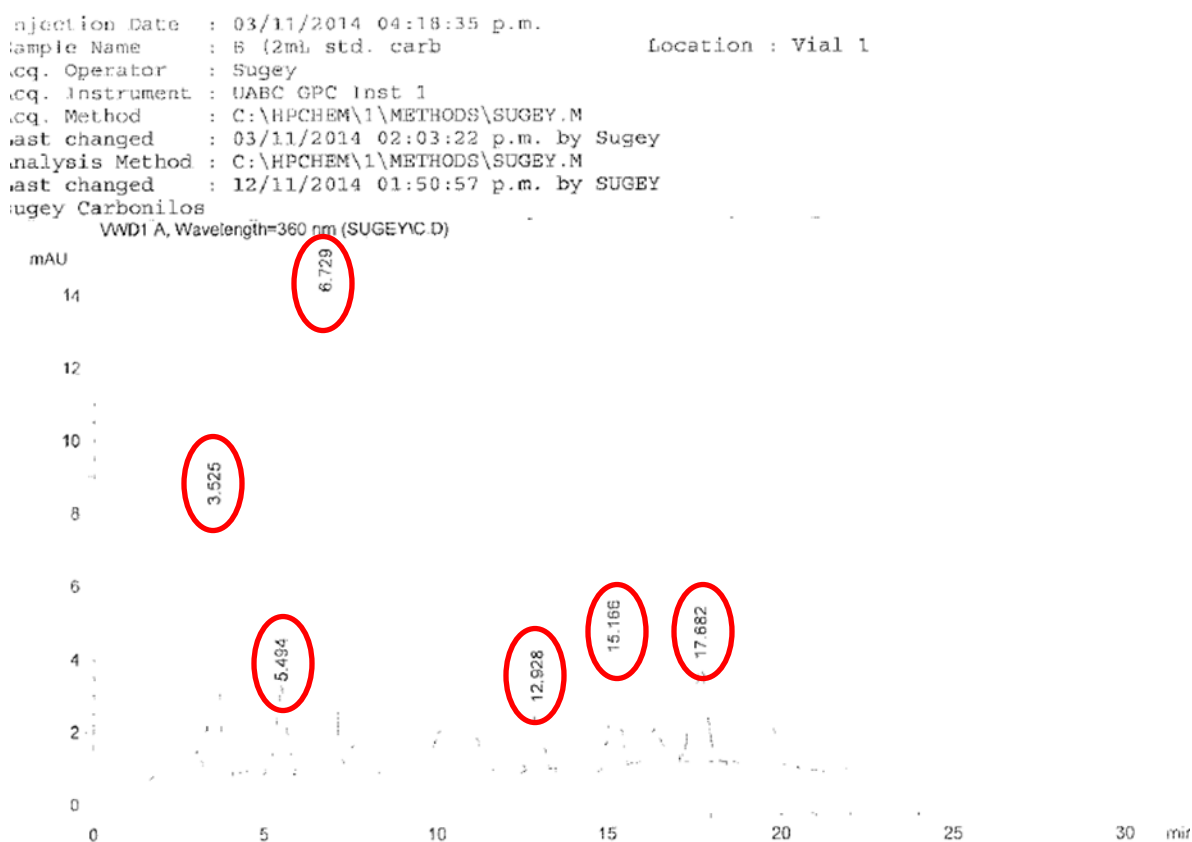


Figura 45. Cromatograma de mezcla de compuestos carbonilo, para validación de método.

```

=====
Injection Date   : 04/11/2014 03:19:22 p.m.
Sample Name     : D (2mL std. carb)
Location        : Vial 1
Acq. Operator   : Sugey
Acq. Instrument : UABC GPC Inst 1
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\SUGEY.M
Last changed    : 03/11/2014 02:03:22 p.m. by Sugey
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\SUGEY.M
Last changed    : 12/11/2014 01:50:57 p.m. by SUGEY
sugey Carbonilos
VWD1 A, Wavelength=360 nm (SUGEYVA.D)

```

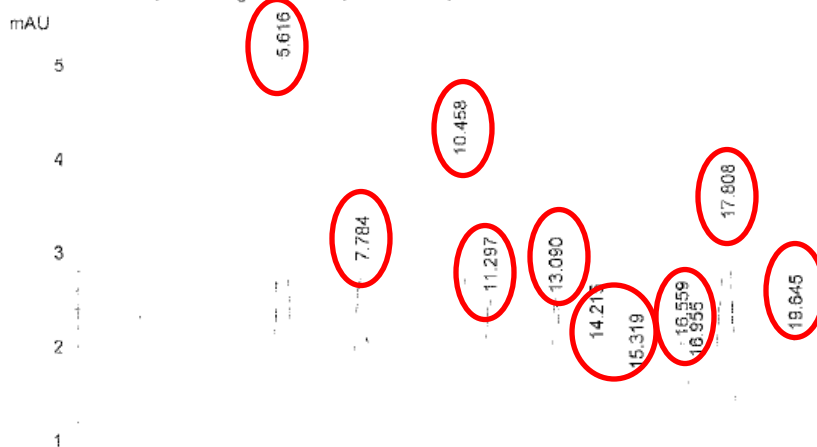
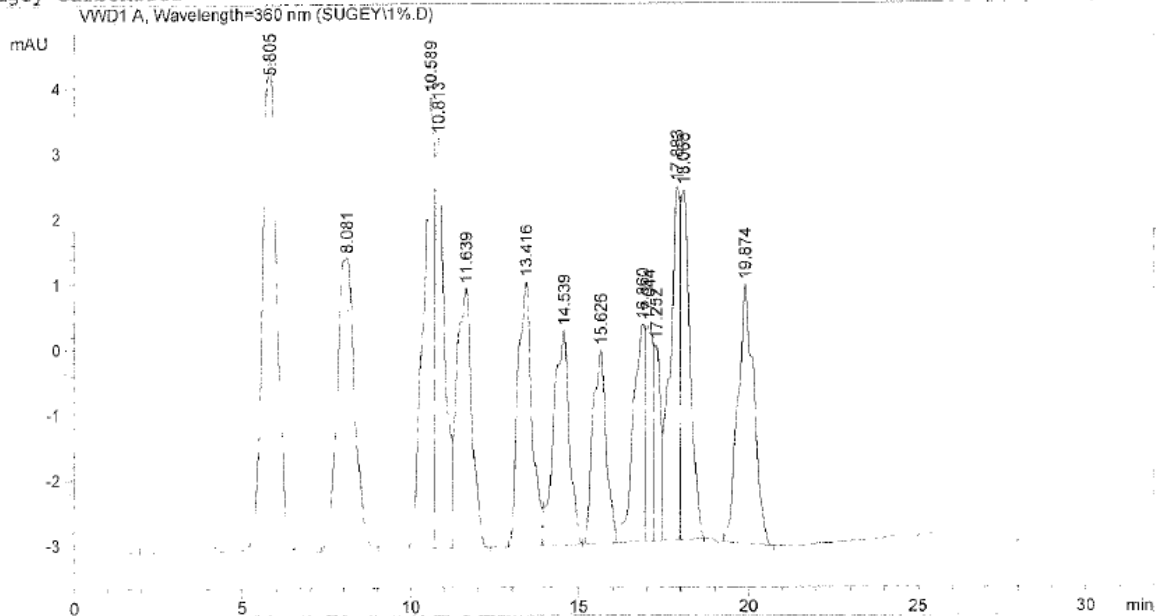


Figura 46. Cromatograma de mezcla de compuestos carbonilo, para validación de método.

```

-----
Injection Date   : 06-Nov-14, 13:45:34
Sample Name     : 1%
Location        : Vial 1
Acq. Operator   : Sugey
Acq. Method     : SUGEY.M
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\SUGEY.M
Last changed    : 12/11/2014 01:50:57 p.m. by SUGEY
sugey Carbonilos
VWD1 A, Wavelength=360 nm (SUGEY11%.D)

```



VII.1.2 Cromatograma resultados

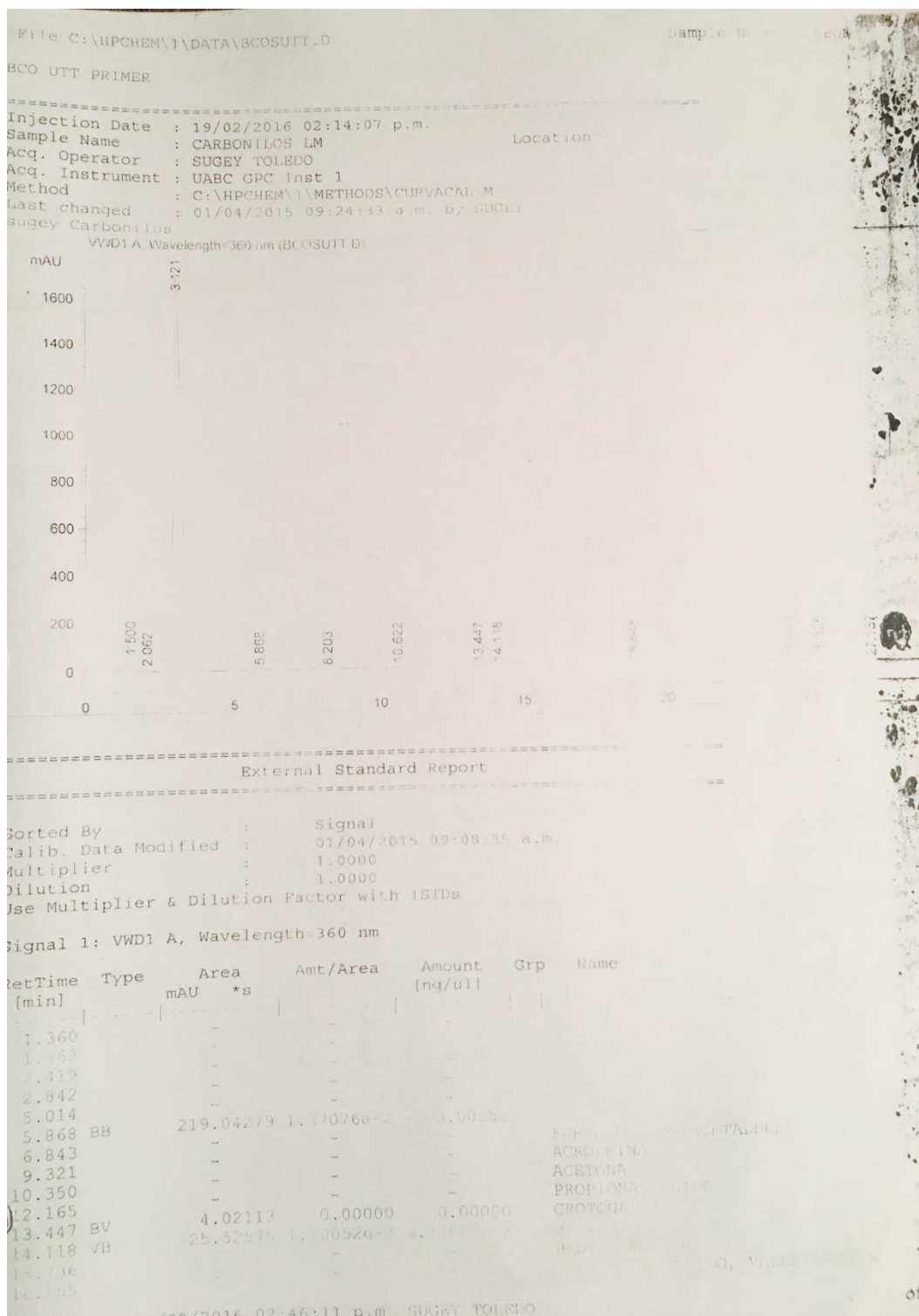


Figura 47. Blanco de referencia S1.

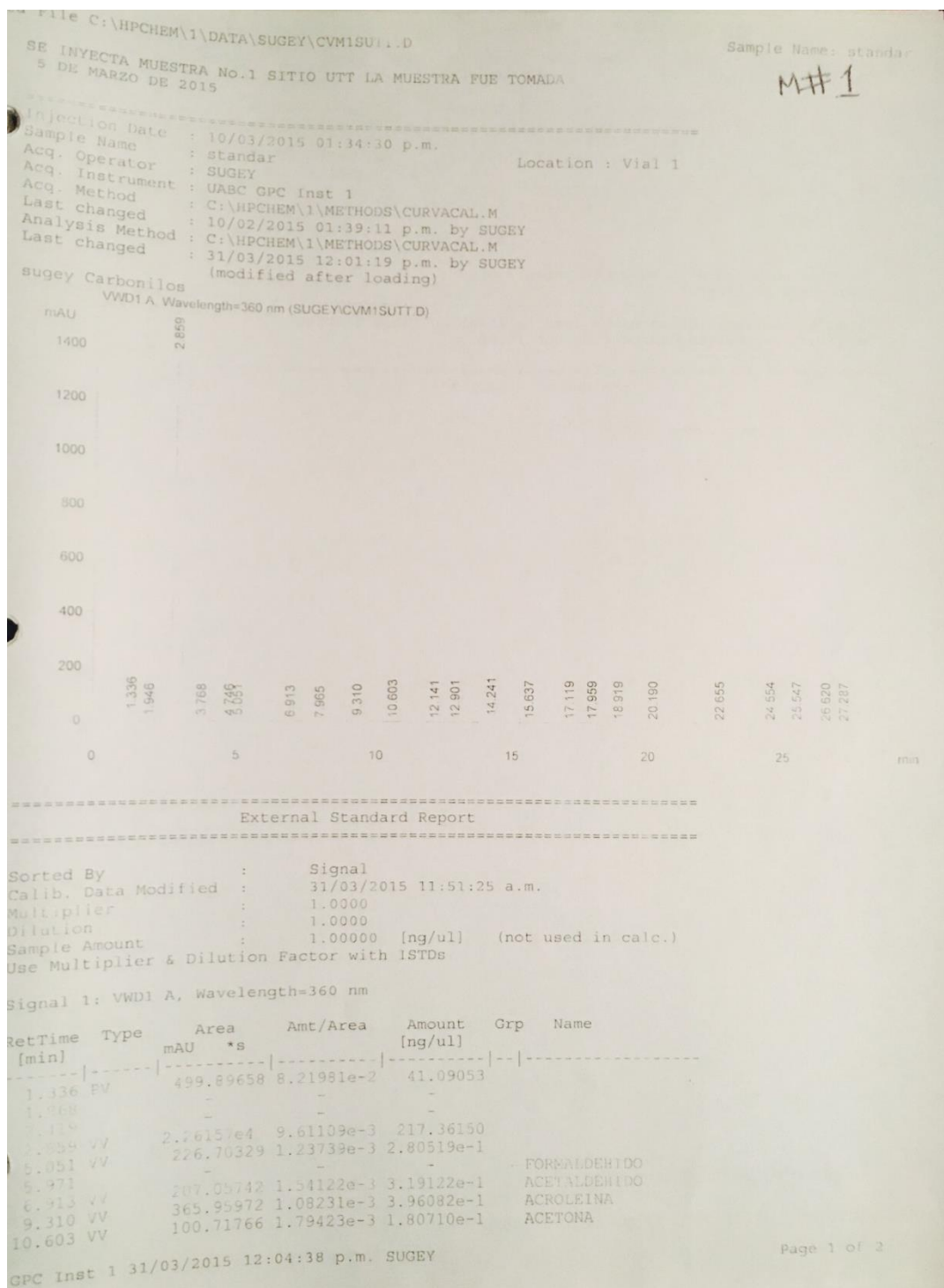


Figura 48. Cromatograma resultados de compuestos carbonilo S1.

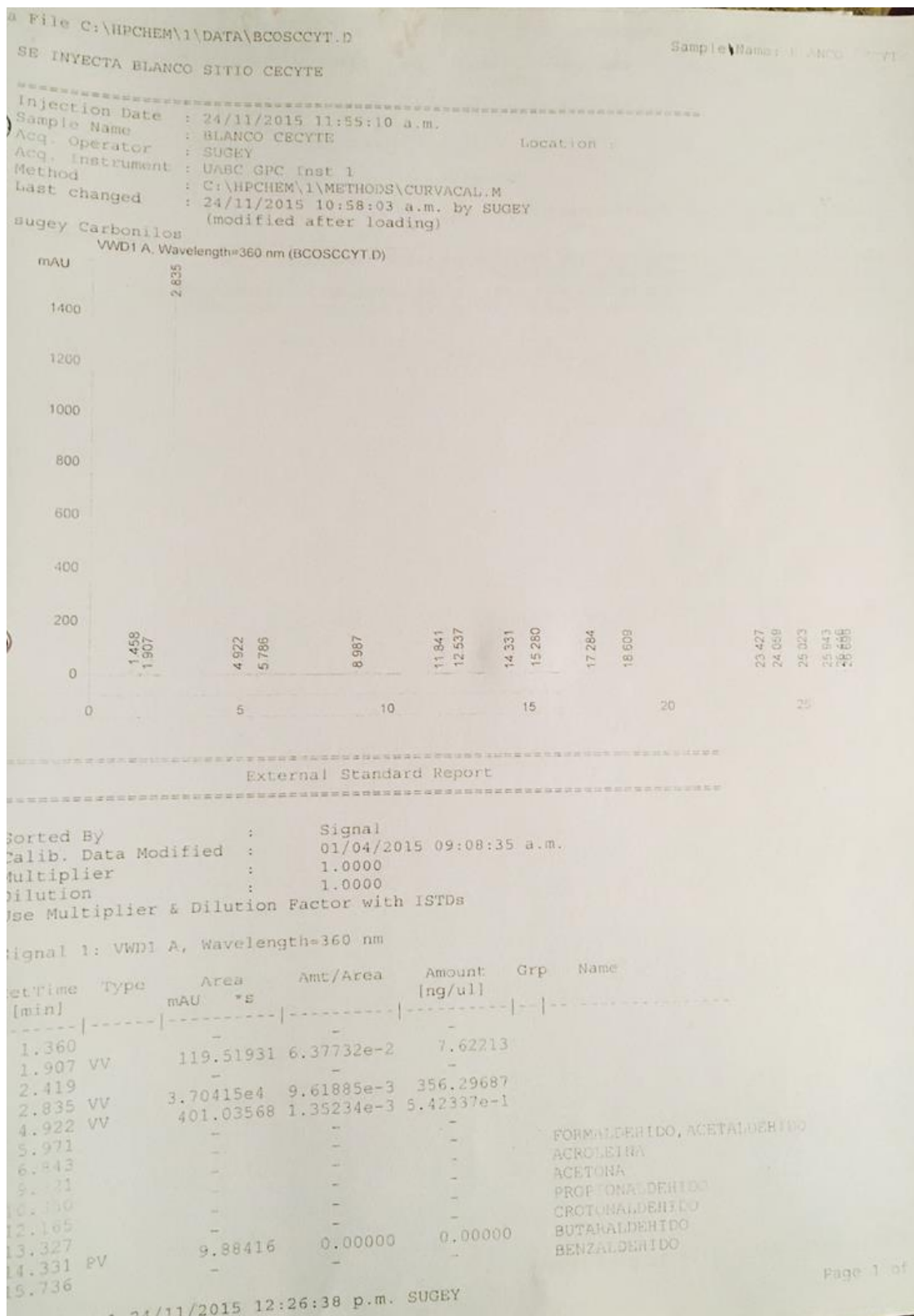


Figura 49. Blanco de referencia S2.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\D2M11CCT.D

Sample Name: MUESTRA CECYTE

SE INYECTA MUESTRA 11 SITIO CECYTE)MELVIS DUPLICADO 2

=====
Injection Date : 28/11/2015 12:23:48 p.m.
Sample Name : MUESTRA CECYTE Location : -
Acq. Operator : MELVIS
Acq. Instrument : UABC GPC Inst 1
Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\CURVACAL.M
Last changed : 01/04/2015 09:24:33 a.m. by SUGEY
sugey Carbonilos
VWD1 A, Wavelength=360 nm (D2M11CCT.D)

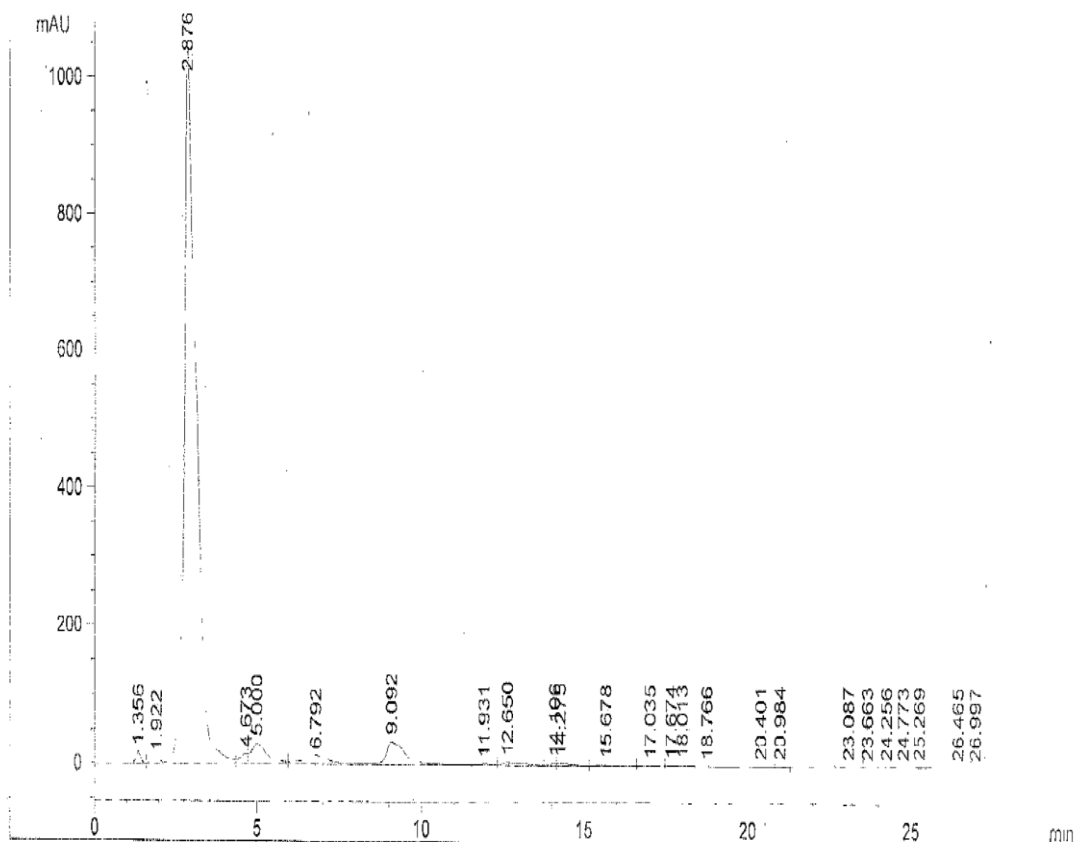


Figura 50. Cromatograma resultado carbonilo S2.

=====

External Standard Report

=====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 01/04/2015 09:08:35 a.m.
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=360 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU	Amt/Area *s	Amount [ng/ul]	Grp	Name
1.356	BV	186.27995	7.97247e-2	14.85112		
1.868		-	-	-		
2.419		-	-	-		
2.876	VV	2.65688e4	9.61405e-3	255.43368		
5.000	VV	1113.96692	1.44801e-3	1.61304		
5.971		-	-	-		
6.792	VV	731.61511	1.80143e-3	1.31795		FORMALDEHIDO, ACETALDEHIDO
9.092	VB	1542.66736	1.18933e-3	1.83475		ACROLEINA
10.350		-	-	-		ACETONA
11.931	BV	62.12237	1.86374e-3	1.15780e-1		PROPIONALDEHIDO
13.327		-	-	-		CROTONALDEHIDO
14.275	VV	107.37978	3.59563e-3	3.86098e-1		BUTARALDEHIDO
15.678	VV	68.64846	3.01772e-3	2.07162e-1		BENZALDEHIDO
16.155		-	-	-		ISOVALERALDEHIDO, VALERALDEHIDO

UABC GPC Inst 1 28/11/2015 12:53:49 p.m. MELVIS

Page 1 of 2

Figura 51. Interpretacion de cromatograma de carbonilos S2.

SE INYECTA MUESTRA 8 SITIO SPA DUPLICADO

=====

Injection Date : 02/12/2015 03:55:03 p.m.
Sample Name : MUESTRA 8 SPA Location :
Acq. Operator : SUGHEY
Acq. Instrument : UABC GPC Inst 1
Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\CURVACAL.M
Last changed : 01/04/2015 09:24:33 a.m. by SUGHEY
sughey Carbonilos

VWD1 A. Wavelength=360 nm (DM8SSPA.D)

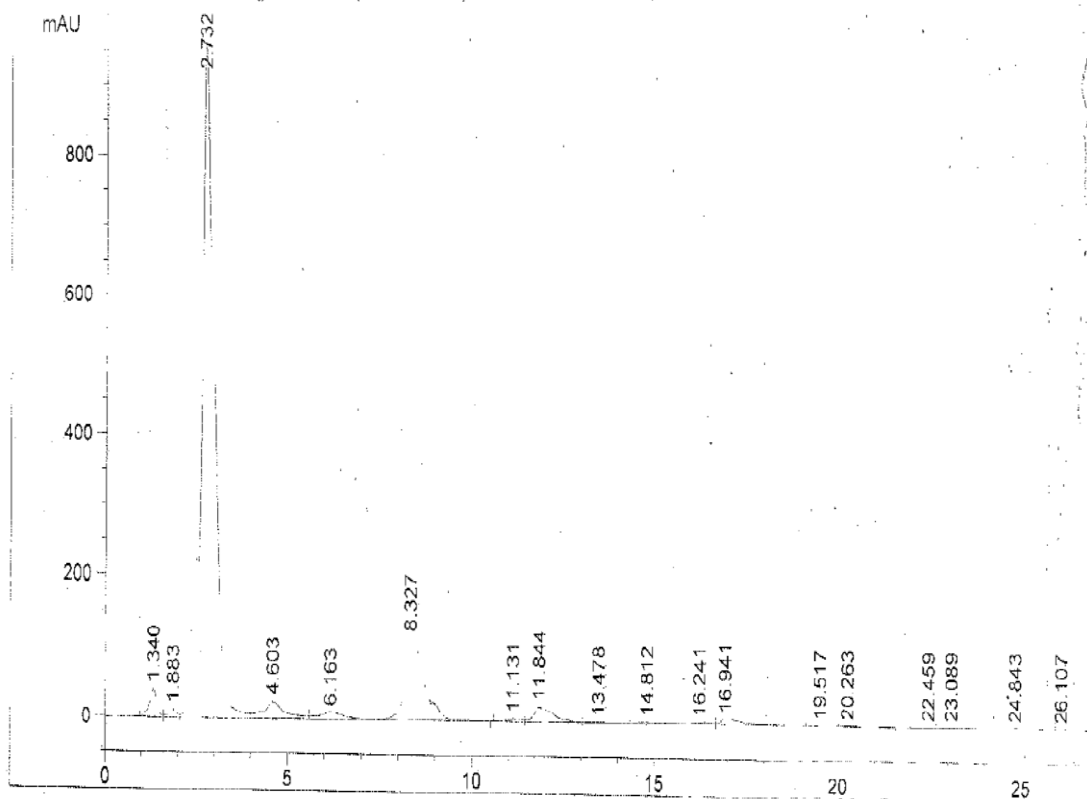


Figura 52. Cromatograma resultados carbonilos S3.

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 01/04/2015 09:08:35 a.m.
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=360 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU	Amt/Area *s	Amount [ng/ul]	Grp	Name
1.340	BV	601.61749	8.24465e-2	49.60123		
1.883	VV	200.32155	6.59505e-2	13.21130		
2.419		-	-	-		
2.842		-	-	-		
5.014		-	-	-		
5.971		-	-	-		
6.843		-	-	-		FORMALDEHIDO, ACETALDEHIDO
9.321		-	-	-		ACROLEINA
10.350		-	-	-		ACETONA
12.165		-	-	-		PROPIONALDEHIDO
13.478	VV	53.97005	1.97884e-3	1.06798e-1		CROTONALDEHIDO
14.441		-	-	-		BUTARALDEHIDO
15.736		-	-	-		BENZALDEHIDO
16.241	VV	70.26337	6.63077e-3	4.65900e-1		ISOVALERALDEHIDO, VALERALDEHIDO

UABC GPC Inst 1 02/12/2015 04:24:33 p.m. SUGHEY

Page 1 of 2

Figura 53. Interpretacion de cromatograma de carbonilos S3.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\M8SLM.D

Sample Name: CARBONILOS LM

Muestra 8 LM primer CORRIDA

Injection Date : 18/02/2016 02:26:55 p.m.
Sample Name : CARBONILOS LM Location :
Acq. Operator : SUGEY TOLEDO
Acq. Instrument : UABC GPC Inst 1
Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\CURVACAL.M
Last changed : 01/04/2015 09:24:33 a.m. by SUGEY
sugey Carbonilos

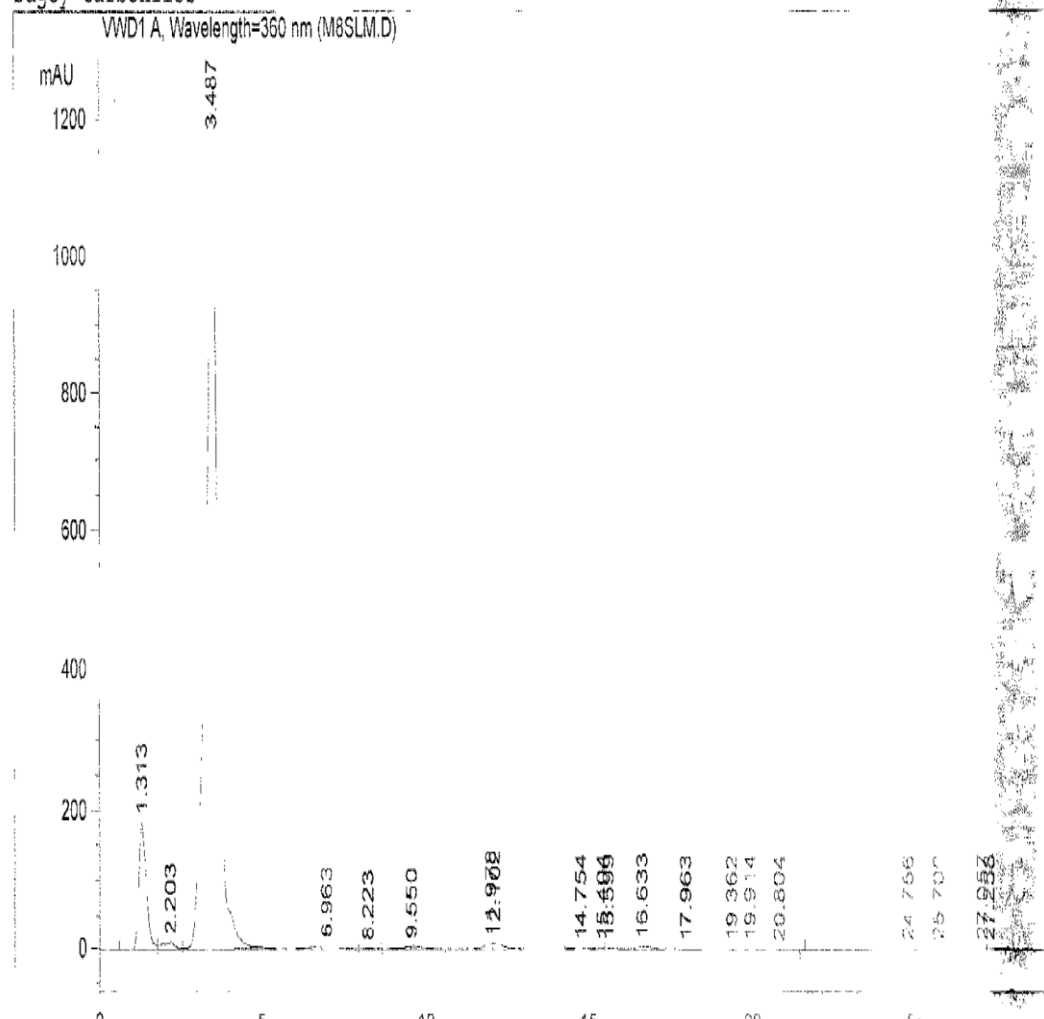


Figura 54. Cromatograma resultados carbonilos S4.

External Standard Report

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 01/04/2015 09:08:35 a.m.
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=360 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU *s	Ant/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
1.360		-	-	-		
1.868		-	-	-		
2.419		-	-	-		
2.842		-	-	-		
5.014		-	-	-		
5.971		-	-	-		
6.963	BV	288.93613	1.64407e-3	4.75030e-1		FORMALDEHIDO, ACETALDEHIDO
9.550	VB	166.00345	9.13309e-4	1.51612e-1		ACROLEINA
10.350		-	-	-		ACETONA
12.102	VV	161.96077	2.44508e-3	3.96007e-1		PROFONALDEHIDO
13.327		-	-	-		CROTONALDEHIDO
14.754	PV	17.65467	2.75166e-4	4.85797e-3		BUTARALDEHIDO
15.599	VV	34.74969	2.26058e-3	7.85543e-2		BENZALDEHIDO
16.155		-	-	-		ISOVALERALDEHIDO, VALERALDEHIDO

UABC GPC Inst 1 18/02/2016 02:55:55 p.m. SUGHEY TOLEDO

Page 1 of 2

Figura 55. Interpretacion de cromatograma de carbonilos S4.

VII.2 Anexo II Graficos de Probabilidad

VII.2.1 Gráficos de Probabilidad de Anderson- Darling para prueba de normalidad por sitio.

VII.2.1.1 Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) S1.

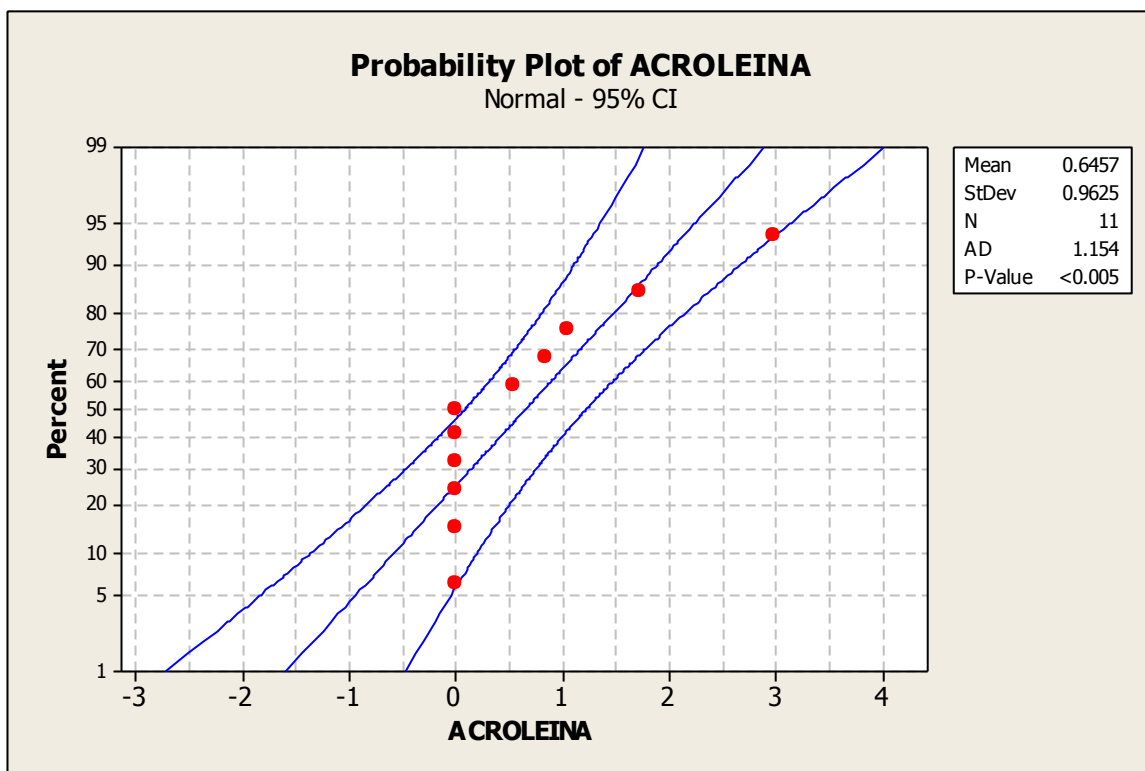


Figura 56. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleina S1.

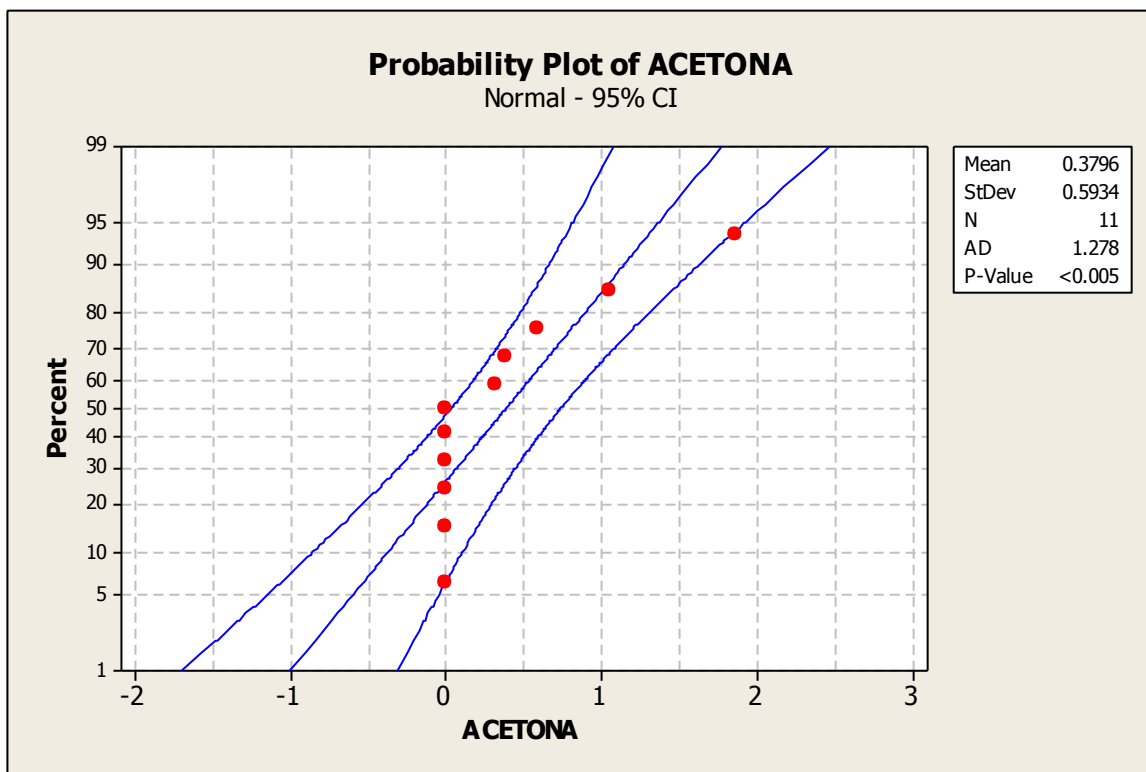


Figura 57. Estadístico de prueba de A-D para Acetona S1.

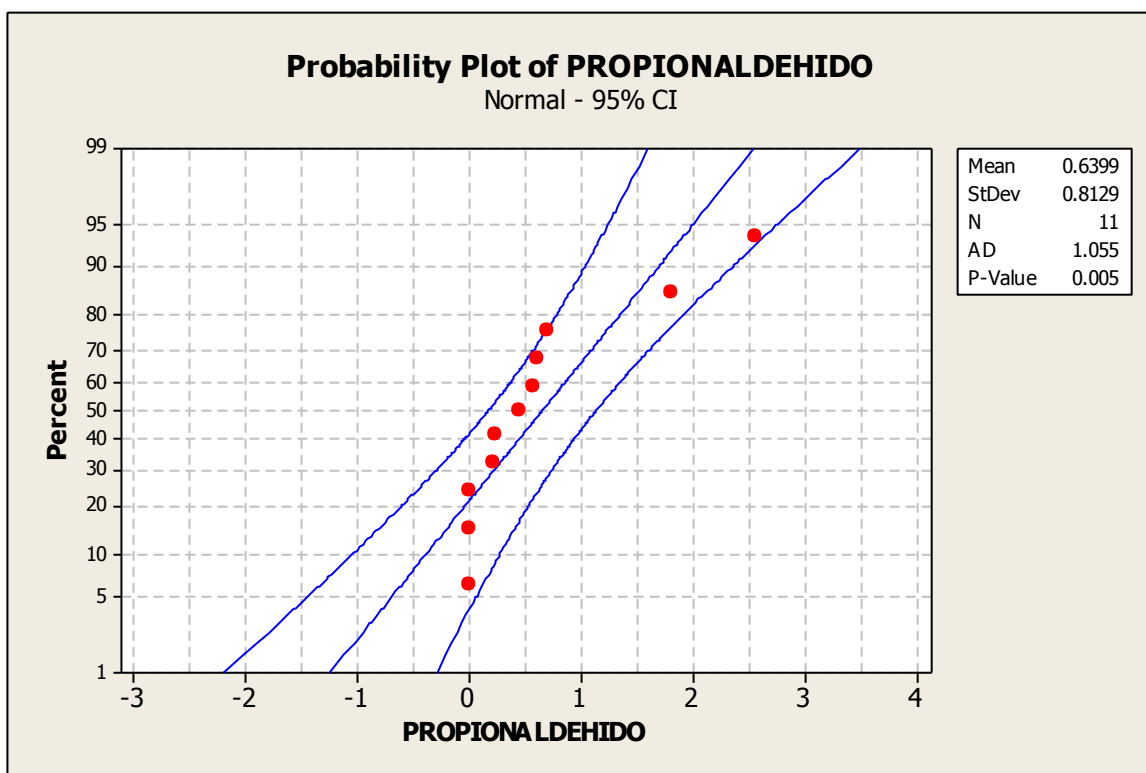


Figura 58 Estadístico de prueba de A-D para Propionaldehido S1.

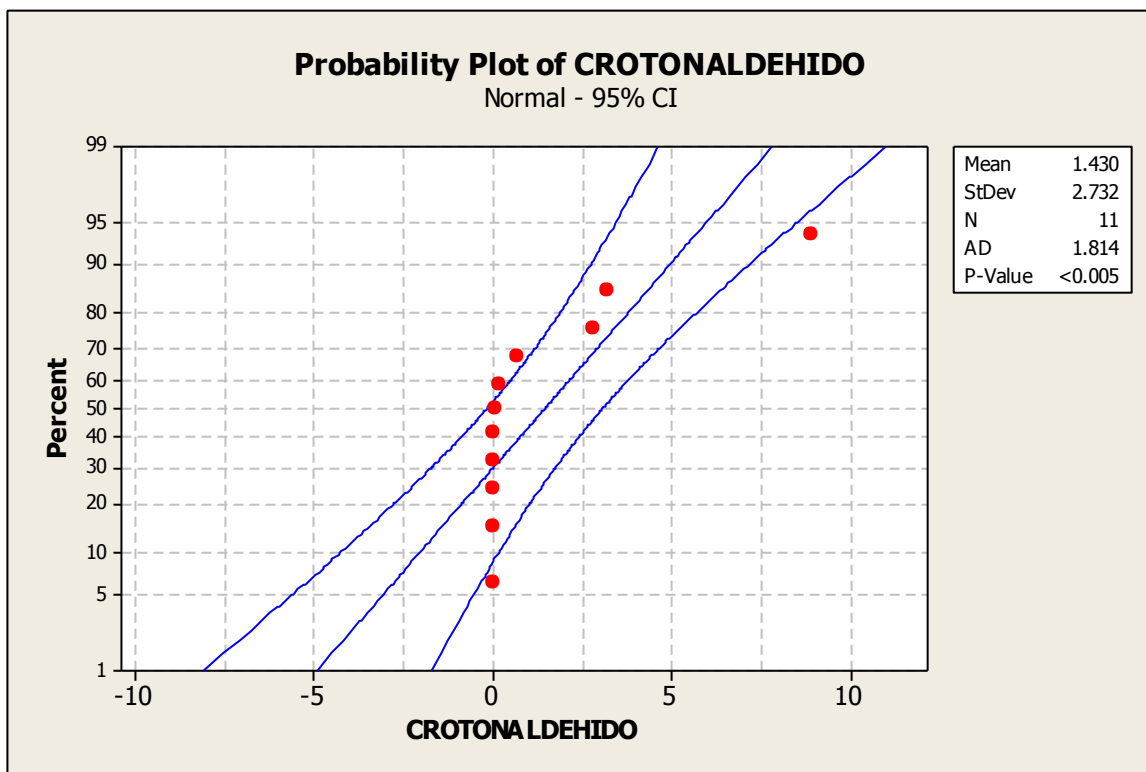


Figura 59 Estadístico de prueba de A-D para Crotonaldehido S1.

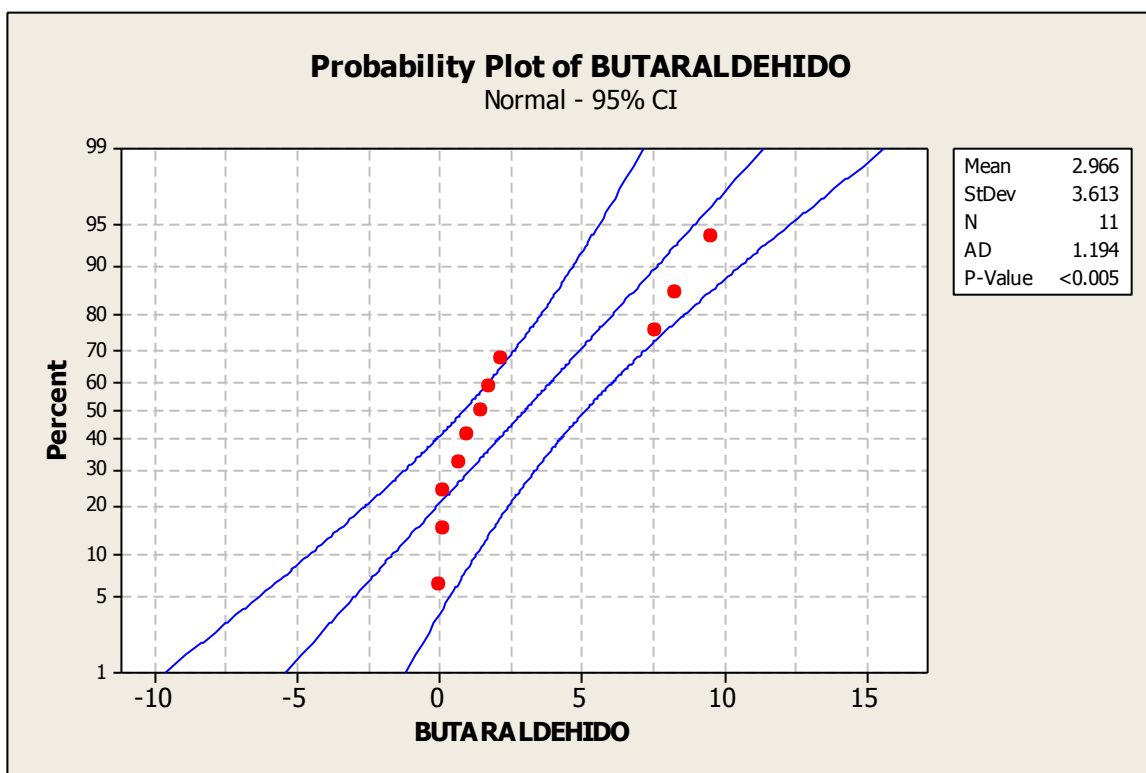


Figura 60 Estadístico de prueba de A-D para Butaraldehido S1.

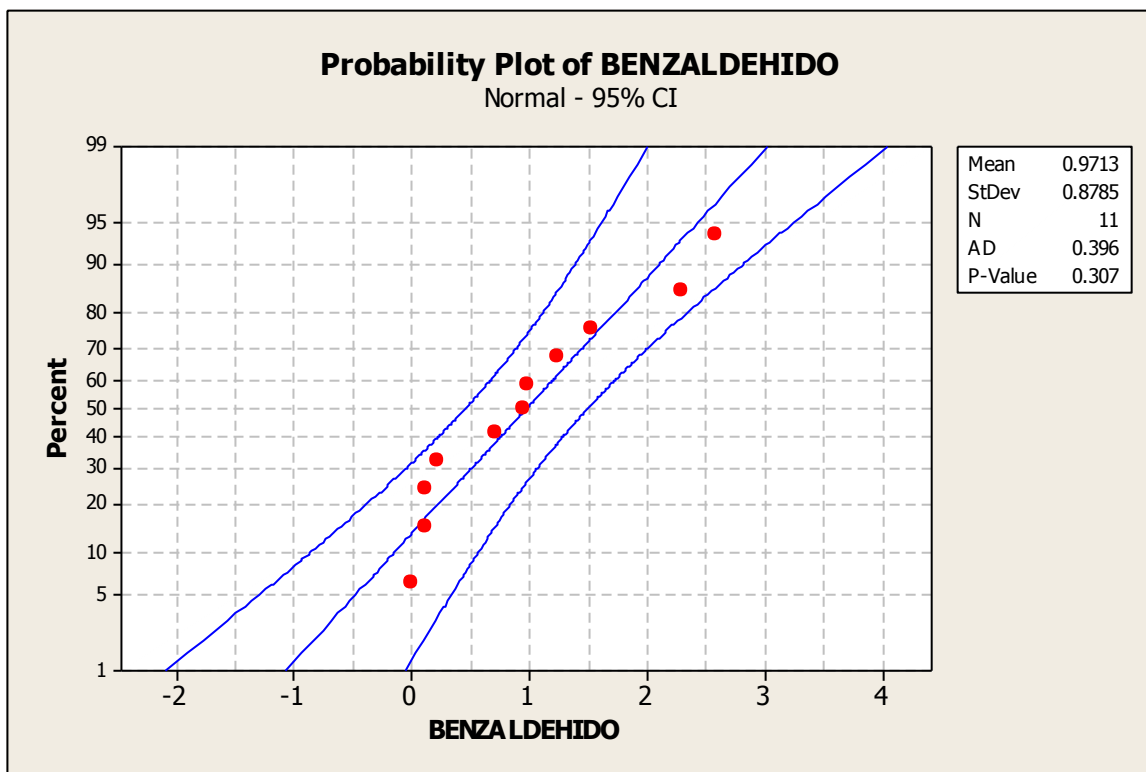


Figura 61 Estadístico de prueba de A-D para Benzaldehído S1.

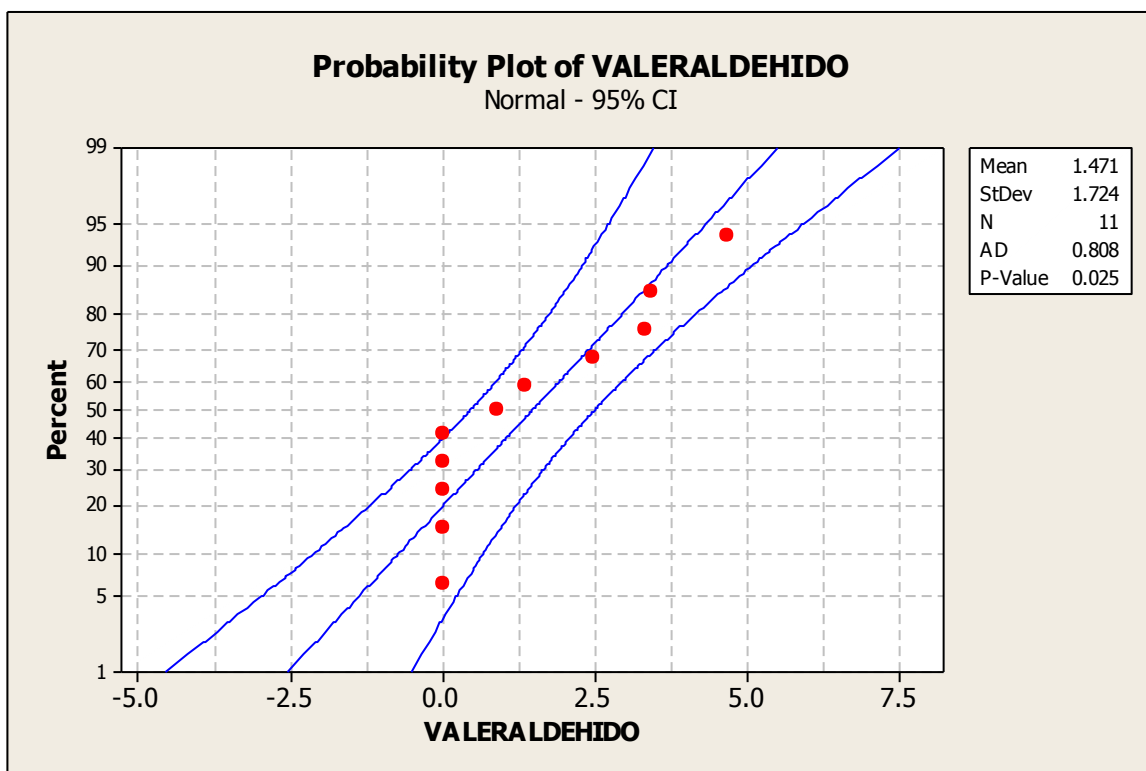


Figura 62. Estadístico de prueba de A-D para Valeraldehido e Isovaleraldehido S1.

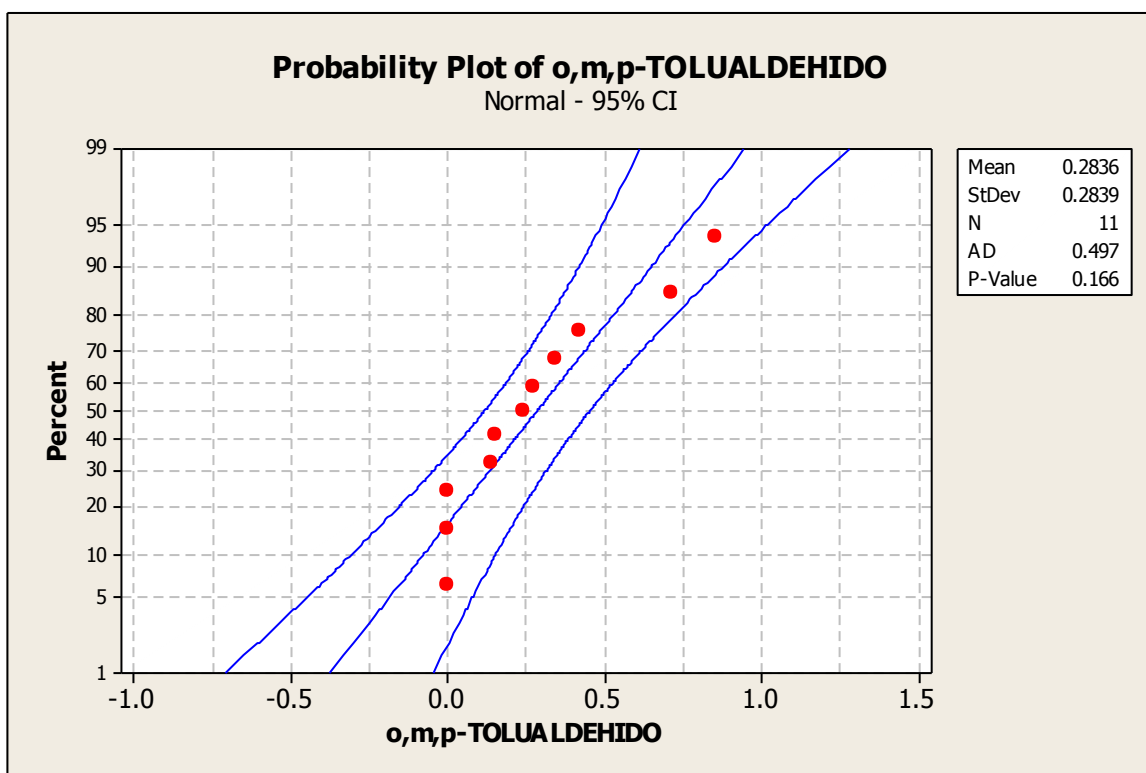


Figura 63 Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehido S1.

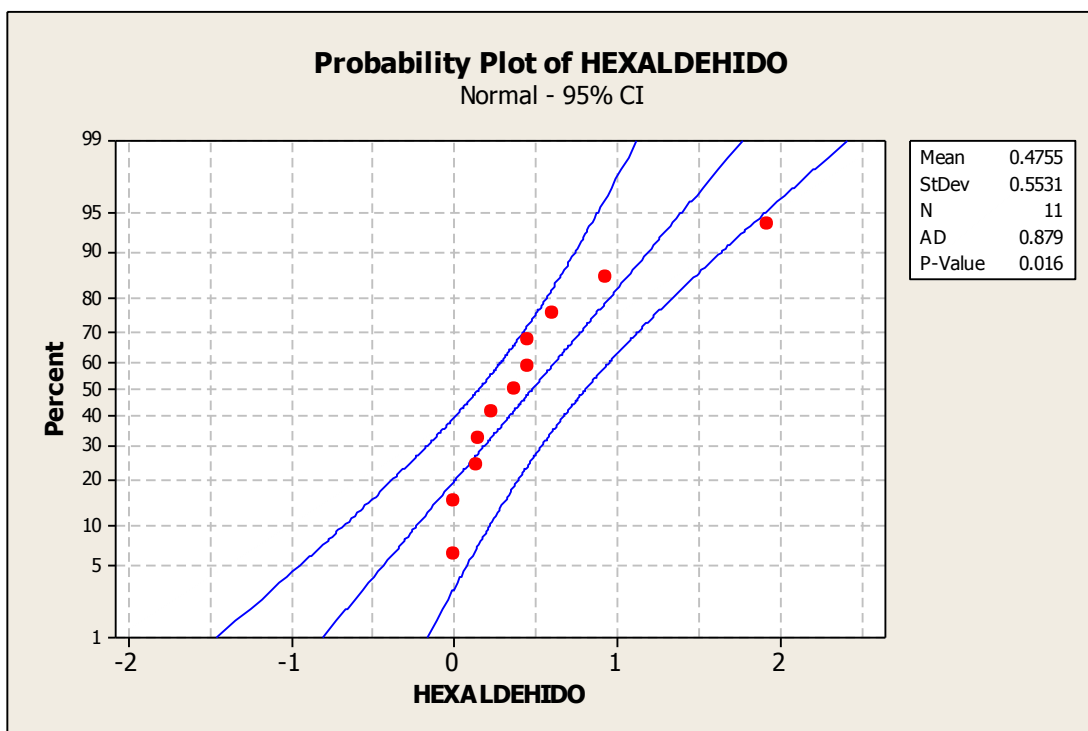


Figura 64. Estadístico de prueba de A-D para Hexaldehido S1

VII.2.1.2 Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) para el S 2

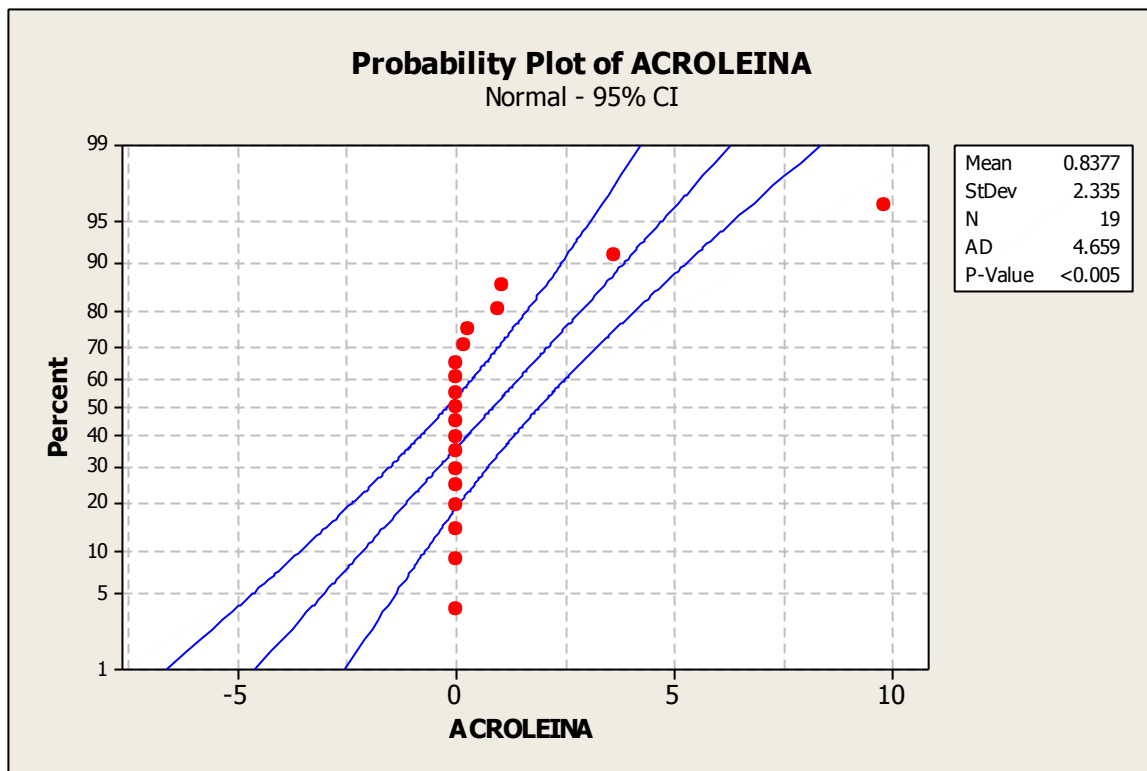


Figura 65 Estadístico de prueba de A-D para acroleína S2.

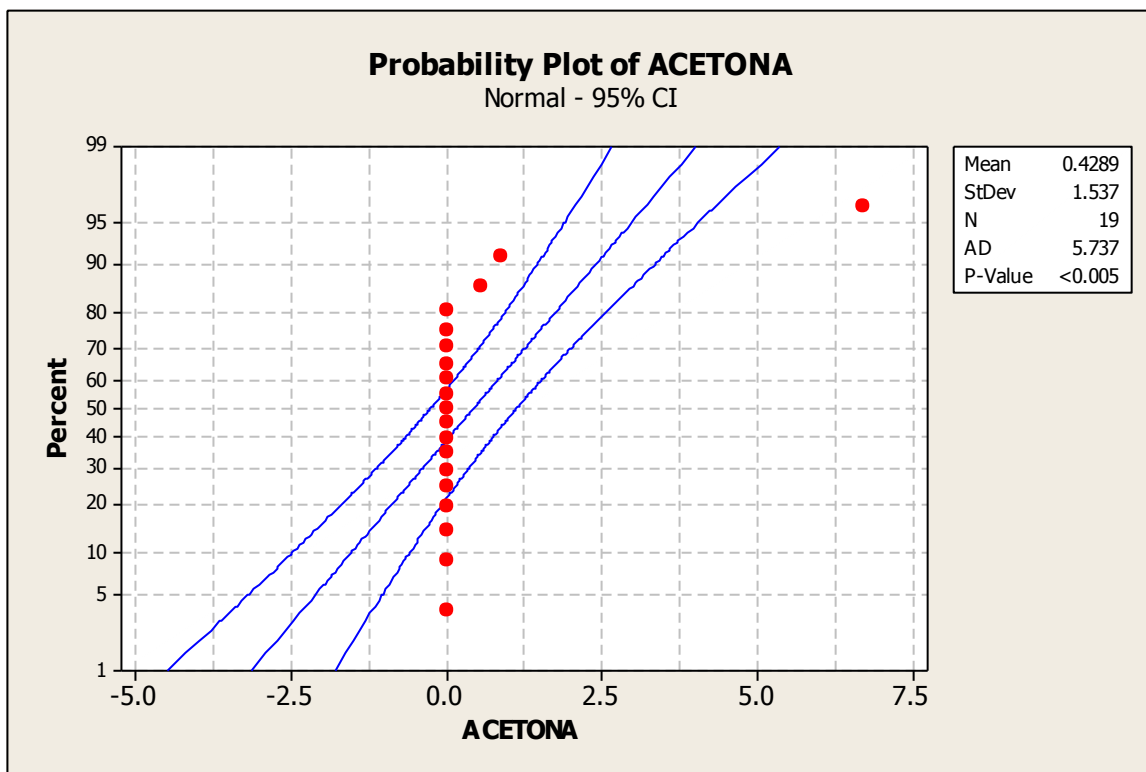


Figura 66. Estadístico de prueba de A-D para acetona S2.

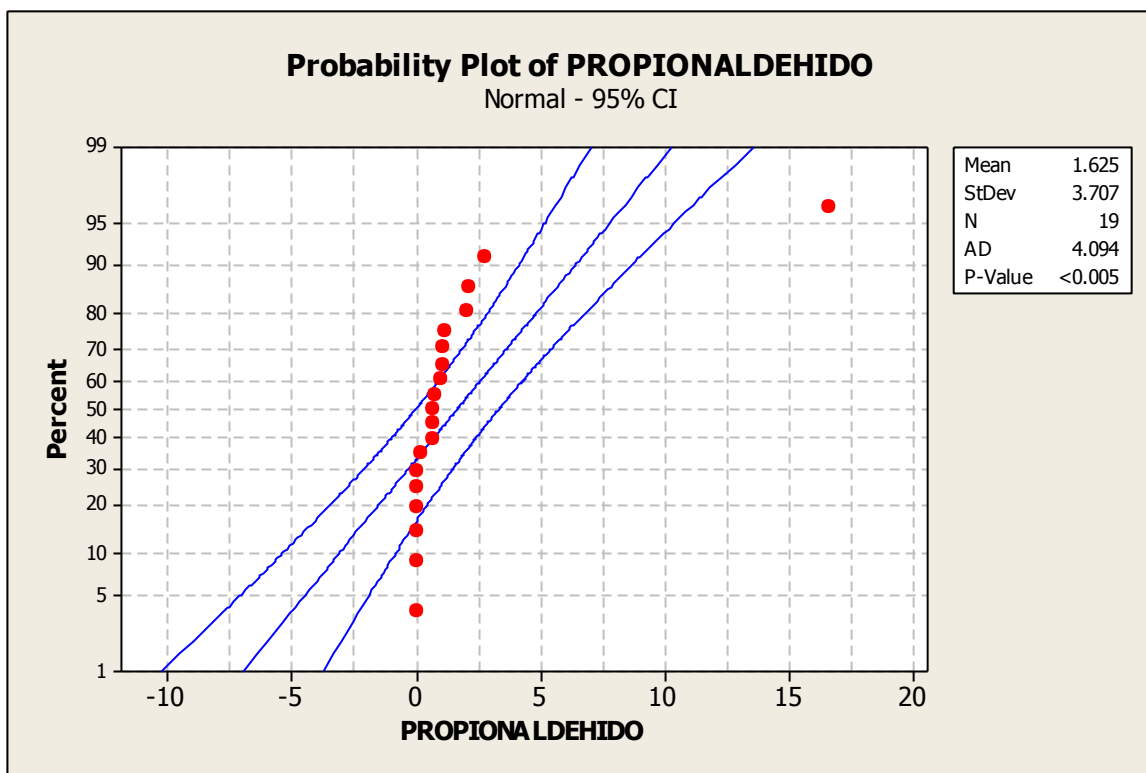


Figura 67. Estadístico de prueba de A-D para Propionaldehido S 2.

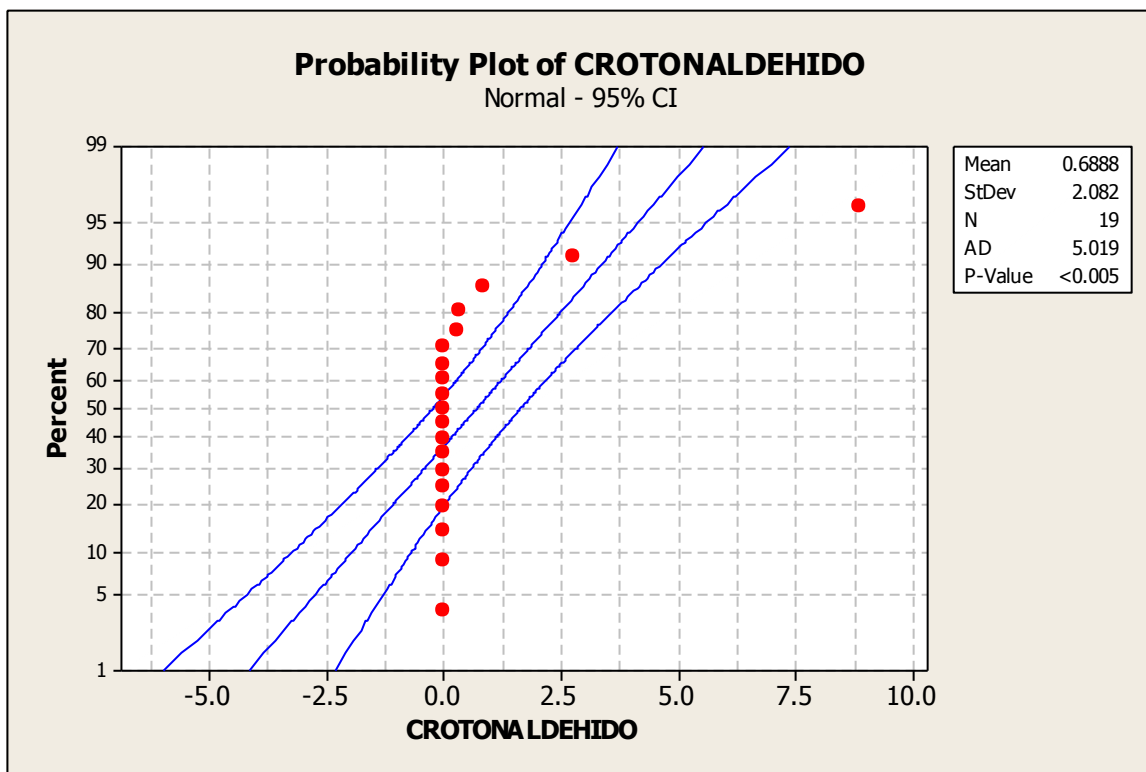


Figura 68. Estadístico de prueba de A-D para Crotonaldehido S2.

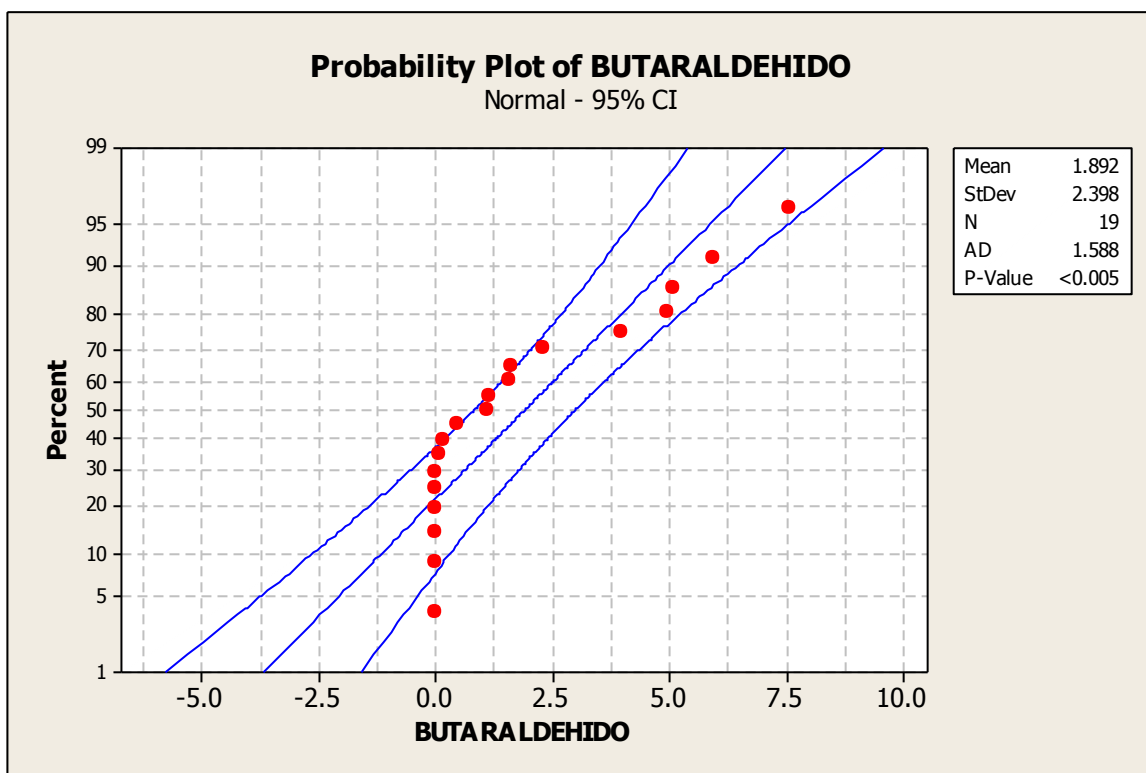


Figura 69. Estadístico de prueba de A-D para Butaraldehido S2.

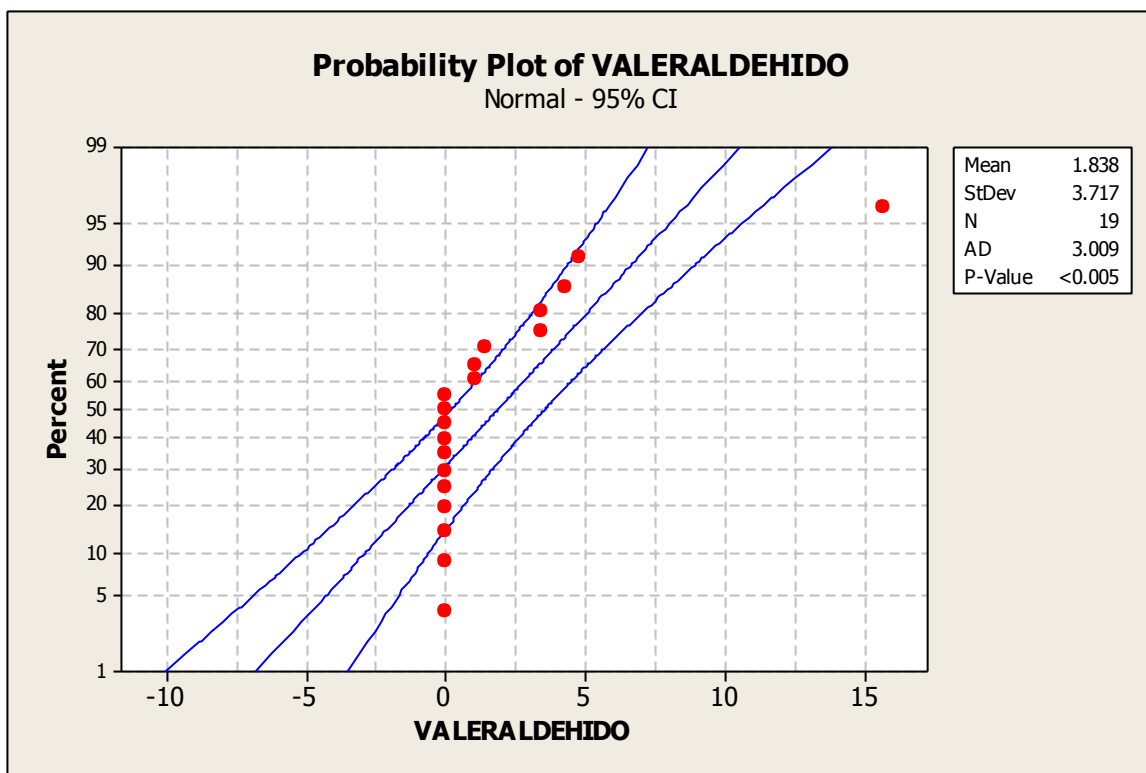


Figura 70. Estadístico de prueba de A-D para Valeraldehido S2.

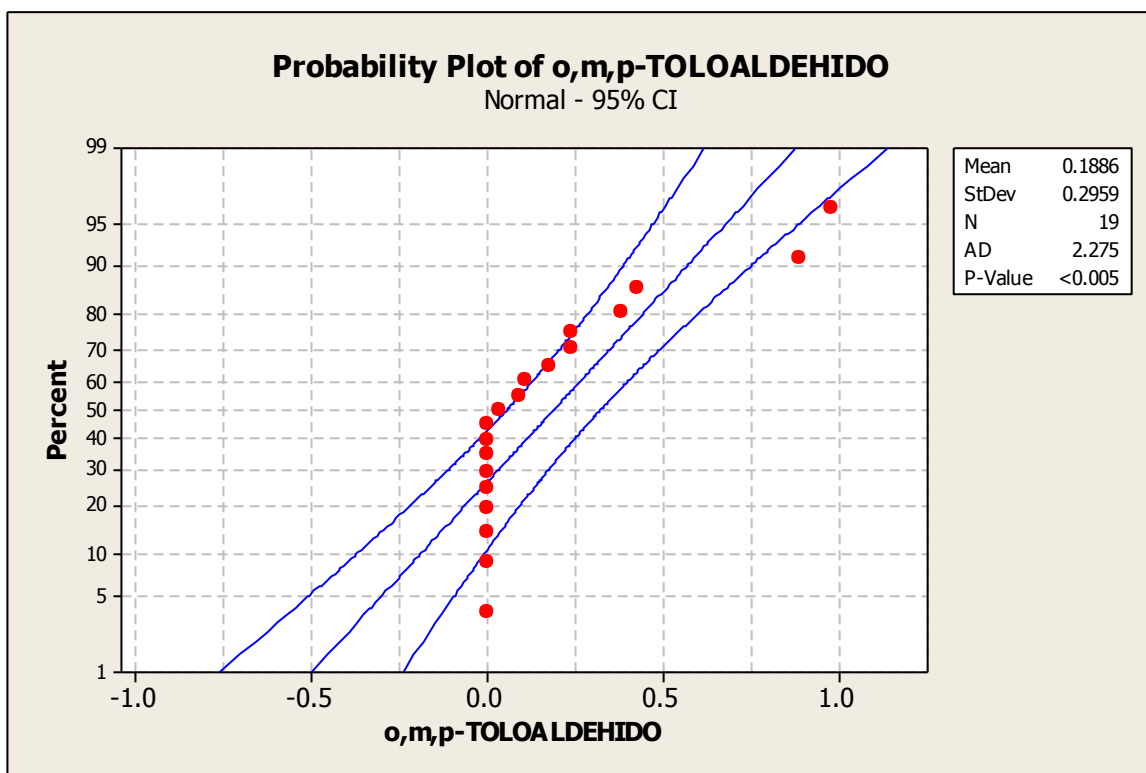


Figura 71. Estadístico de prueba de A-D para o,m,p-Toloaldehido S2.

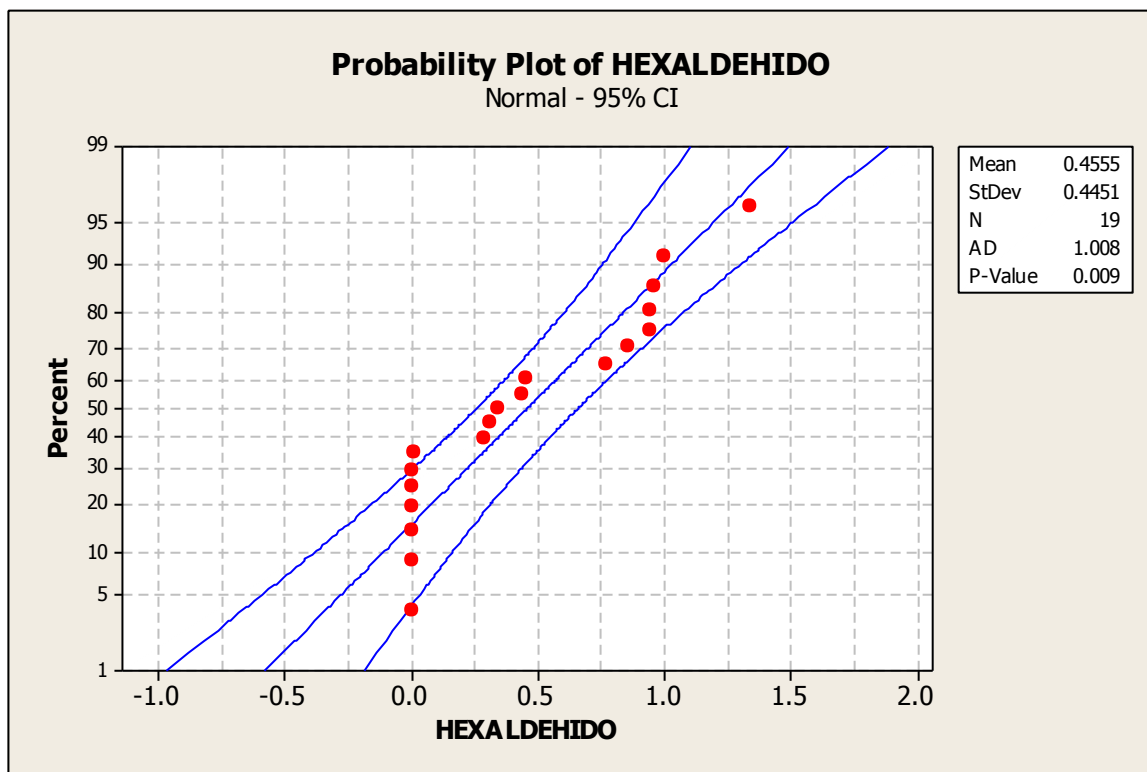


Figura 72. Estadístico de prueba de A-D para Hexaldehido S2.

VII.2.1.3 Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) para el S 3

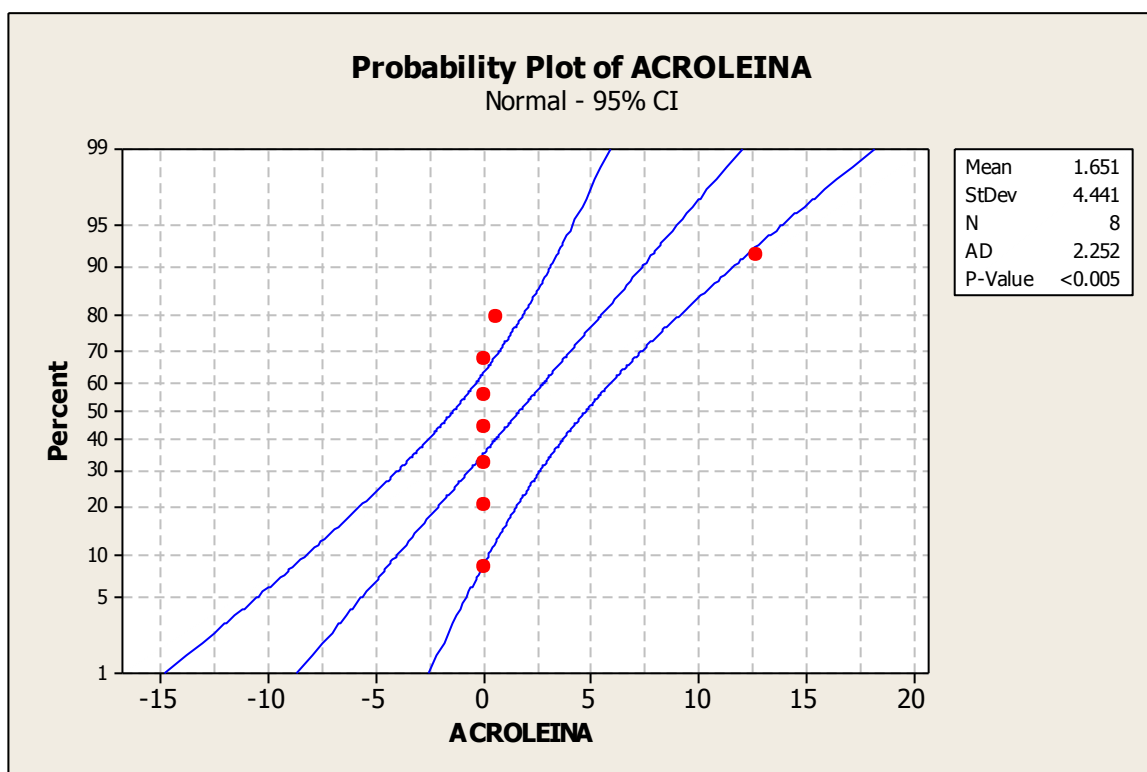


Figura 73. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleina S3.

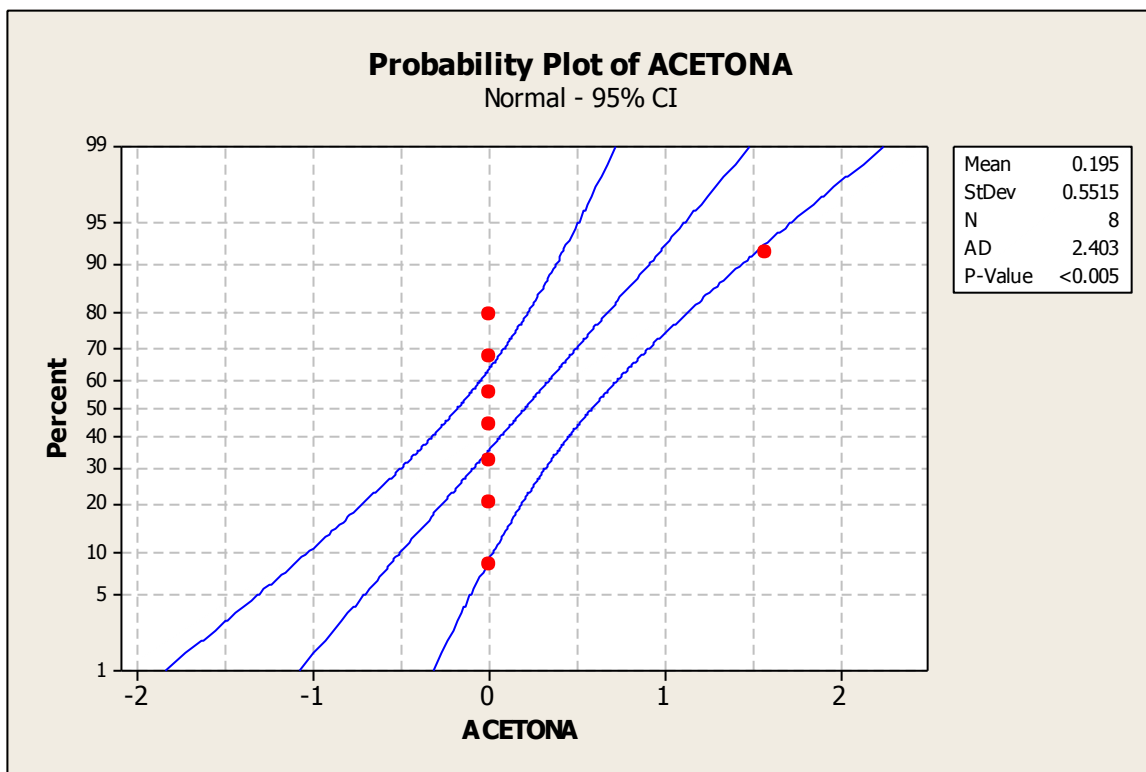


Figura 74. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S3.

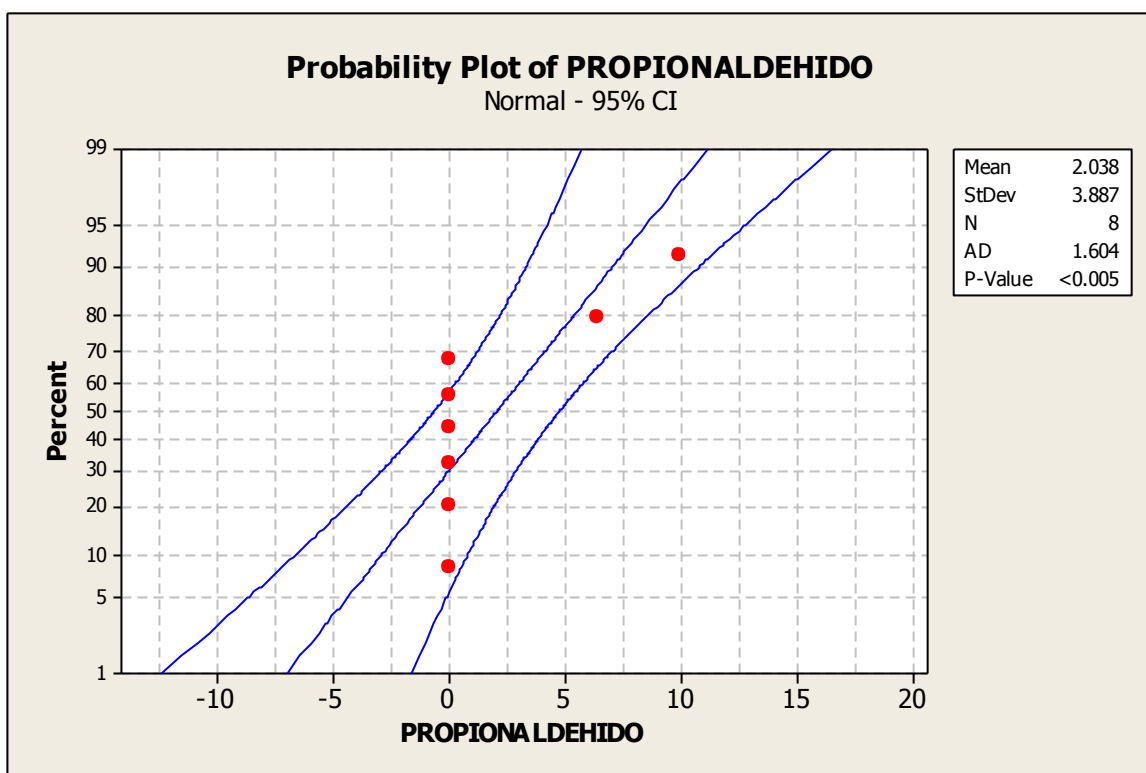


Figura 75. Estadístico de prueba de A-D, para Propionaldehido S3.

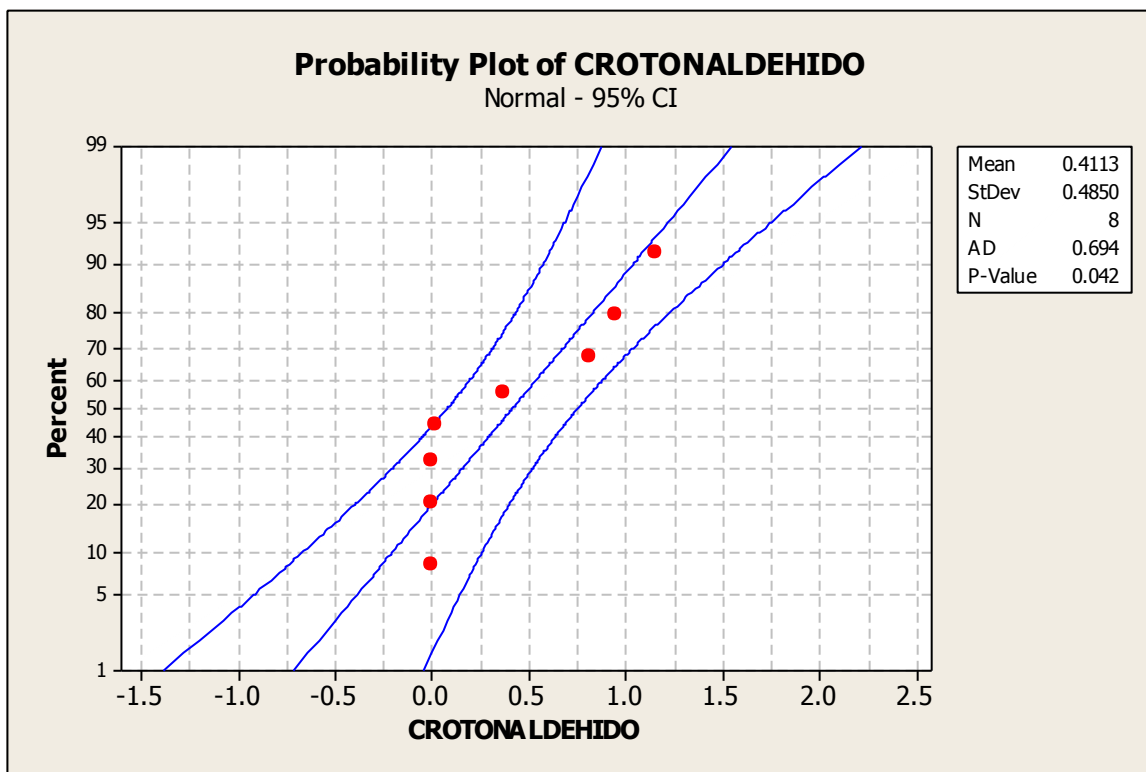


Figura 76. Estadístico de prueba de A-D, para Crotonaldehido S3.

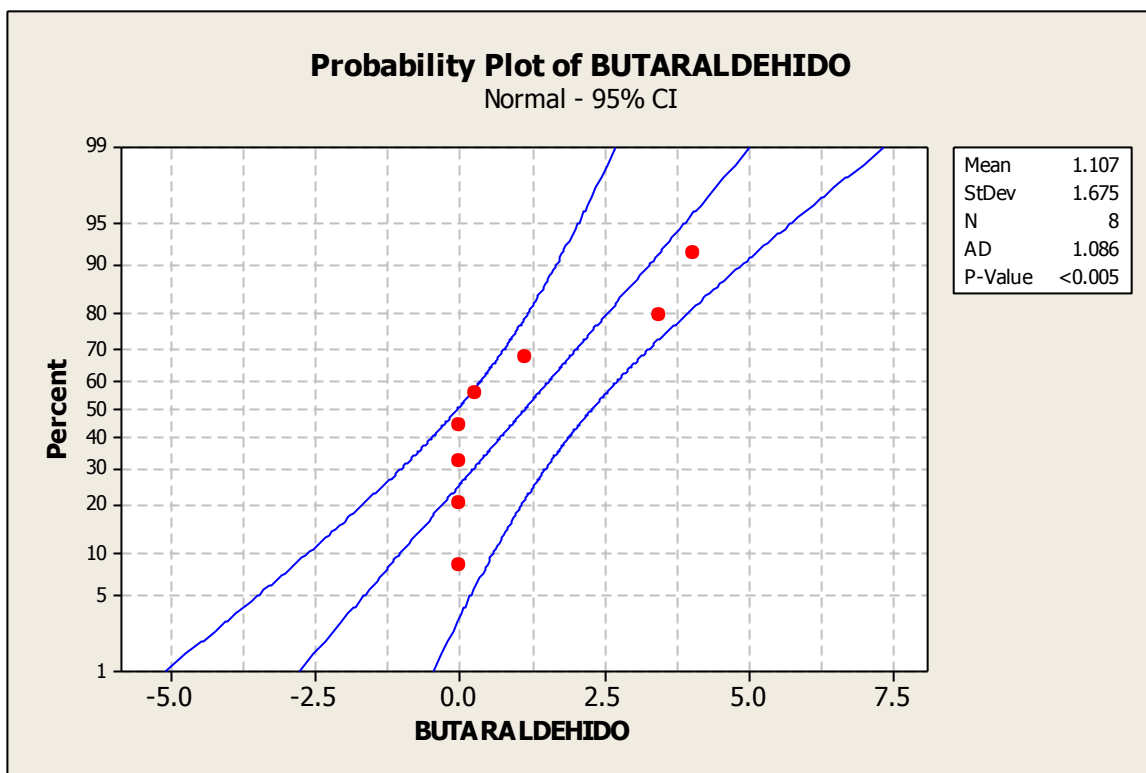


Figura 77. Estadístico de prueba de A-D, para Butaraldehido S3.

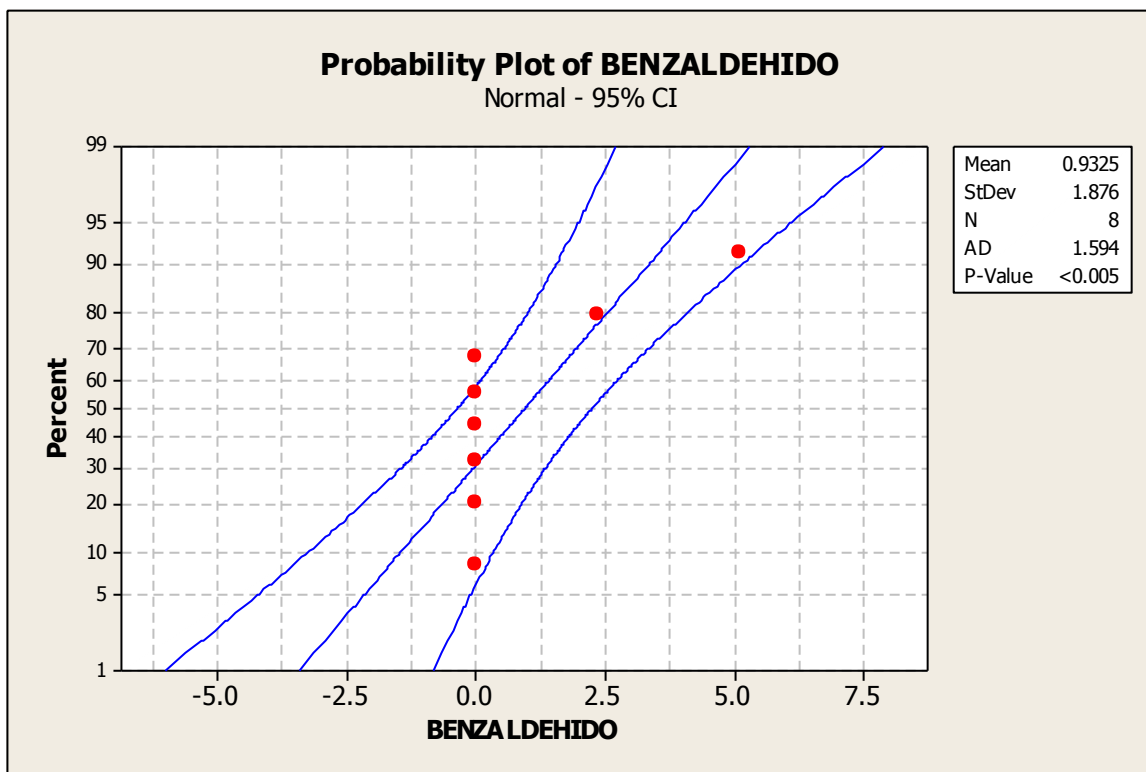


Figura 78. Estadístico de prueba de A-D, para Benzaldehido S3.

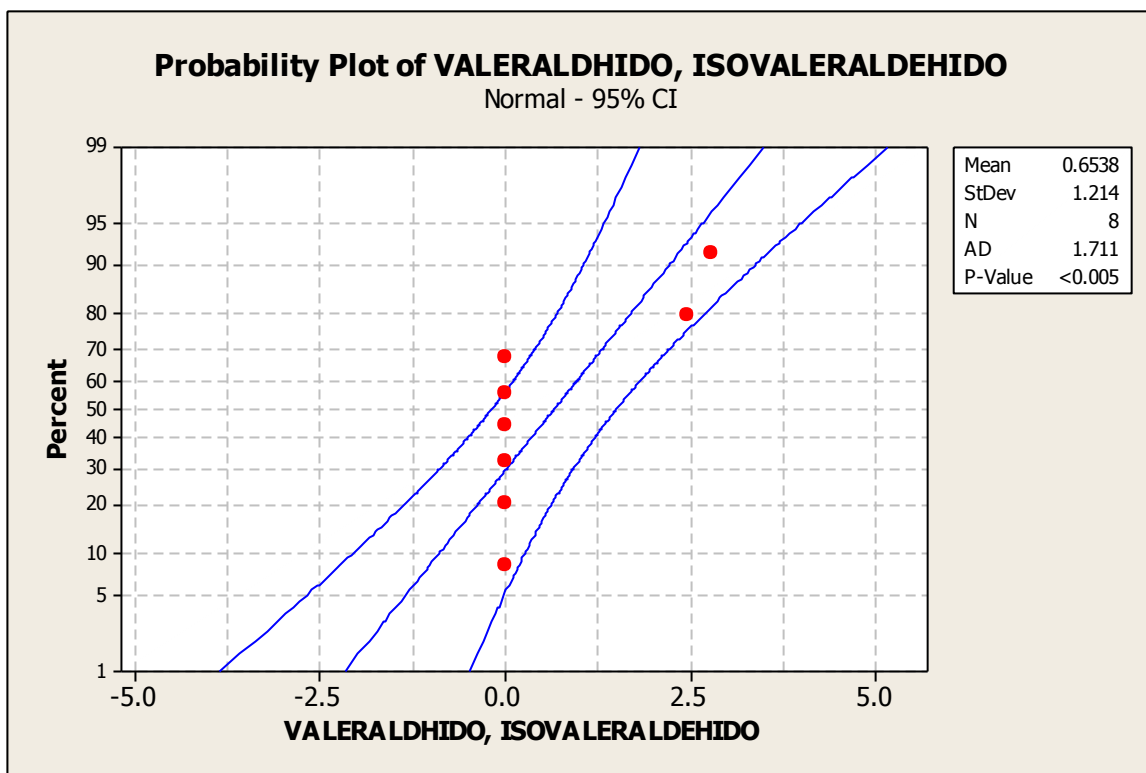


Figura 79. Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehido, Isovaleraldehido S3.

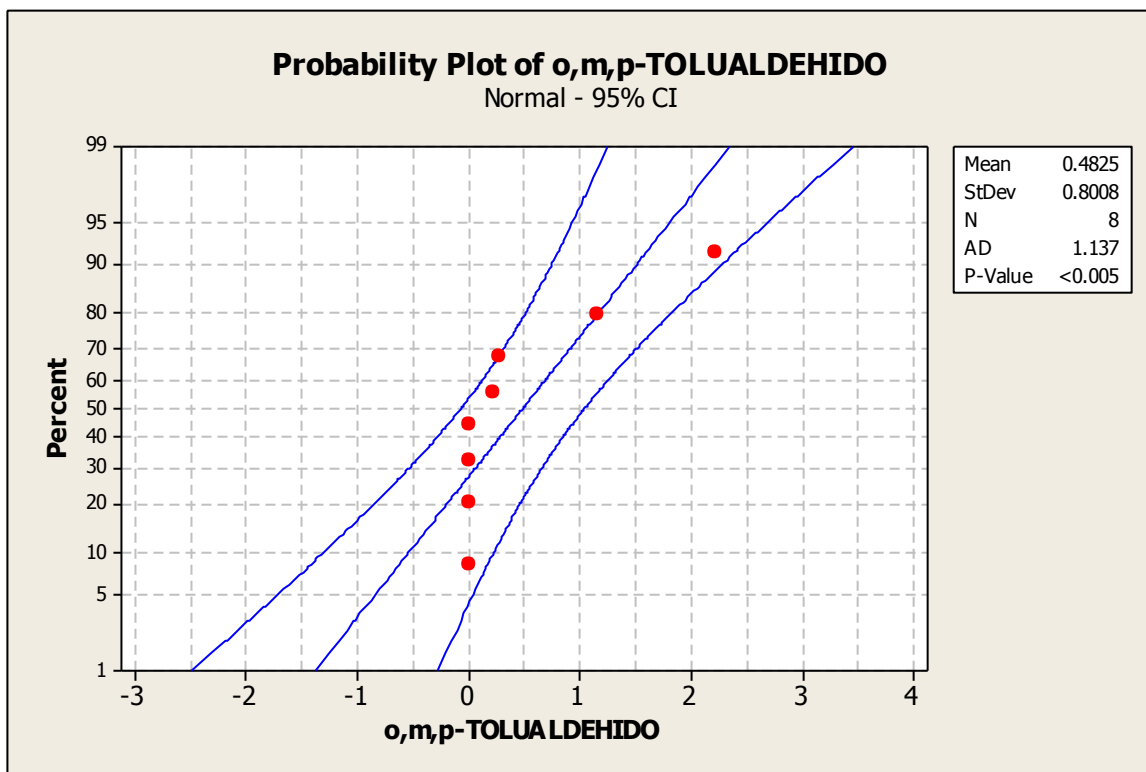


Figura 80. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehido S3.

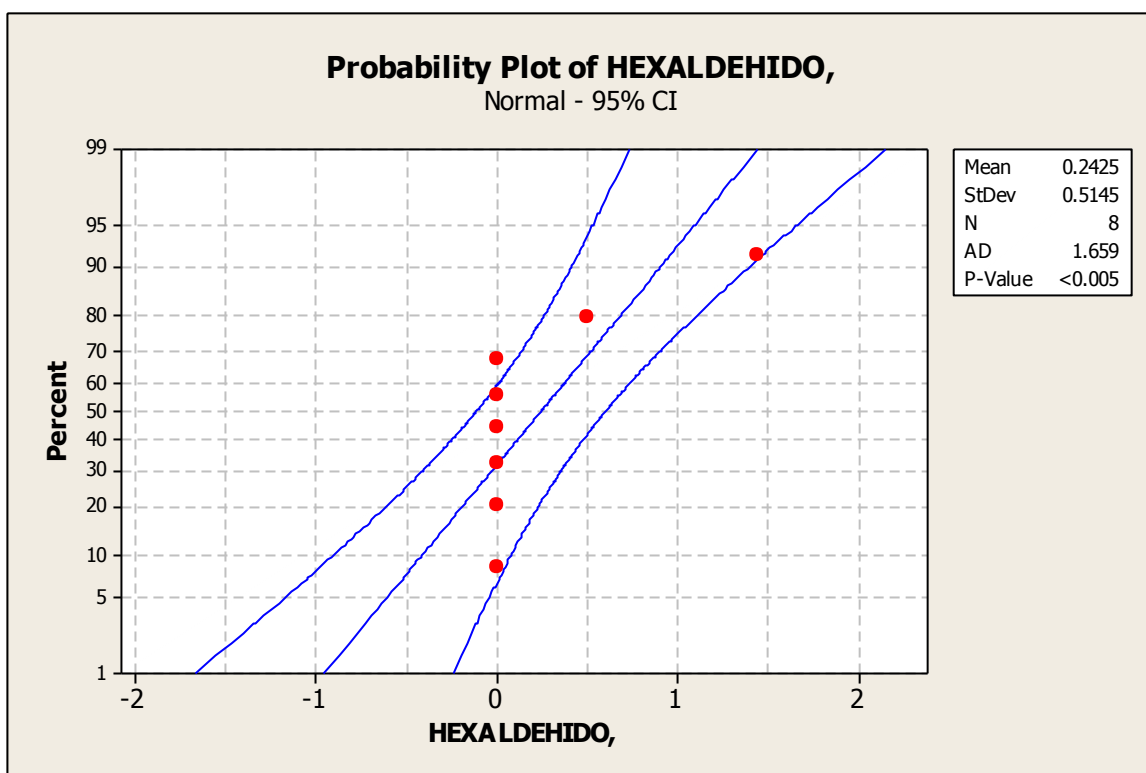


Figura 81. Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehido S3.

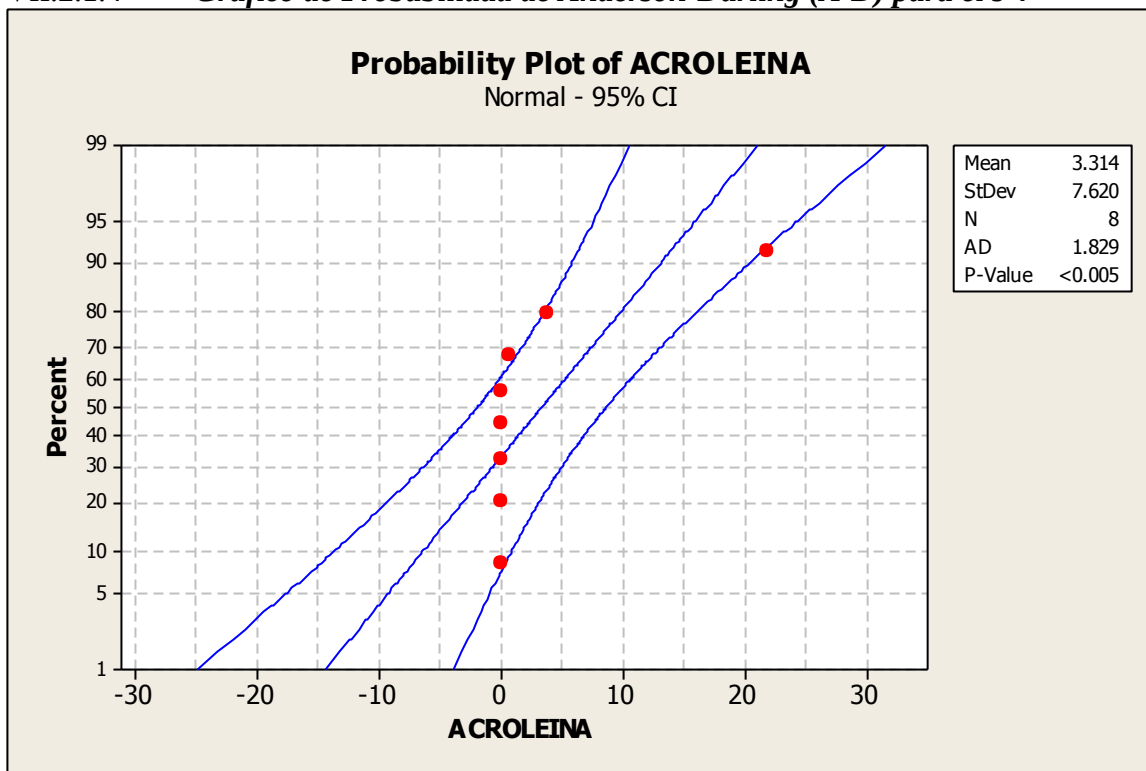


Figura 82. Estadístico de prueba de A-D, para Acroleina S4.

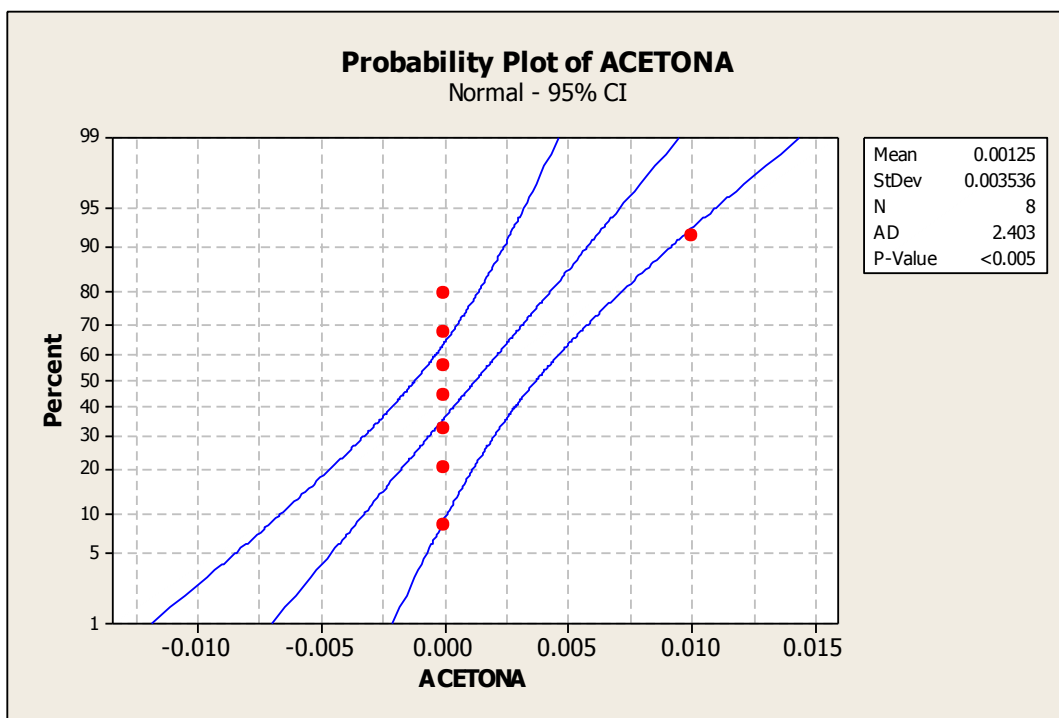


Figura 83. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S4.

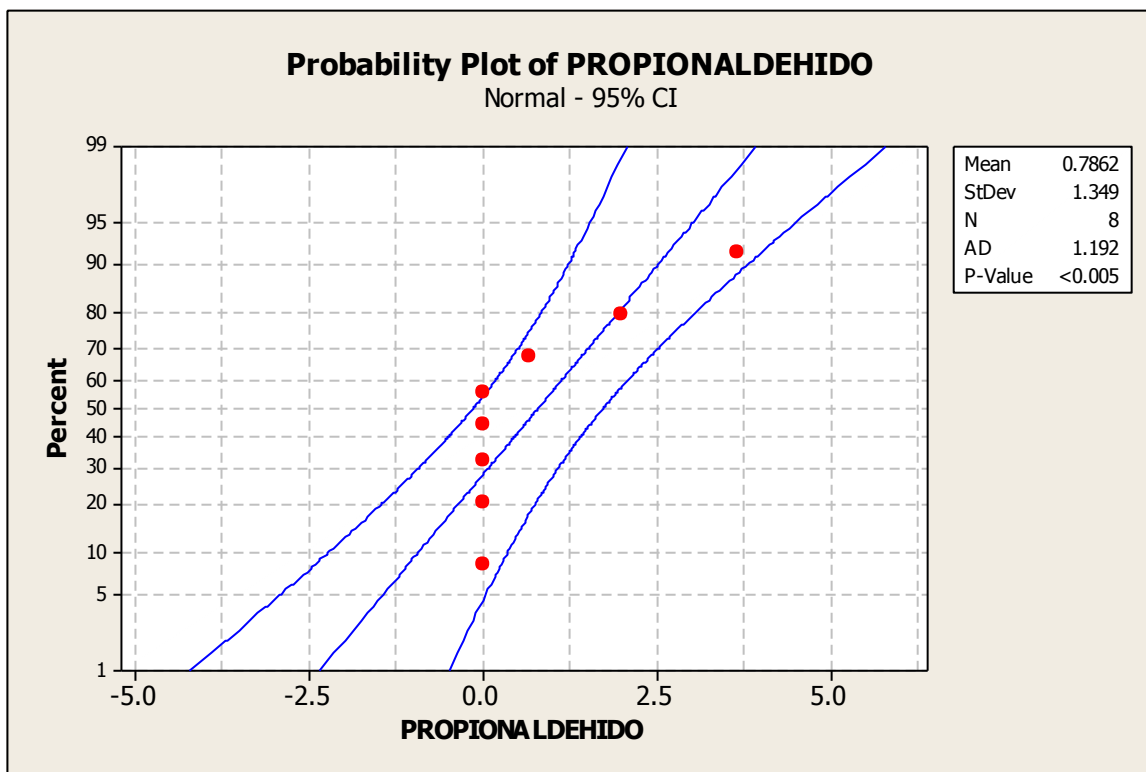


Figura 84. Estadístico de prueba de A-D, para Propionaldehido S4.

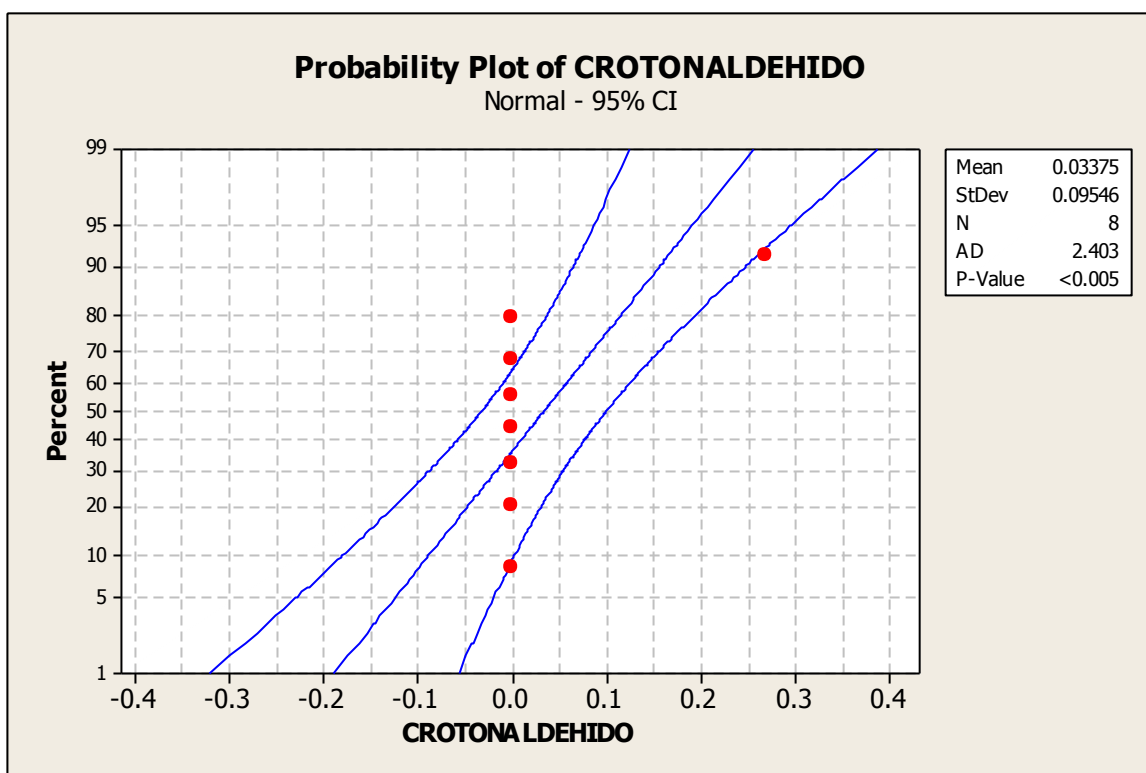


Figura 85. Estadístico de prueba de A-D, para Crotonaldehido S4.

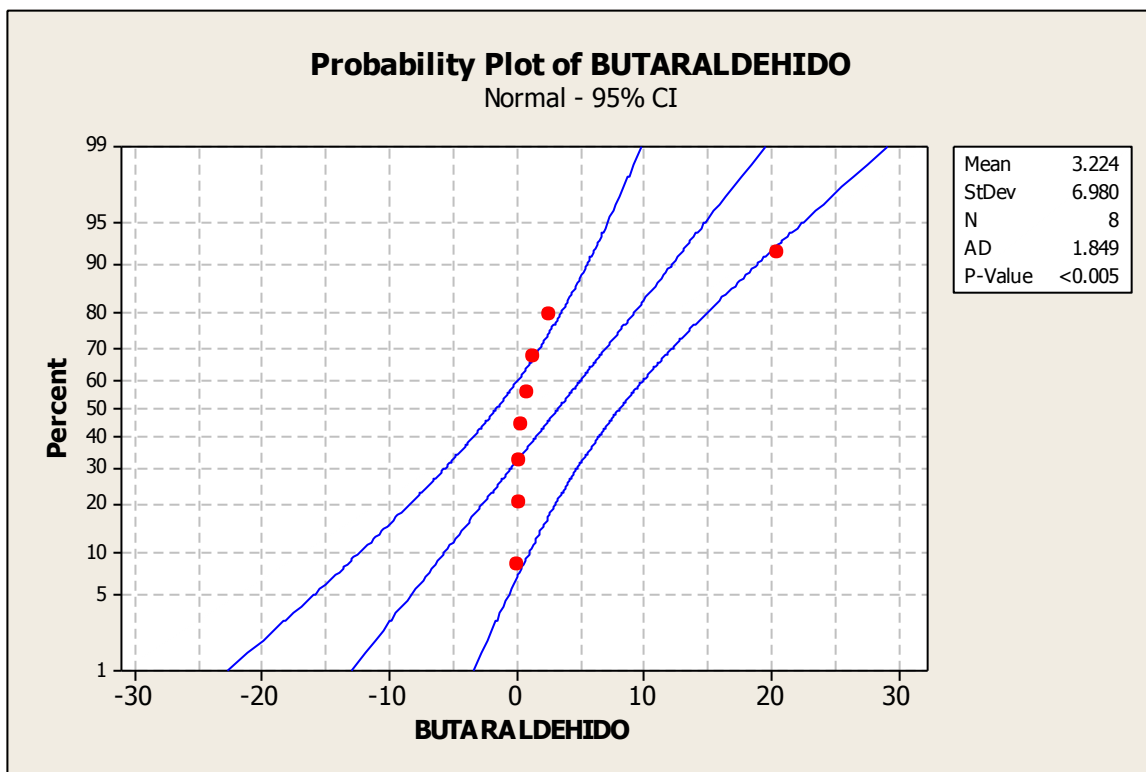


Figura 86. Estadístico de prueba de A-D, para Butaraldehido S4.

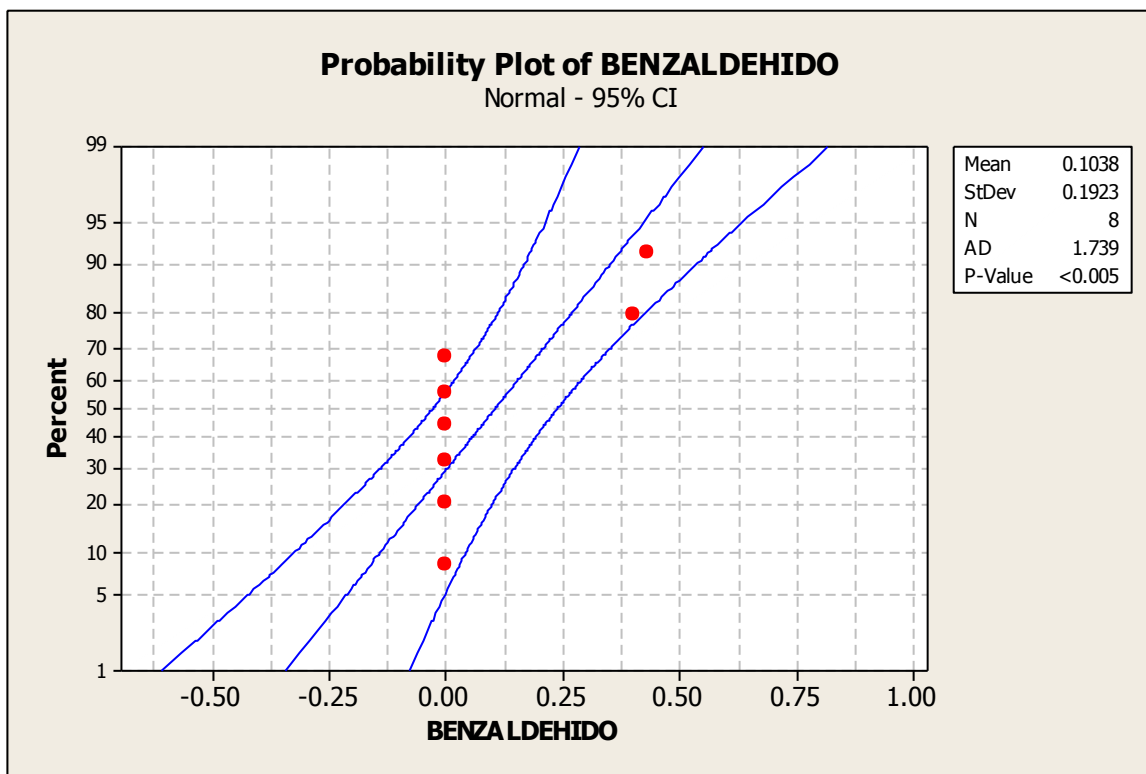


Figura 87. Estadístico de prueba de A-D, para Benzaldehido S4.

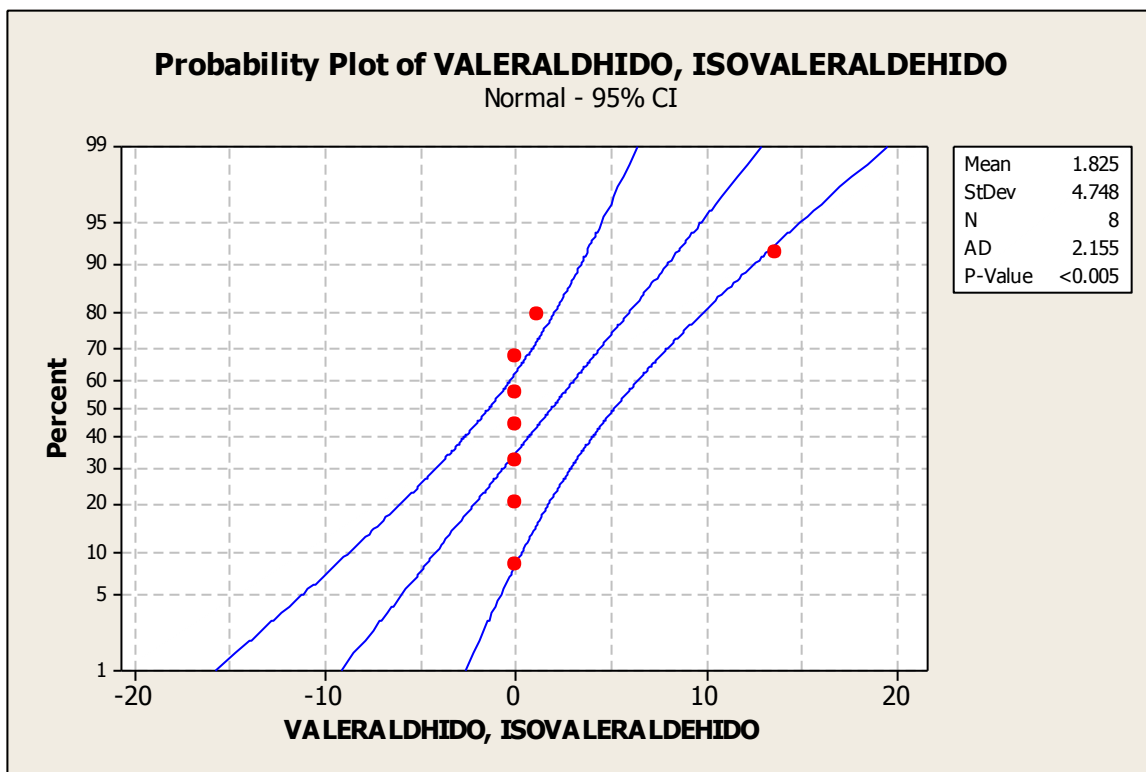


Figura 88. Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehidoo,Isovaleraldehido S4.

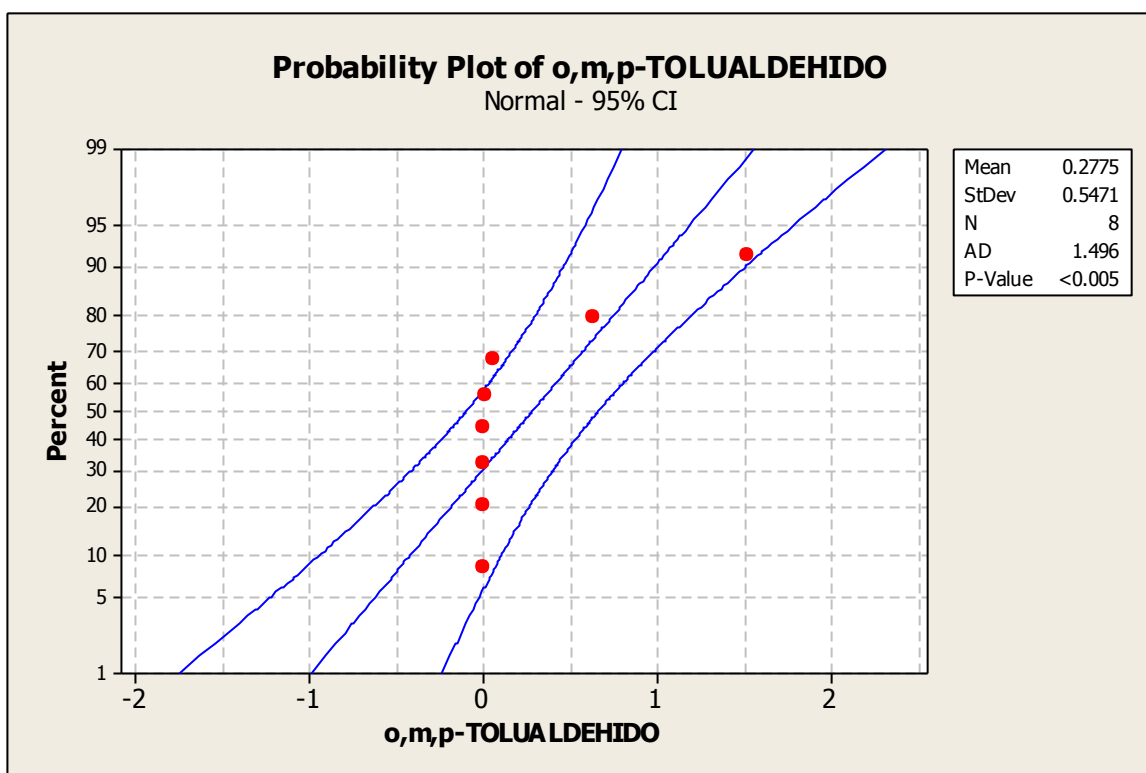


Figura 89. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p Tolualdehido S4.

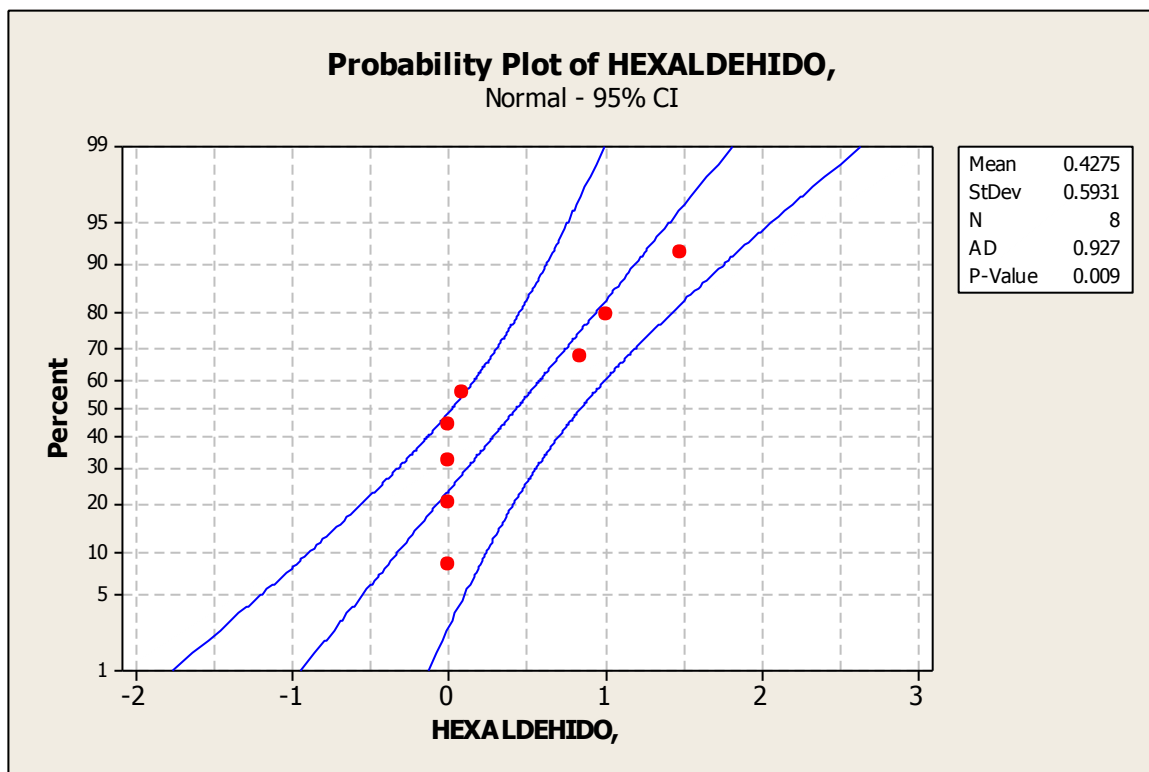


Figura 90. Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehido S4.

VII.2.2 Anexo III Graficos de Probabilidad de Anderson- Darling para prueba de normalidad por sitio, normalizando los datos.

VII.2.2.1 Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) para el S1, normalizando datos.

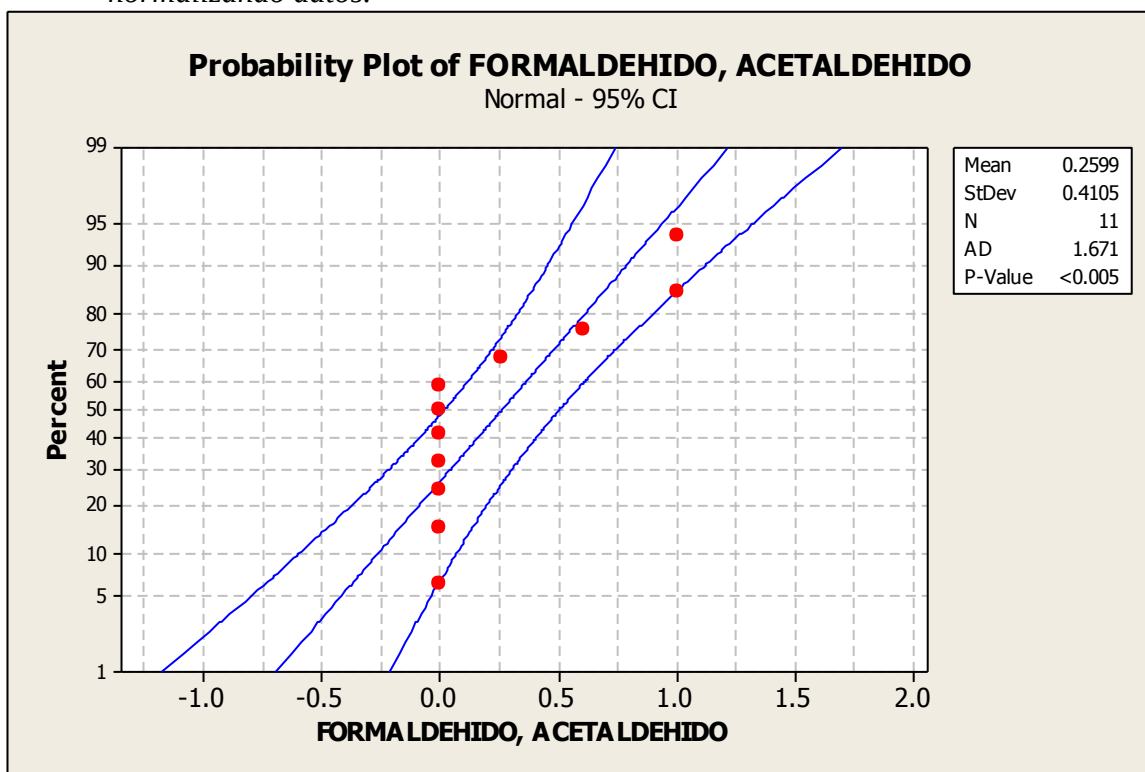


Figura 91 Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehido-Acetaldehido S1

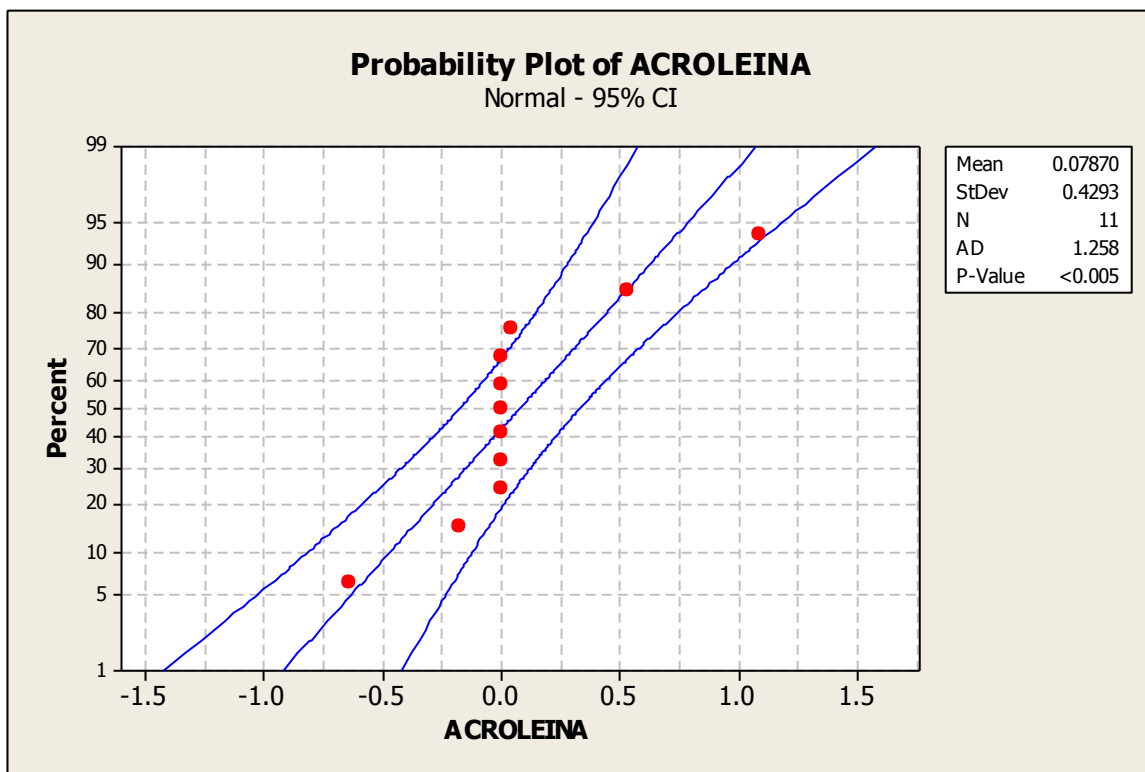


Figura 92 Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S1

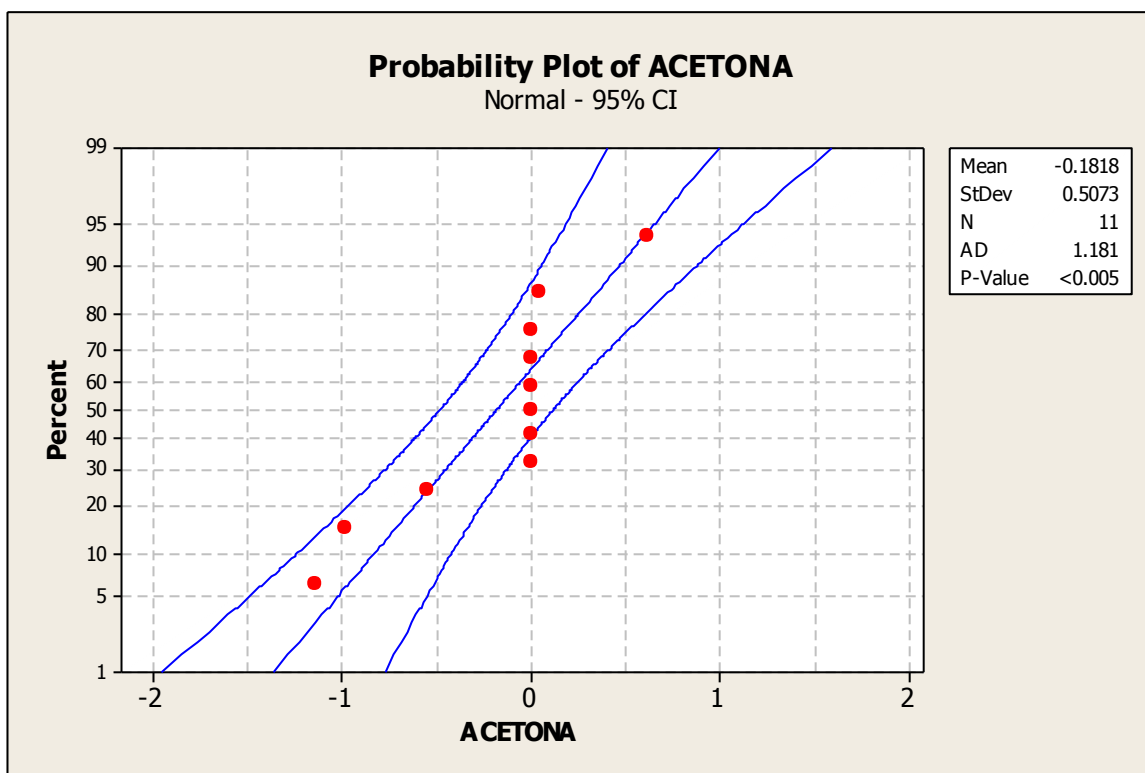


Figura 93 Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S1

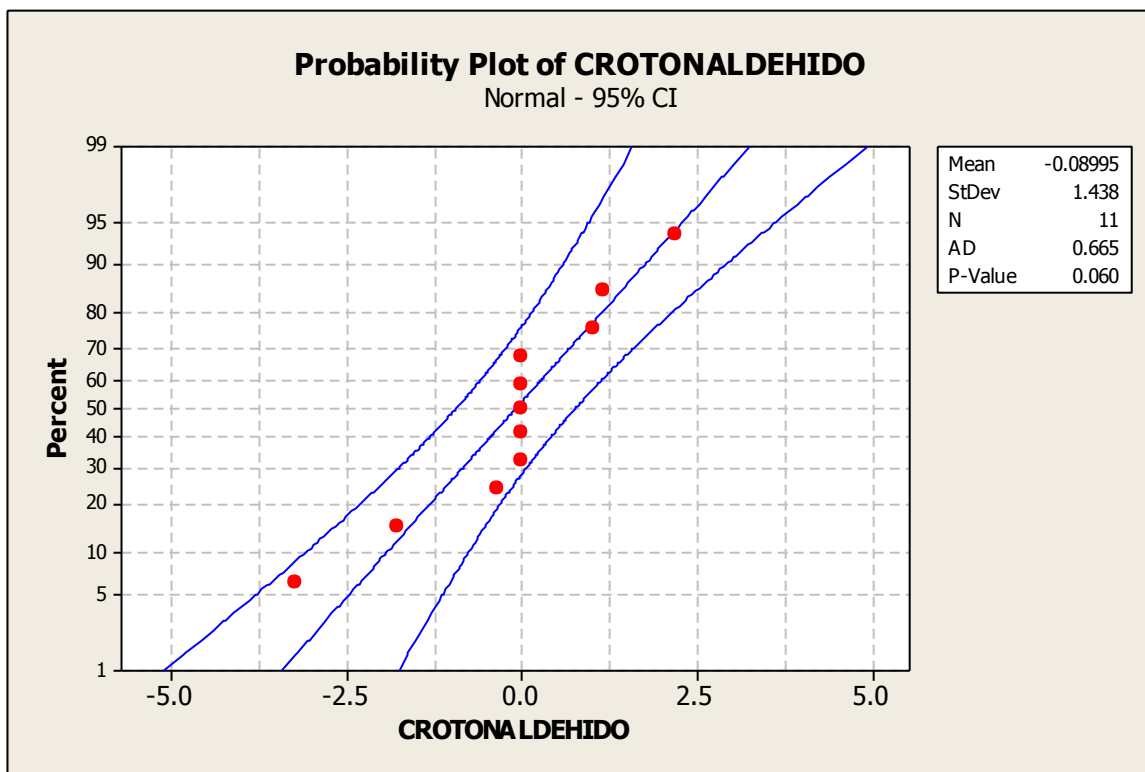


Figura 94 Estadístico de prueba de A-D, para Crotonaldehido S1

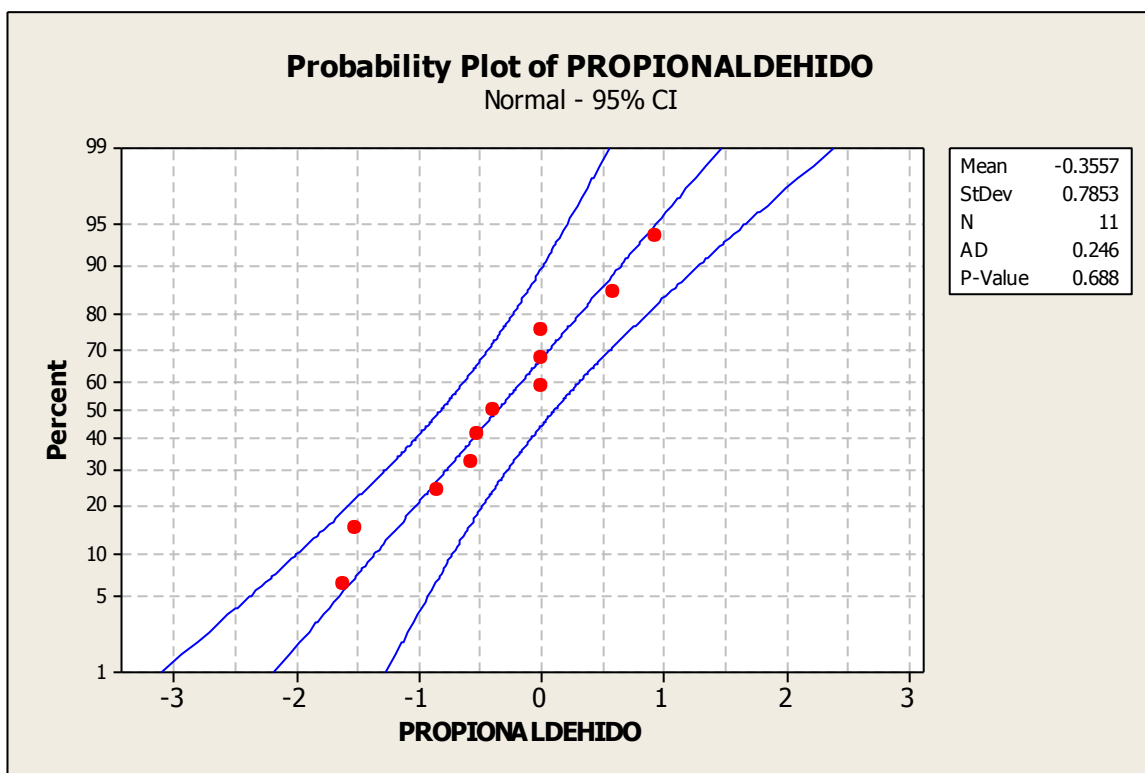


Figura 95 Estadístico de prueba de A-D, para Propionaldehido S1

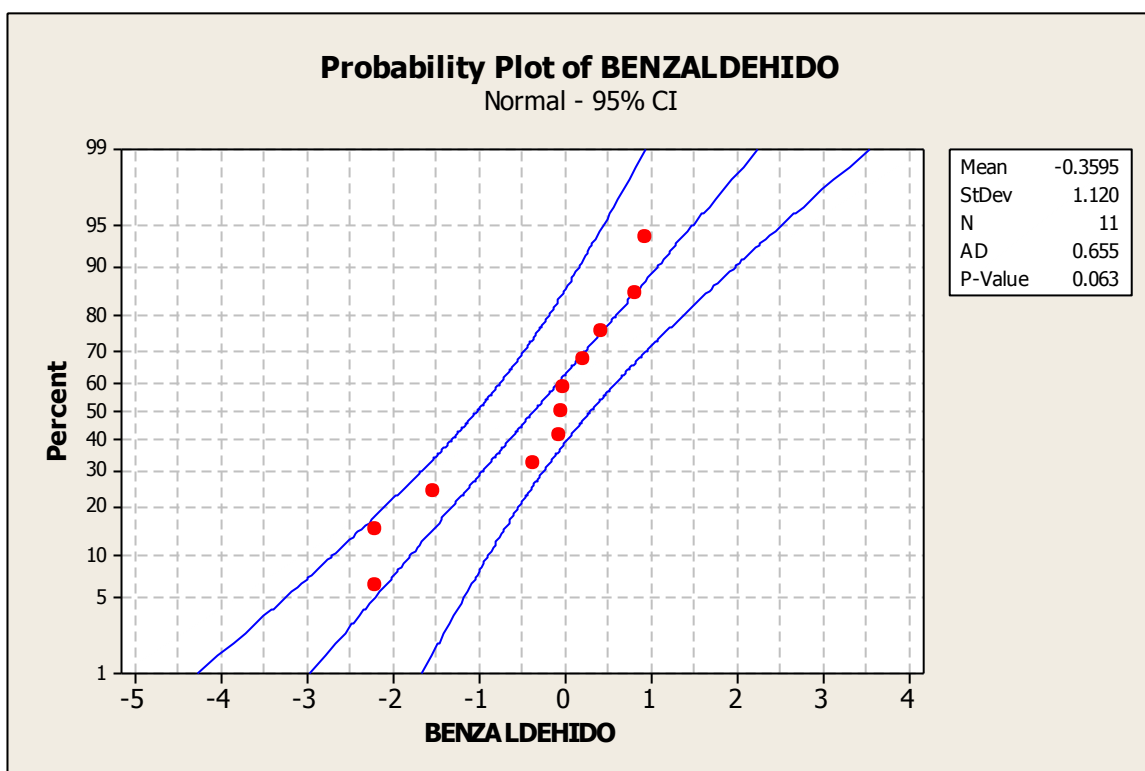


Figura 96 Estadístico de prueba de A-D, para Acroleína S1

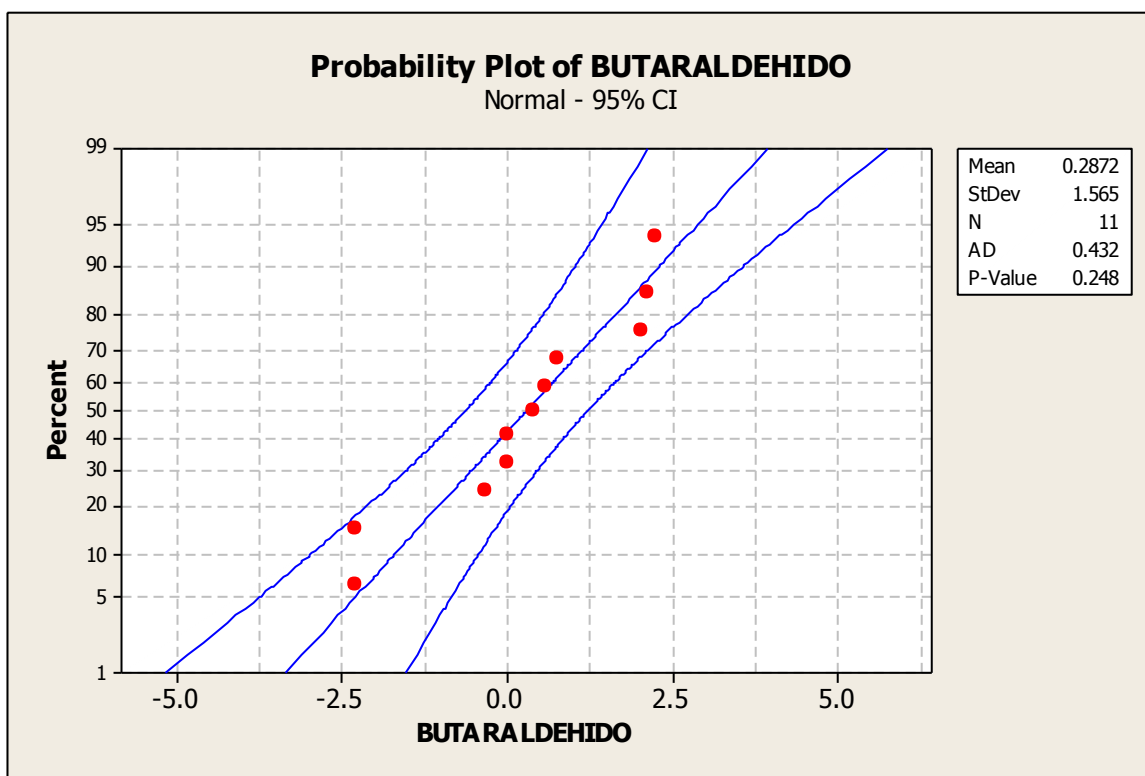


Figura 97 Estadístico de prueba de A-D, para Butaraldehido S1

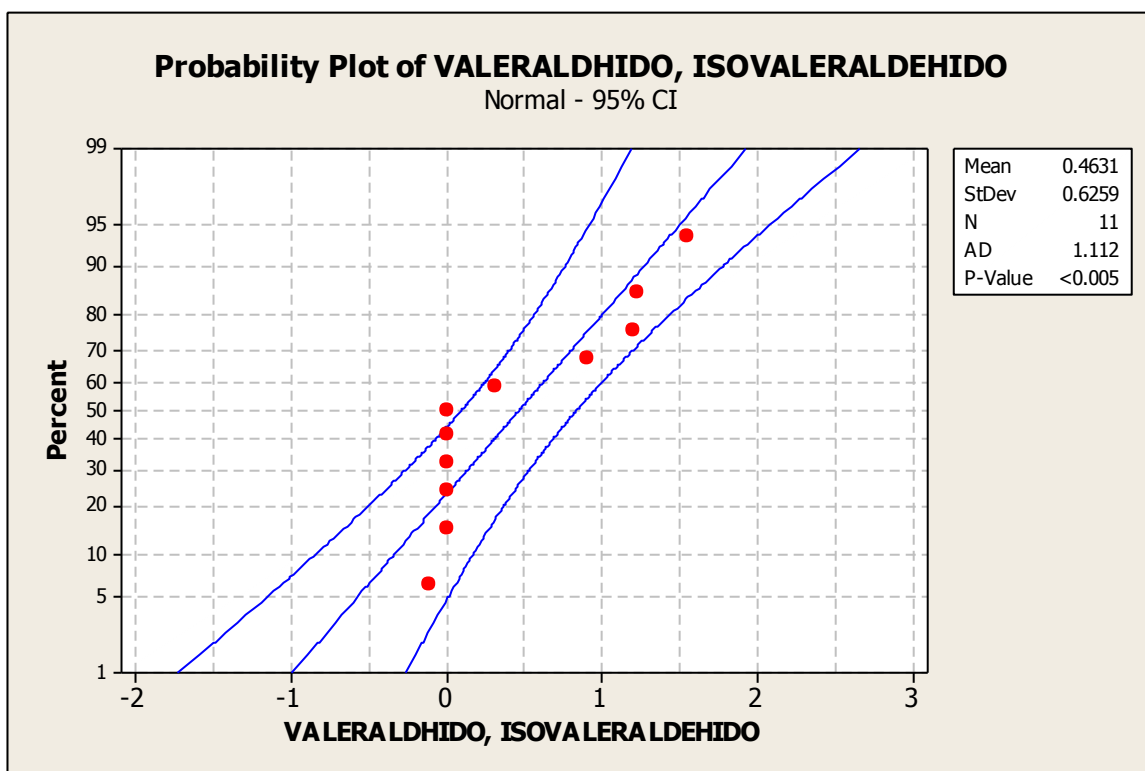


Figura 98 Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehido S1

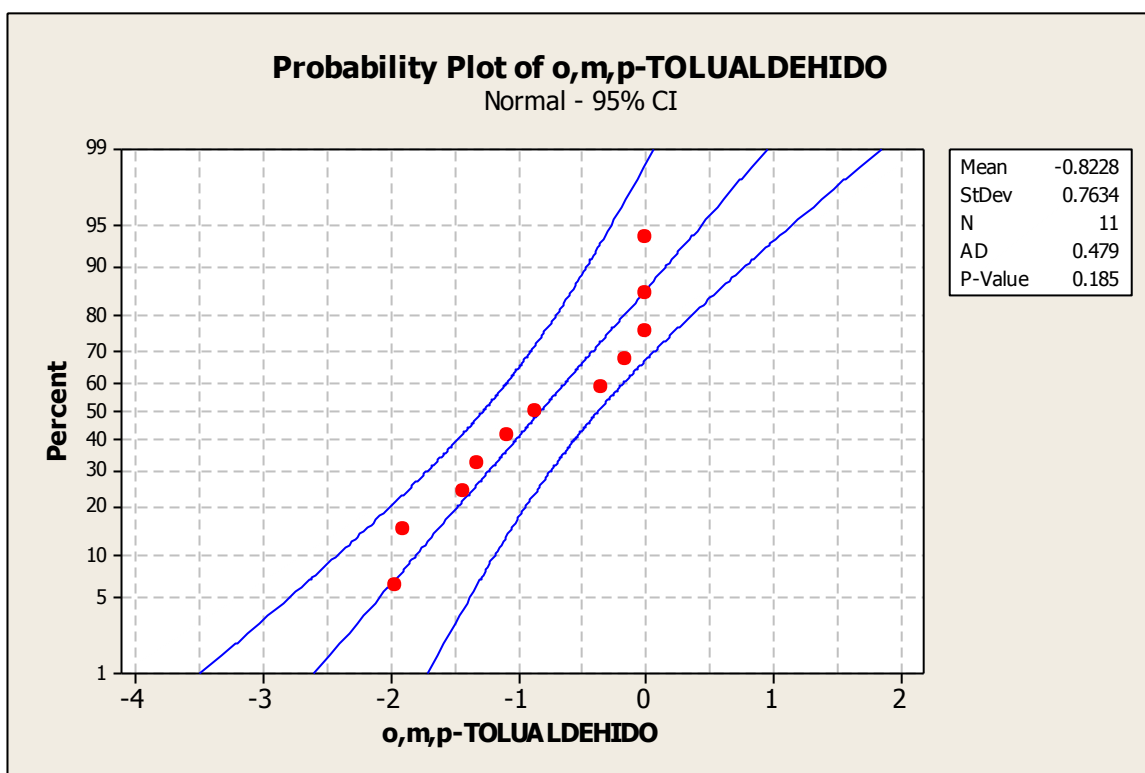


Figura 99. Estadístico de prueba de A-D, para o,m,p-Tolualdehido S1

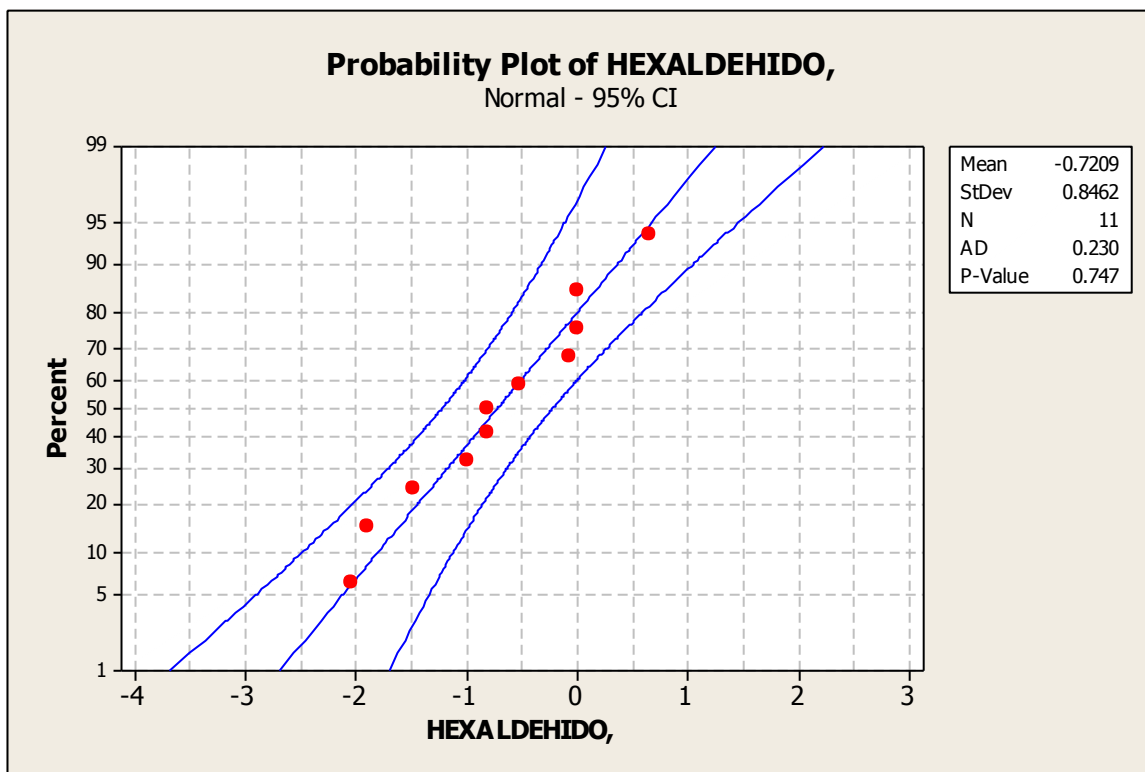


Figura 100 Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehido S1

VII.2.2.2 *Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) para el sitio 2 , normalizando datos.*

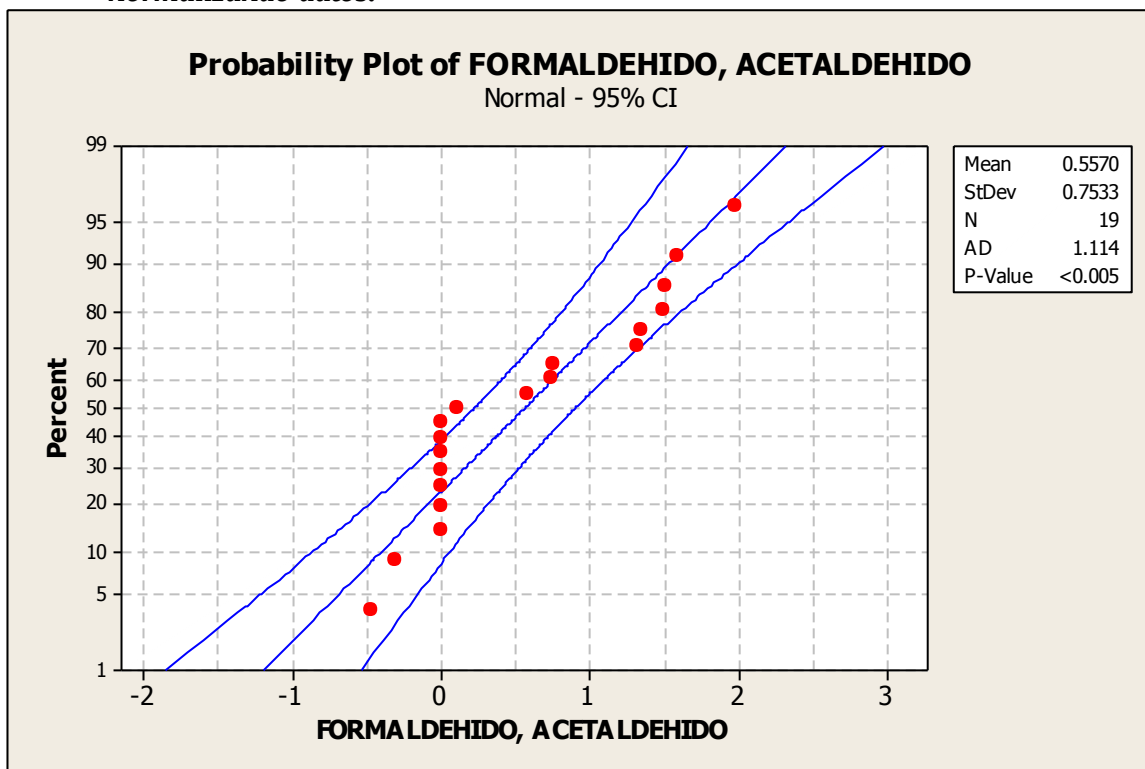


Figura 101 Estadístico de prueba de A-D, para Formaldehido S2

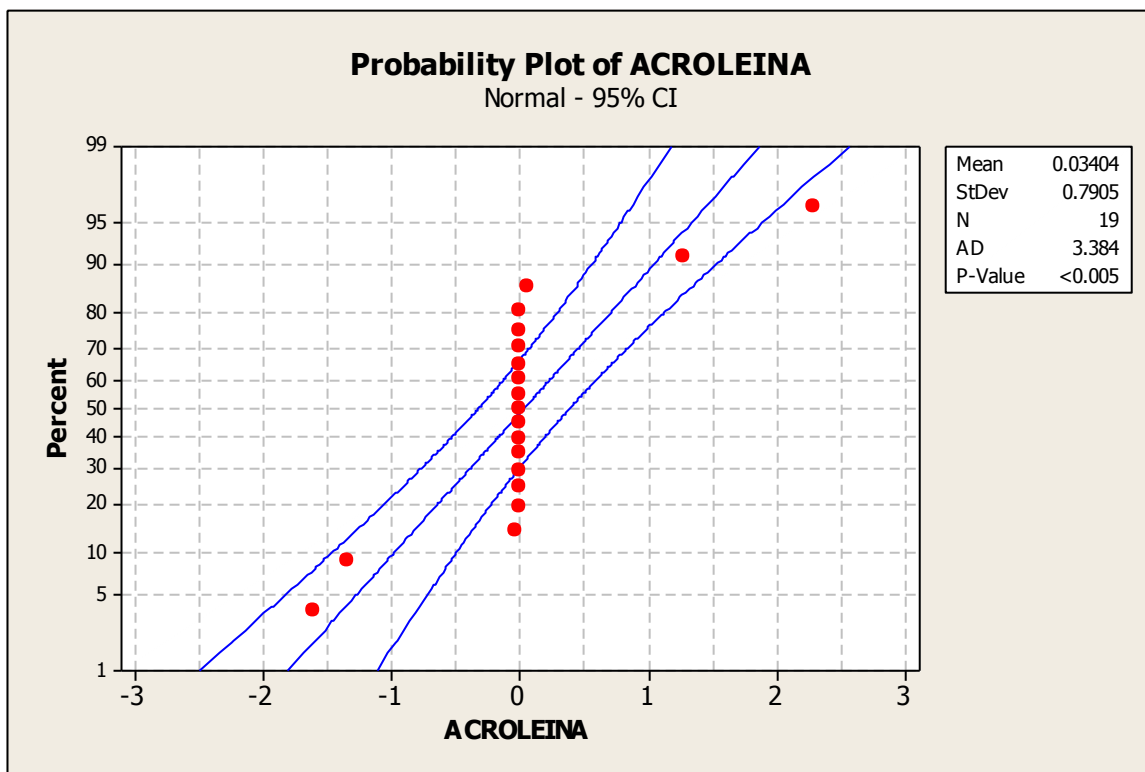


Figura 102 Estadístico de prueba de A-D, para Acroleina S2

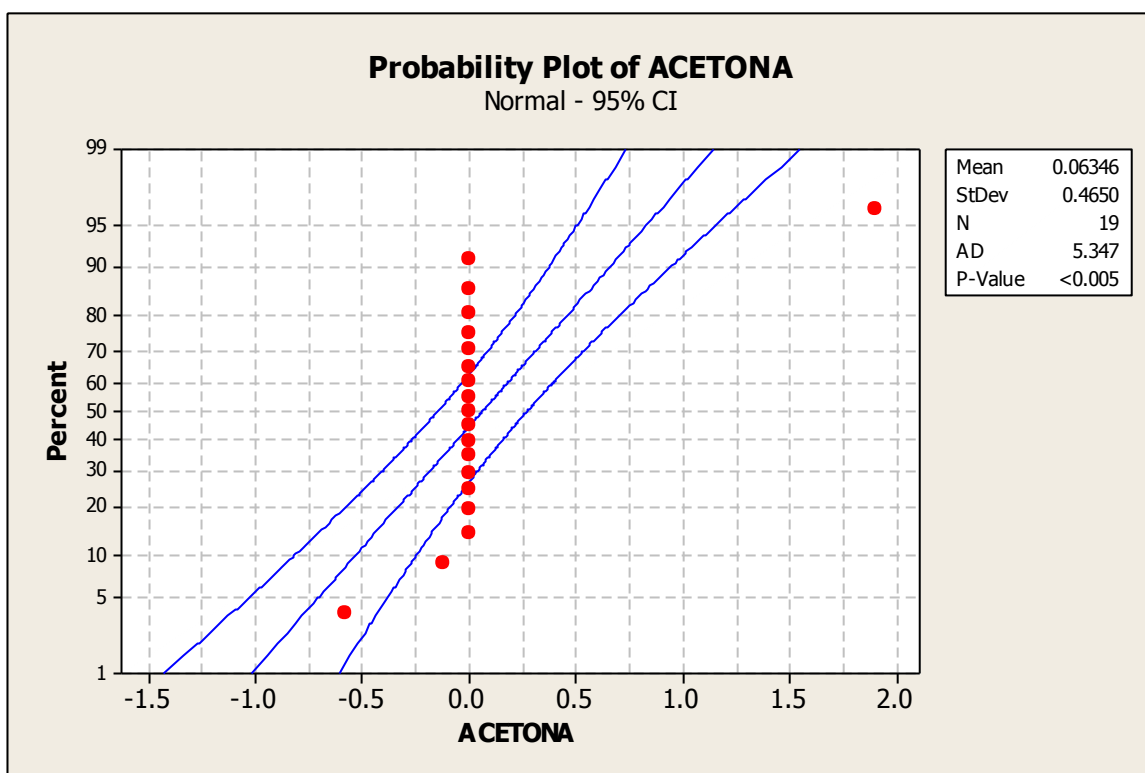


Figura 103 Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S2.

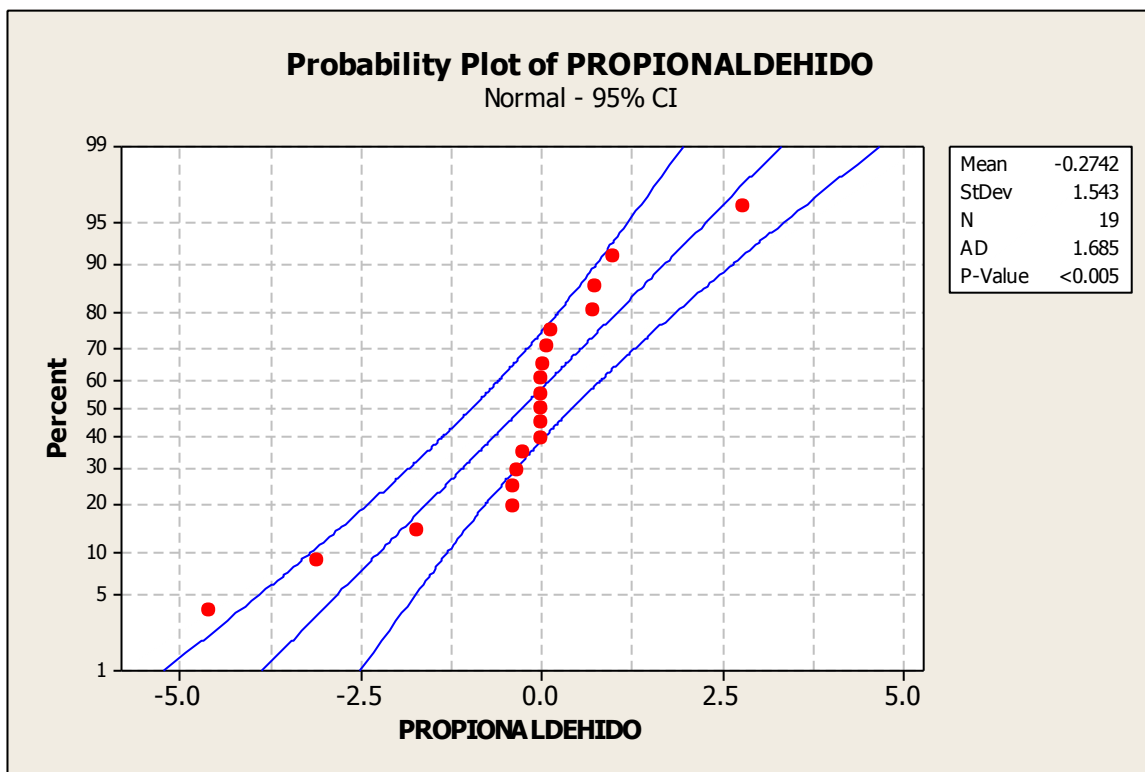


Figura 104. Estadístico de prueba de A-D, para Acetona S2.

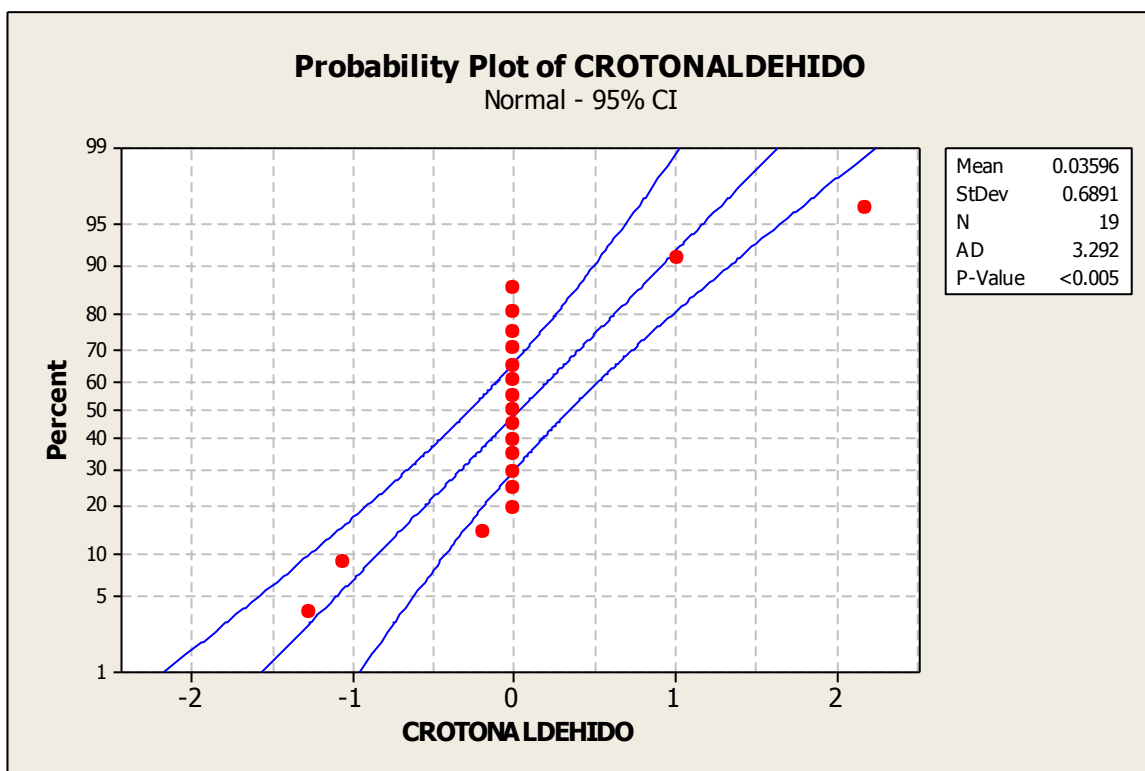


Figura 105. Estadístico de prueba de A-D, para Crotoaldehido S2.

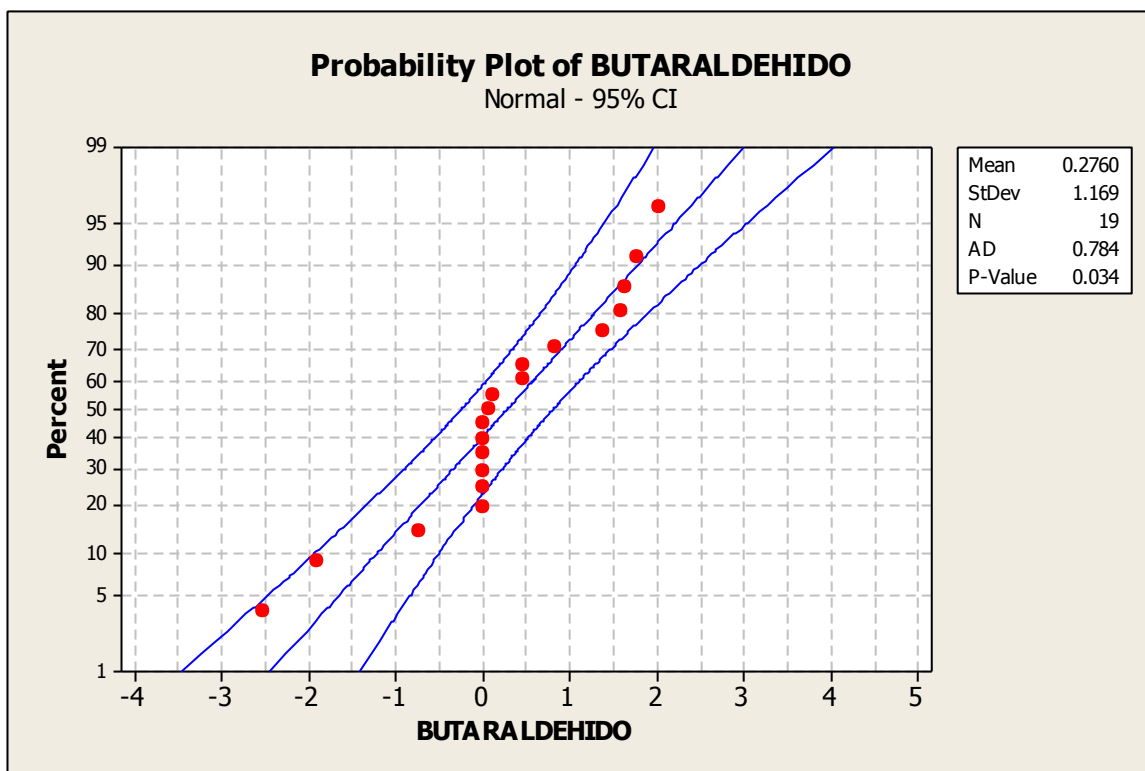


Figura 106 Estadístico de prueba de A-D, para Butaraldehido S2.

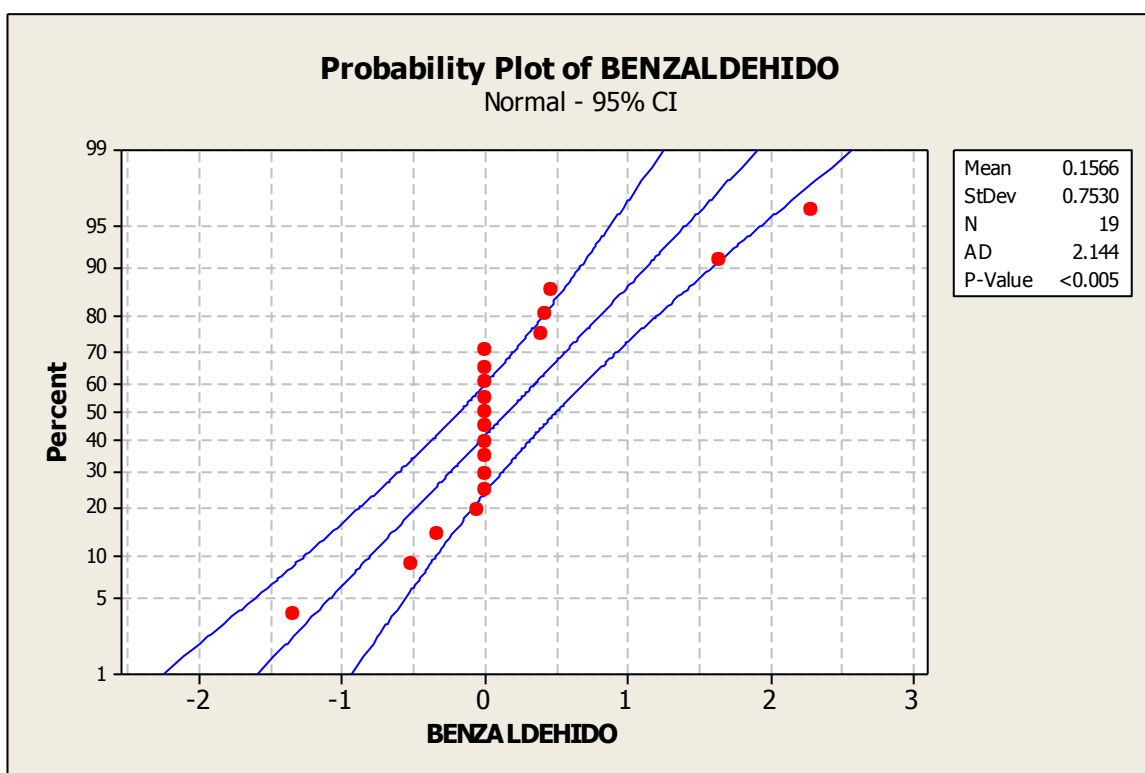


Figura 107. Estadístico de prueba de A-D, para Crotoaldehido S2.

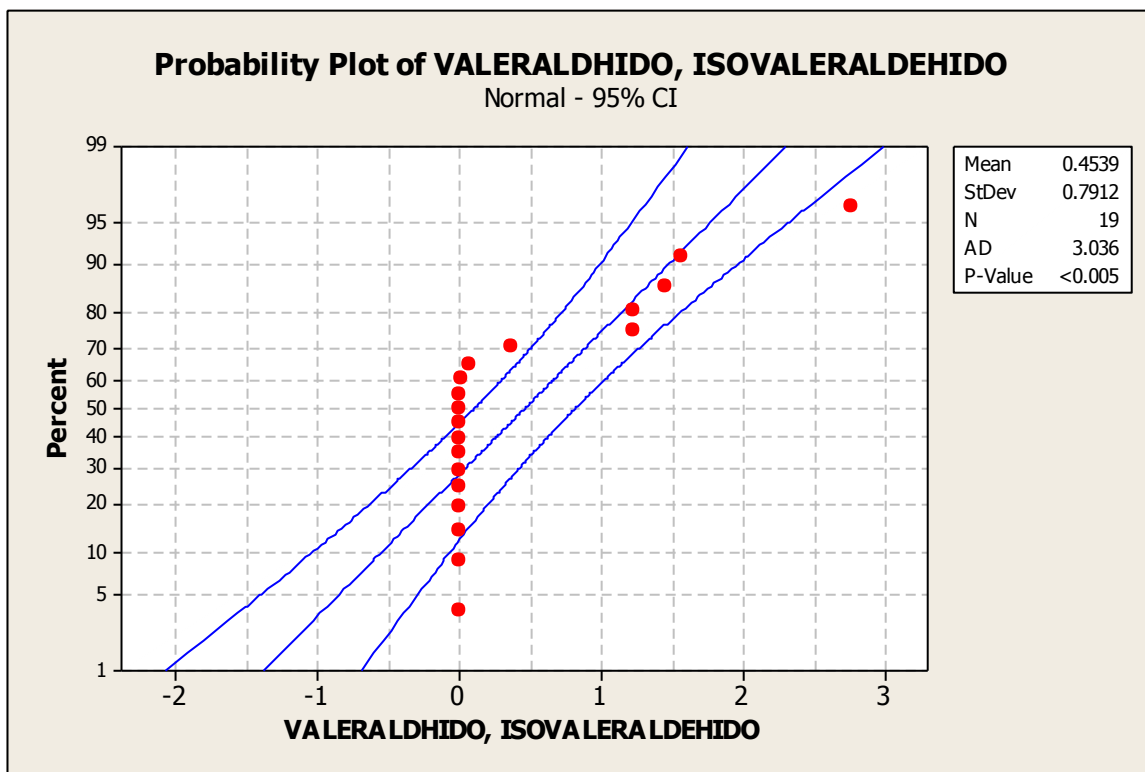


Figura 108 Estadístico de prueba de A-D, para Valeraldehido S2.

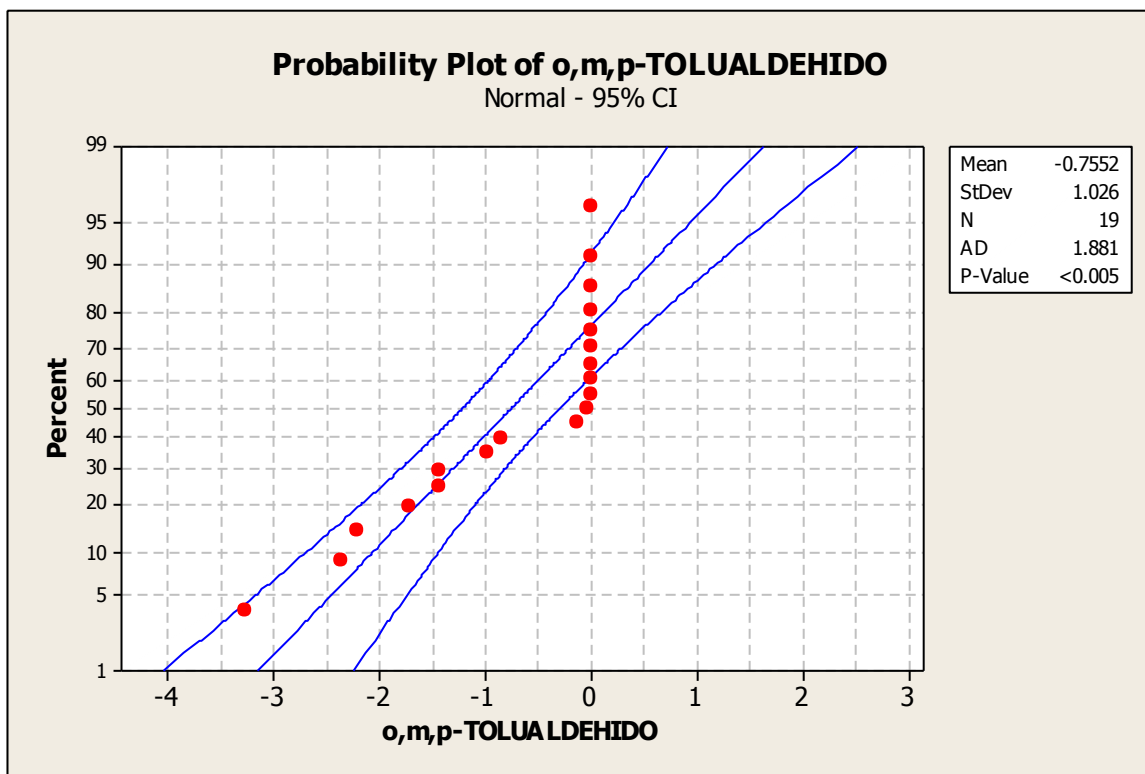


Figura 109 Estadístico de prueba de A-D, para Tolualdehido S2.

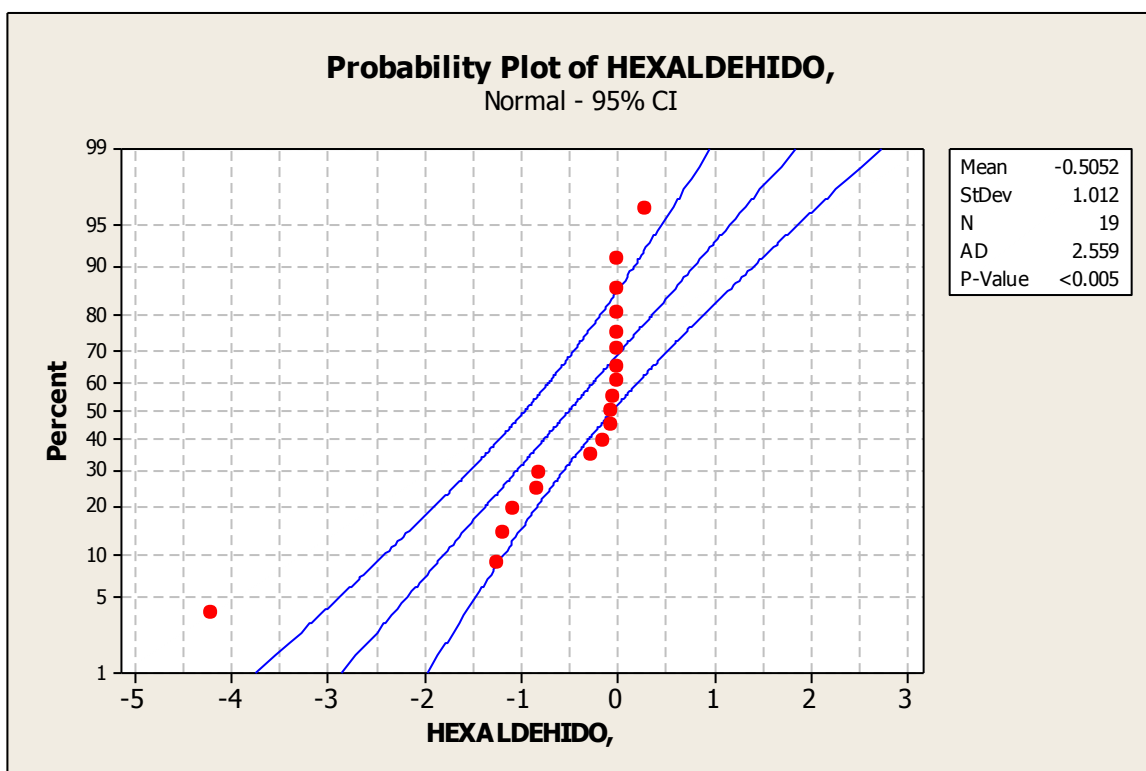


Figura 110 Estadístico de prueba de A-D, para Hexaldehido S2.

VII.2.2.3 **Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) para el S 3 ,
normalizando datos.**

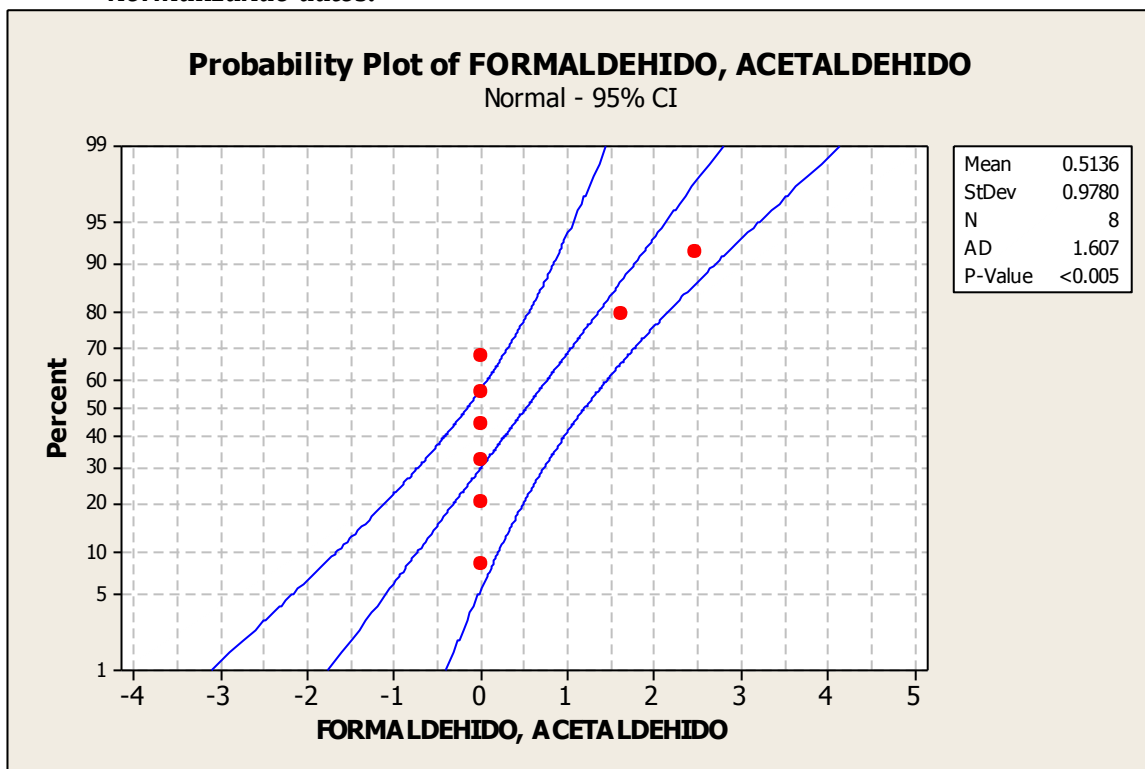


Figura 111

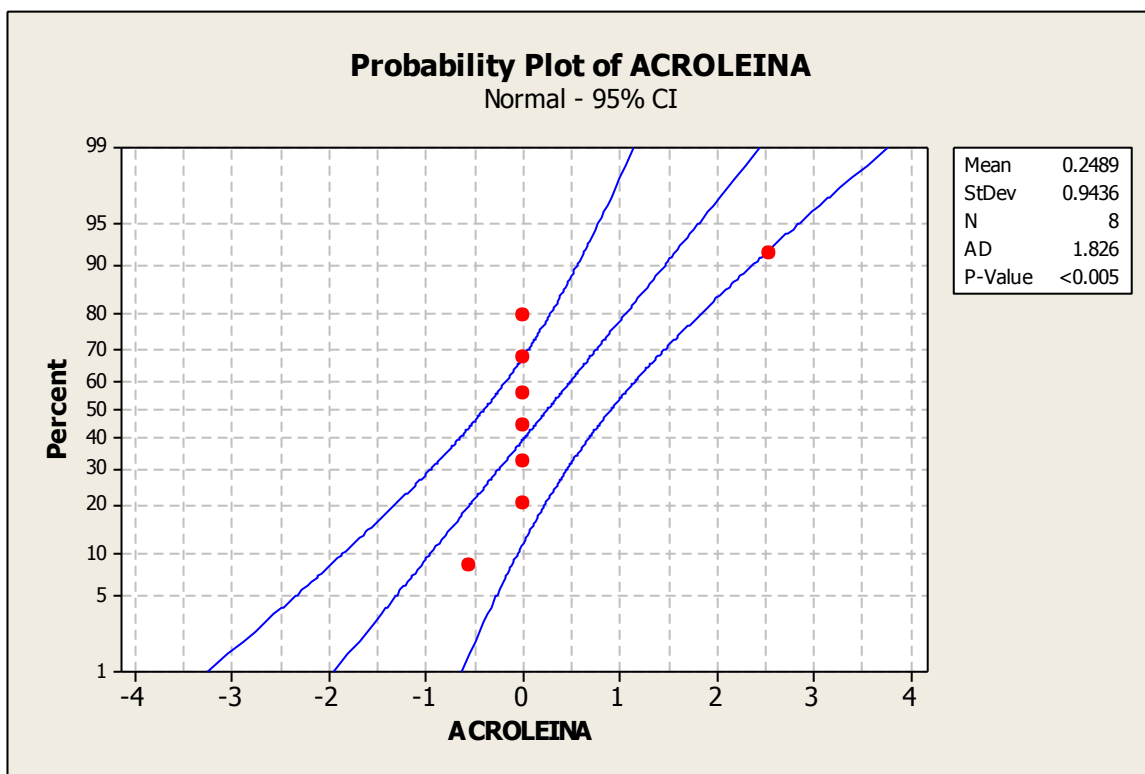


Figura 112

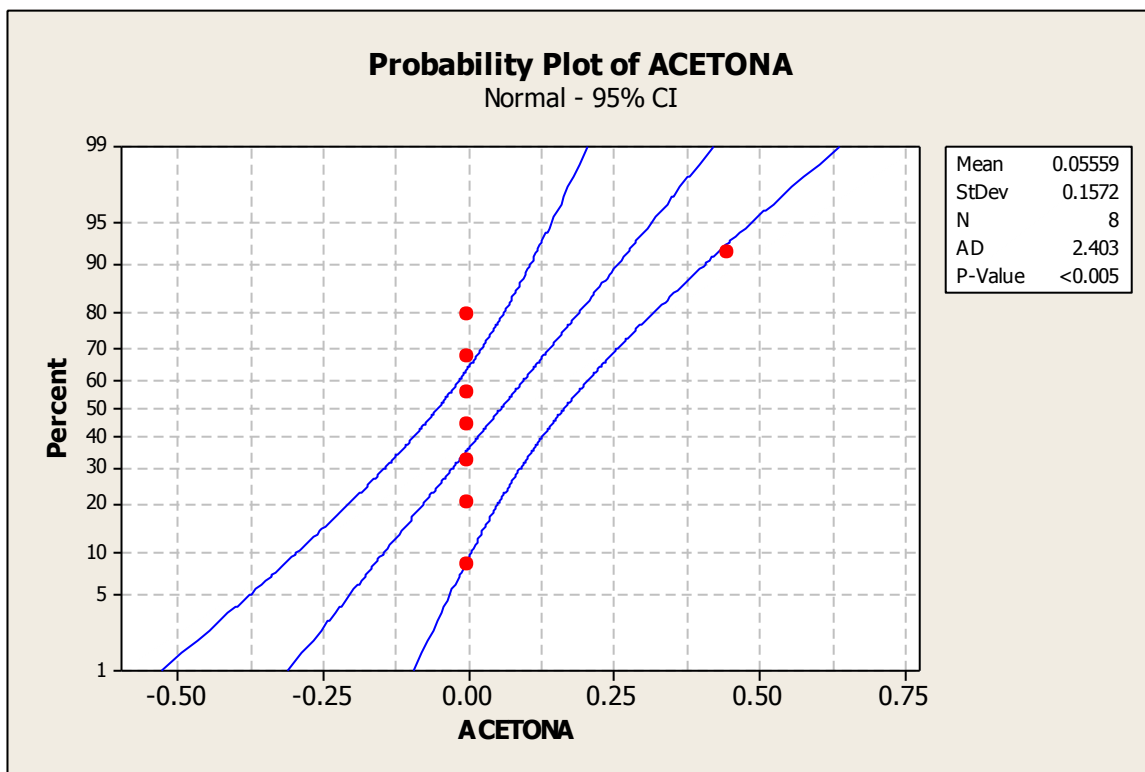


Figura 113

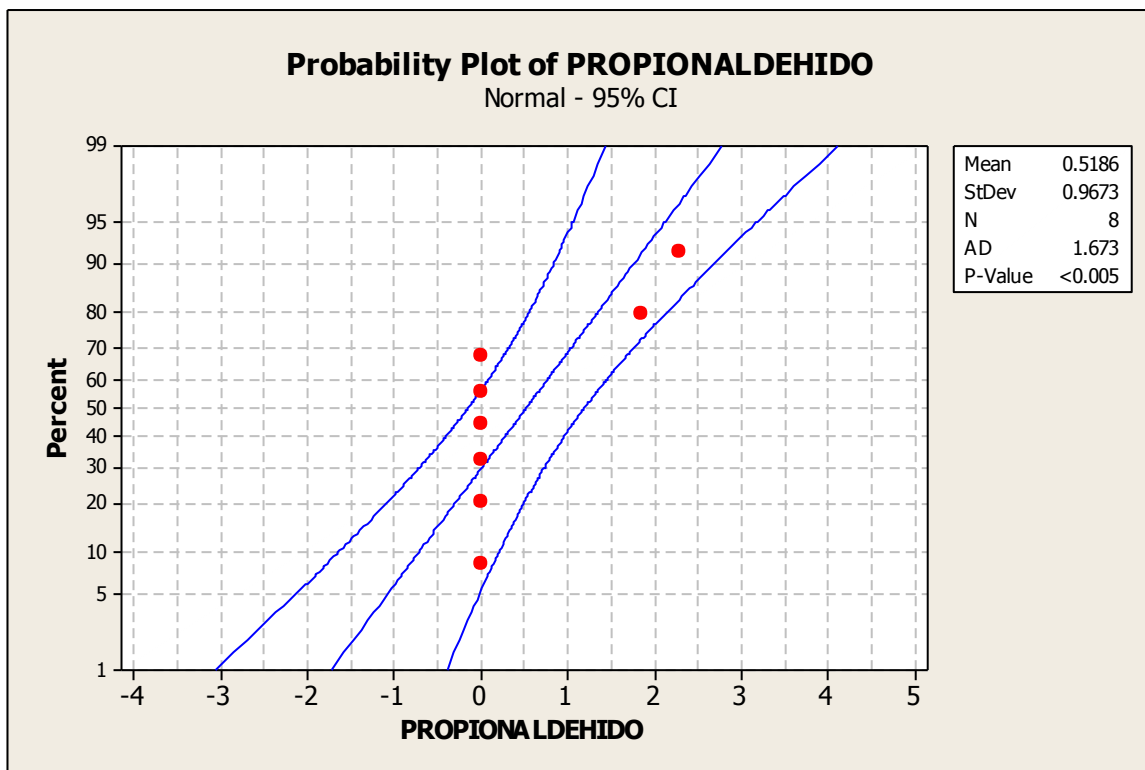


Figura 114

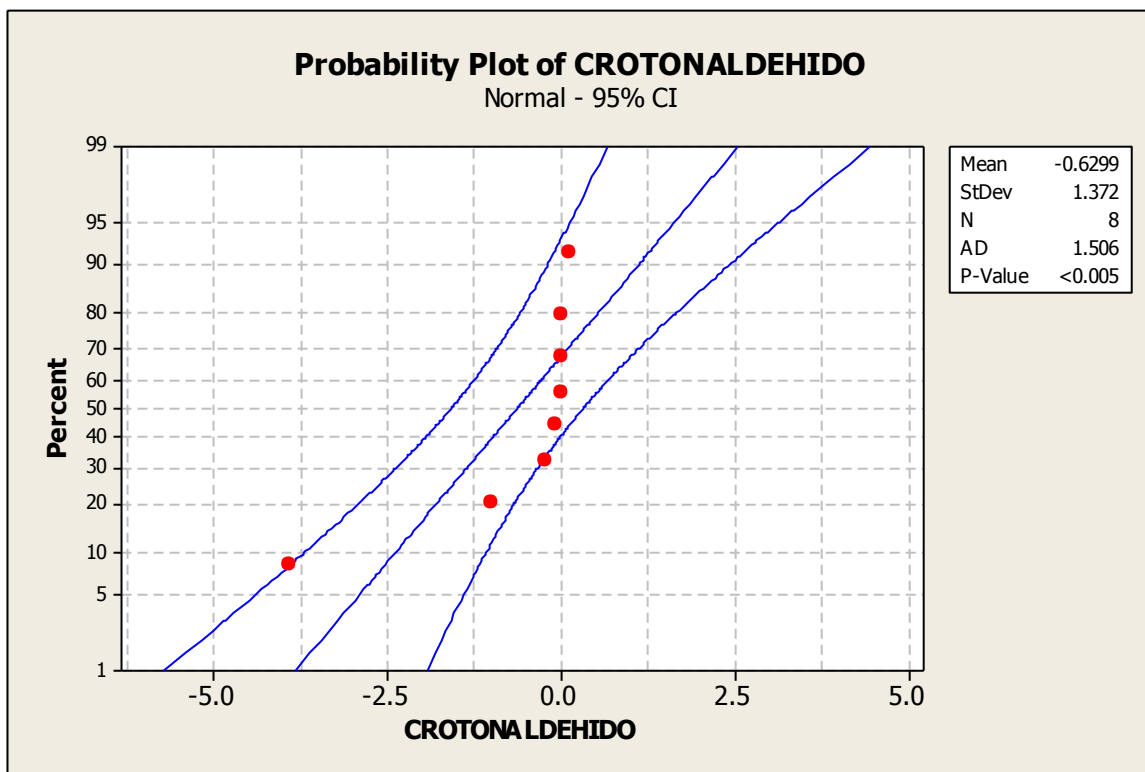


Figura 115

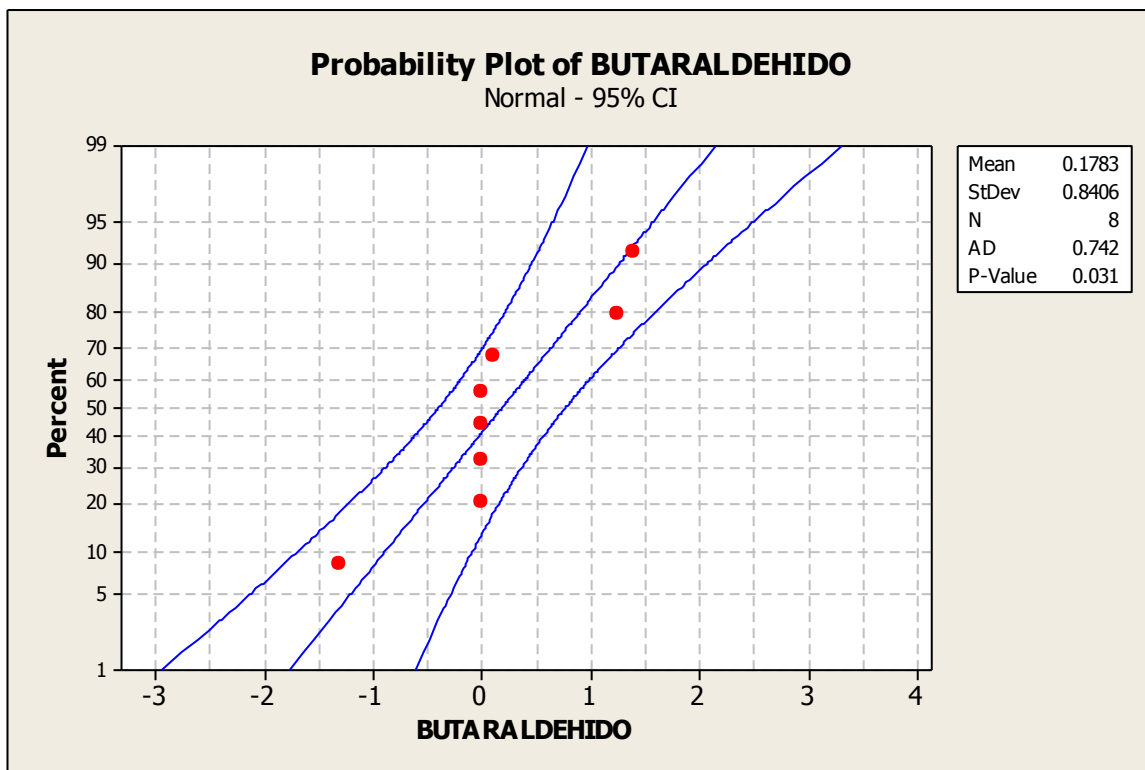


Figura 116

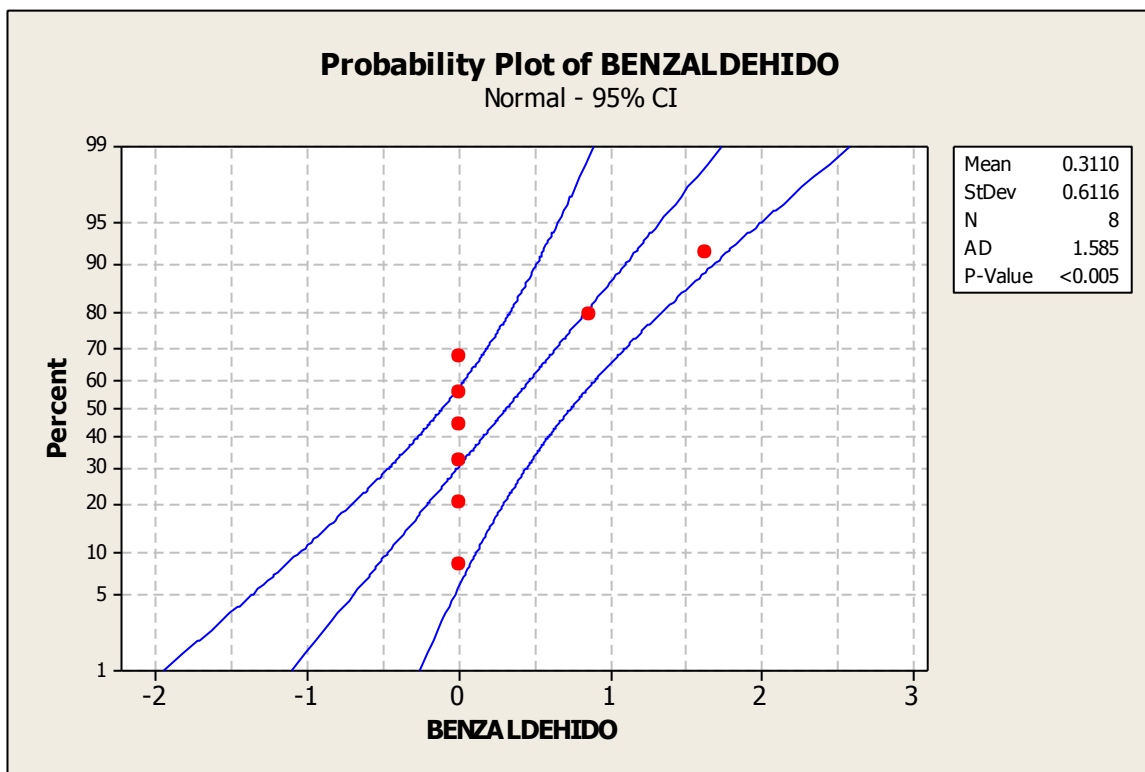


Figura 117

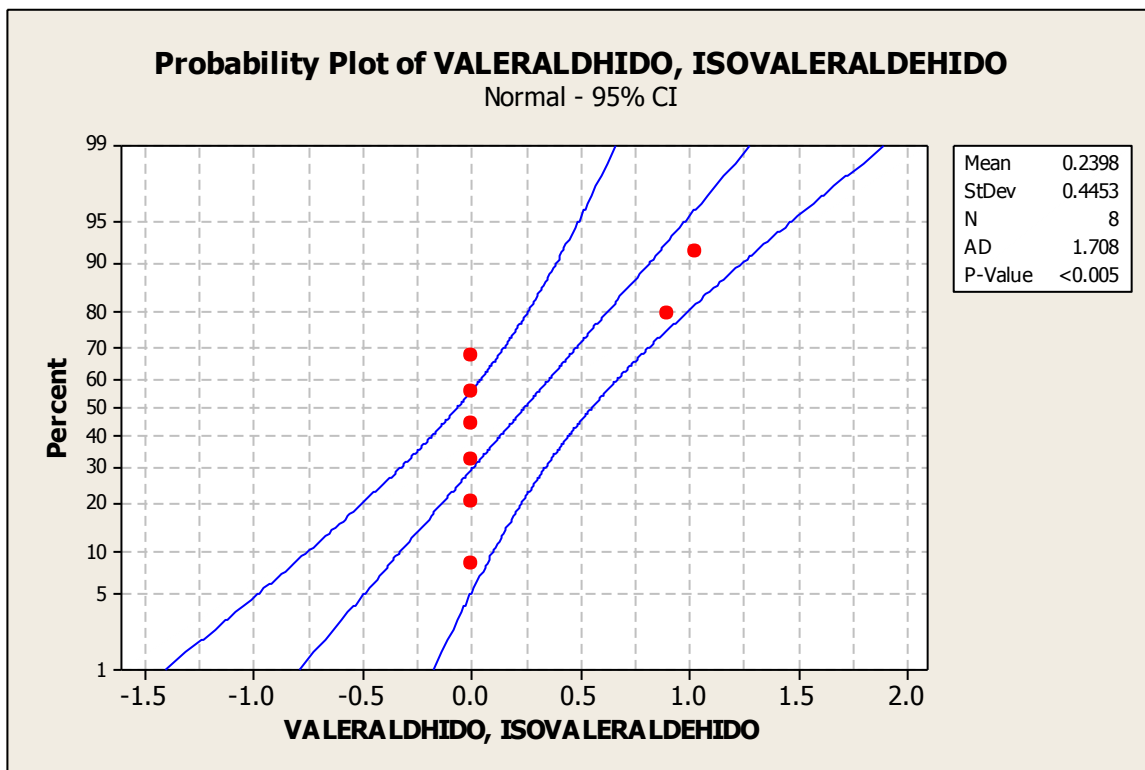


Figura 118

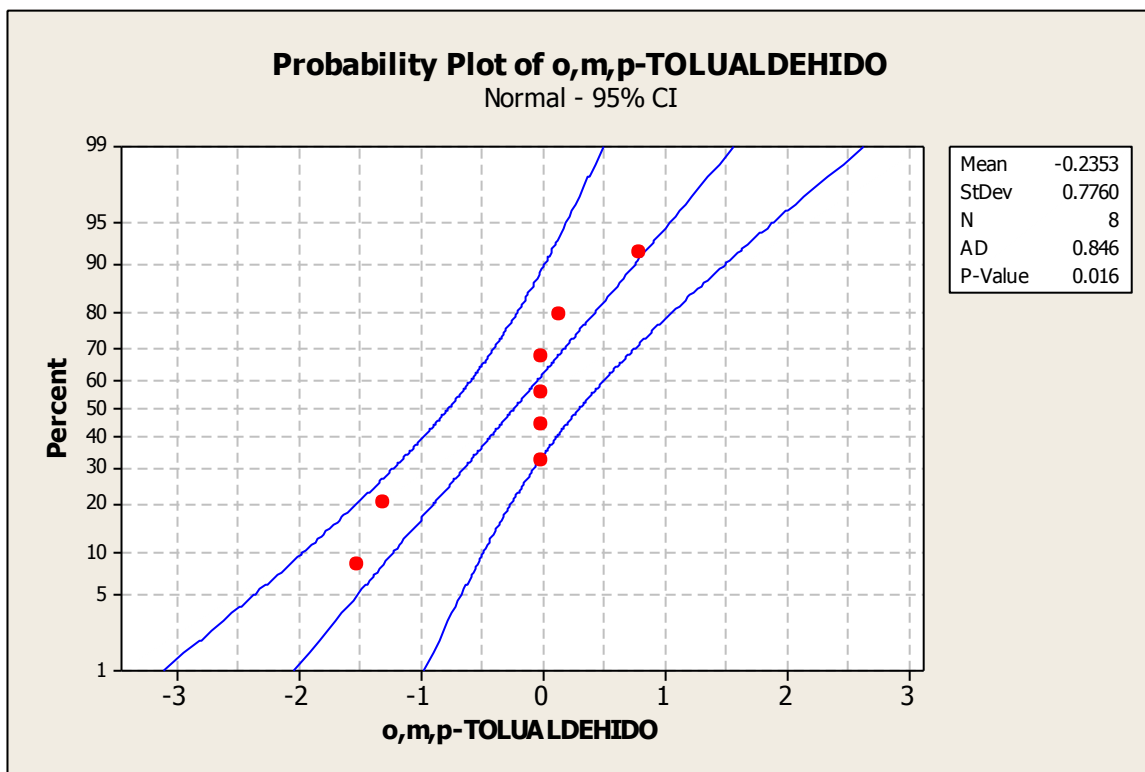


Figura 119

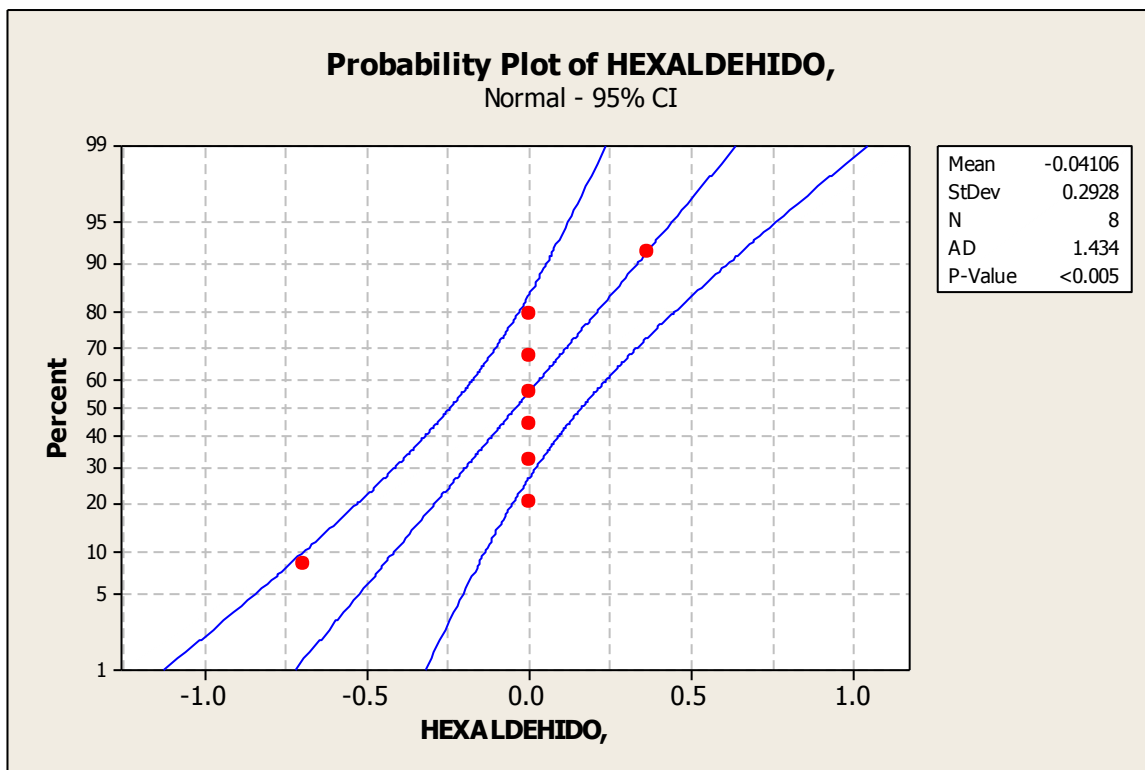


Figura 120

VII.2.2.4 Gráfico de Probabilidad de Anderson-Darling (A-D) para el S4 ,
normalizando los datos.

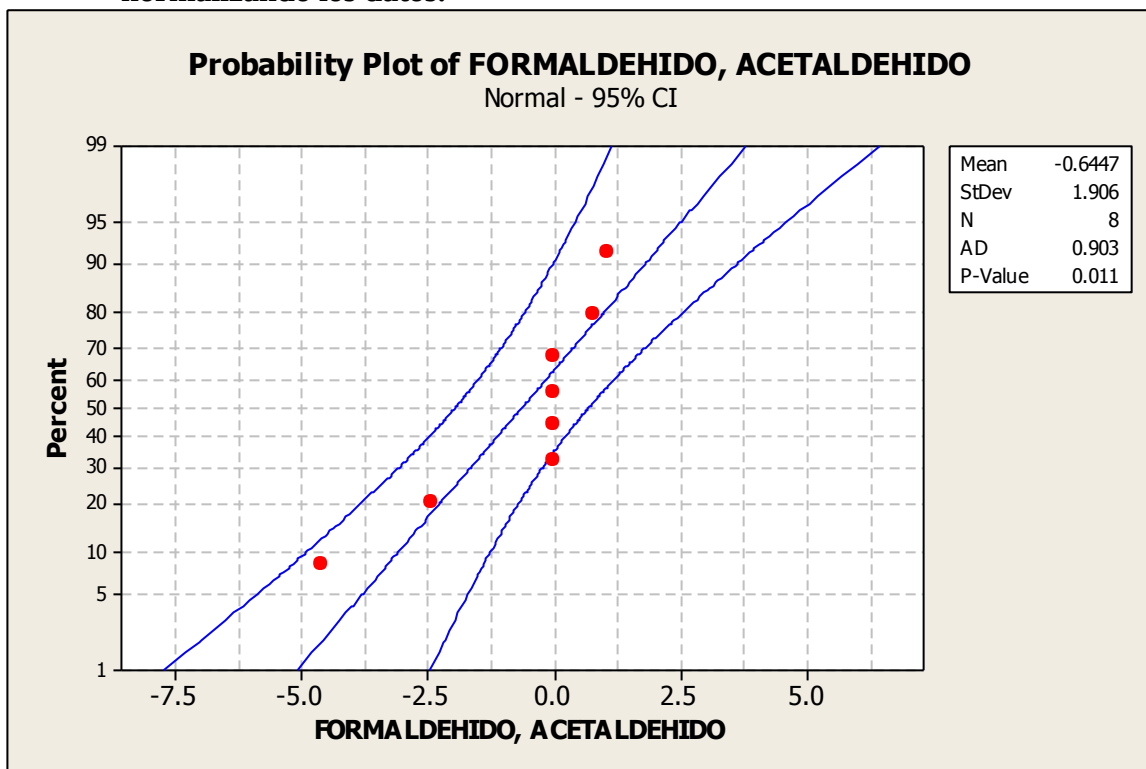


Figura 121

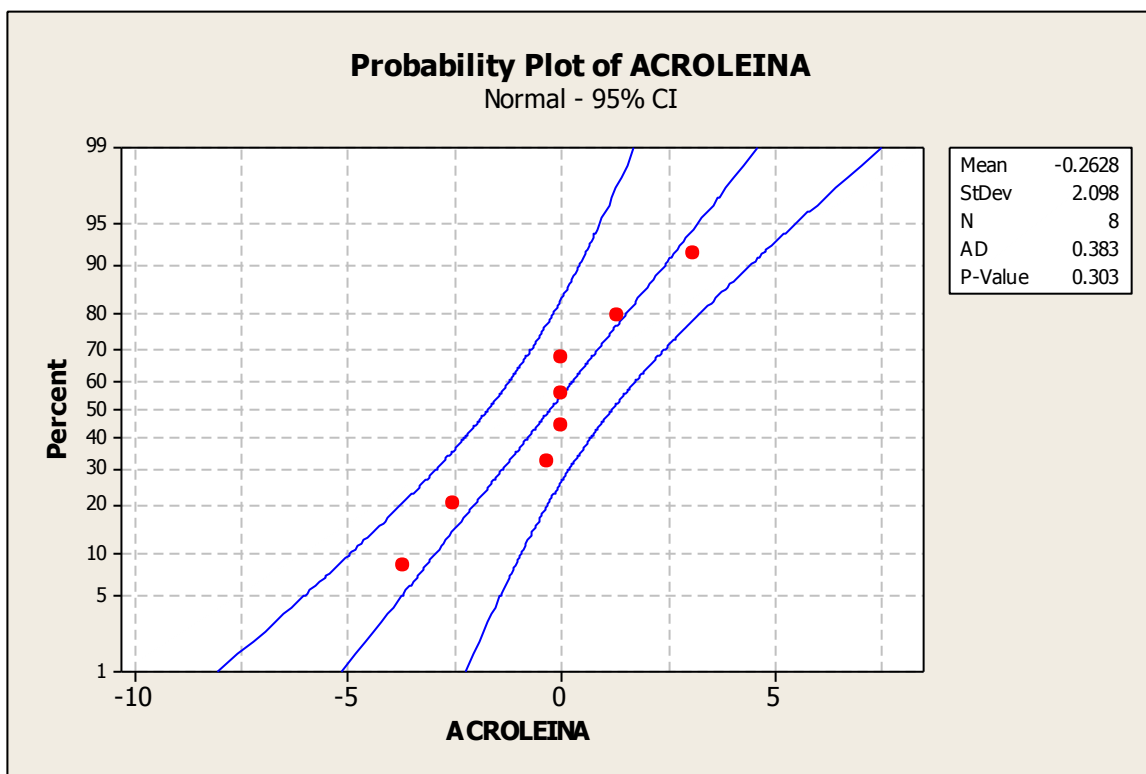


Figura 122

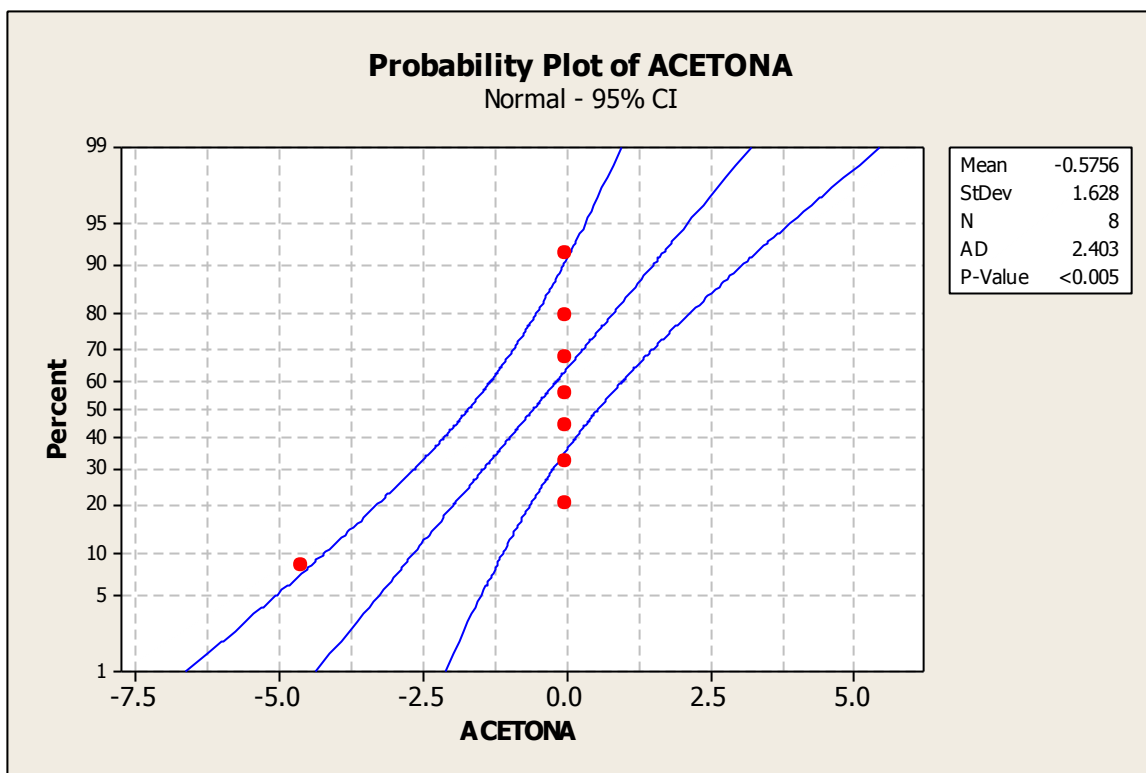


Figura 123

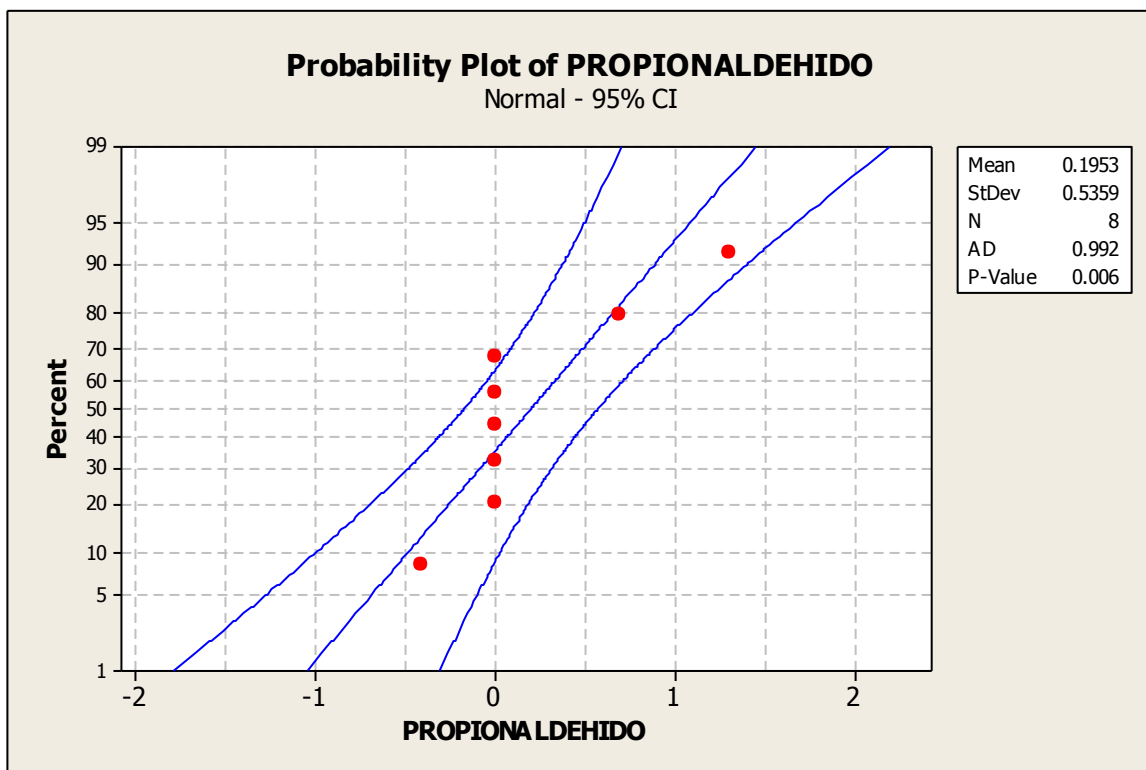


Figura 124

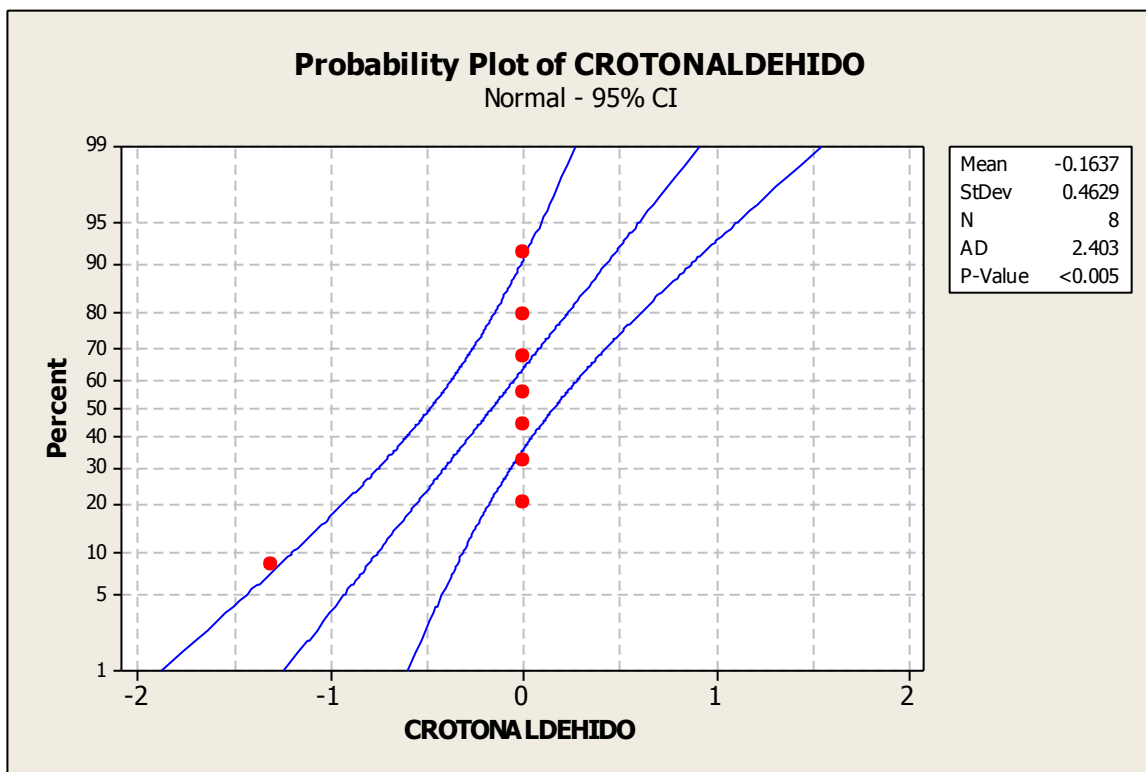


Figura 125

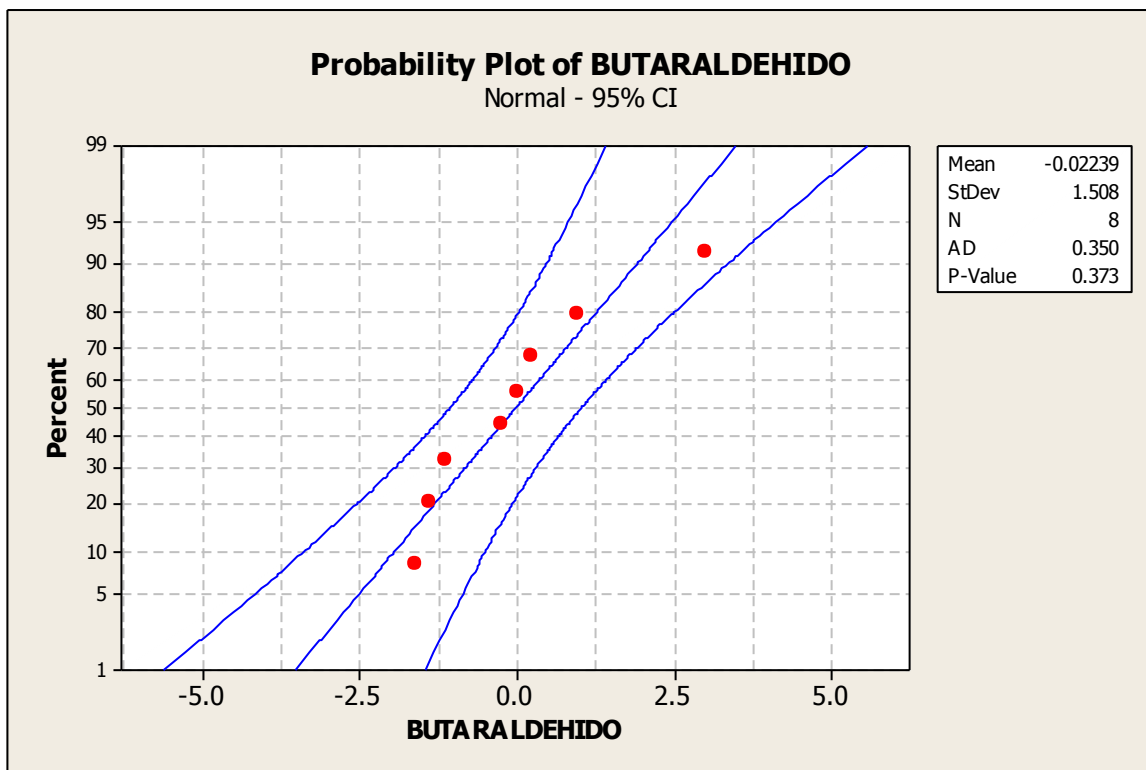


Figura 126

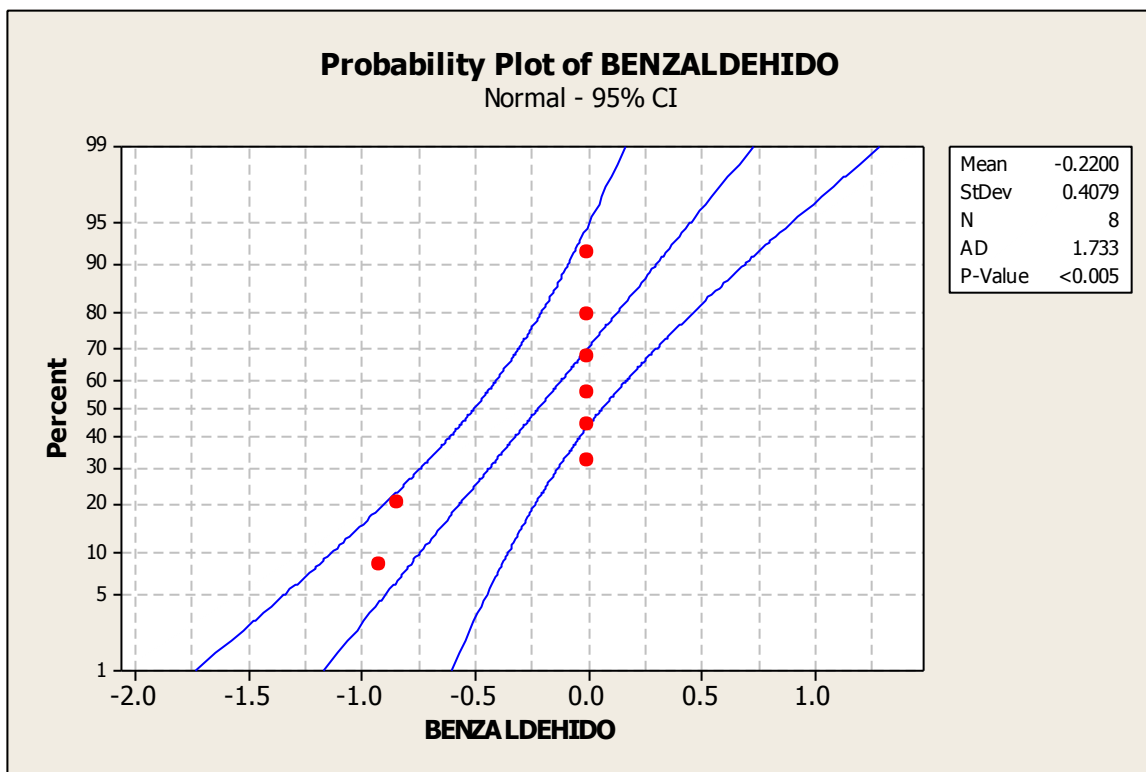


Figura 127

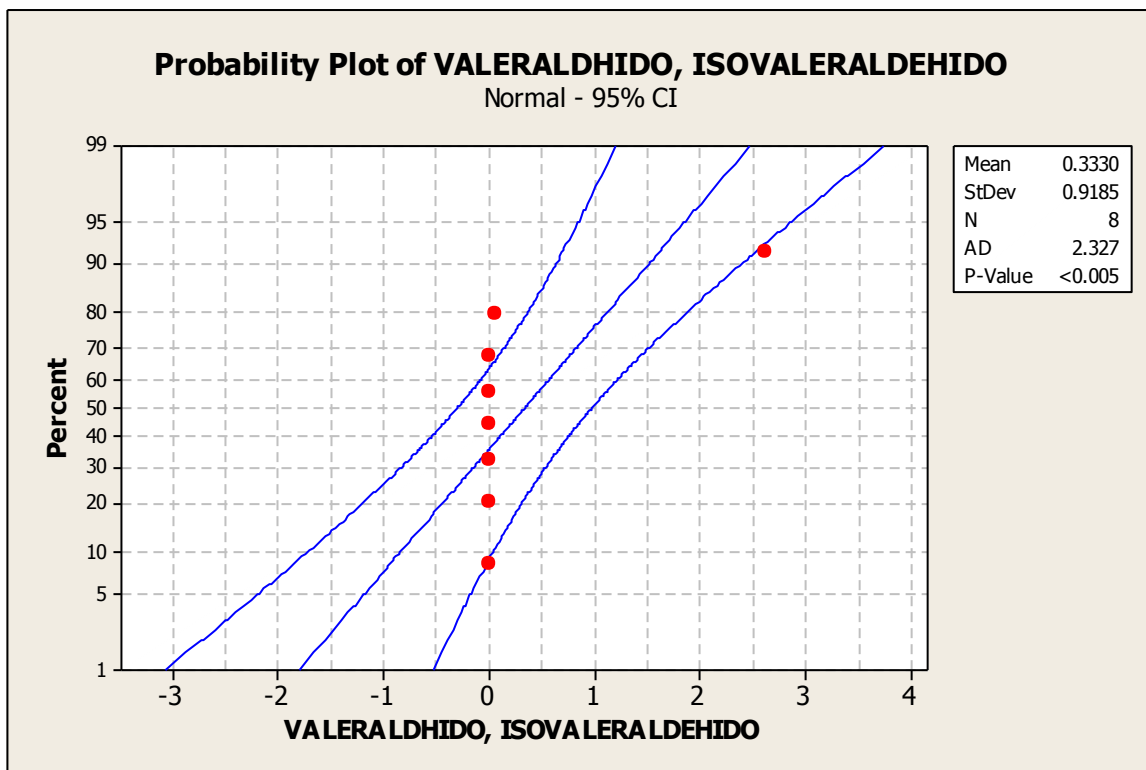


Figura 128

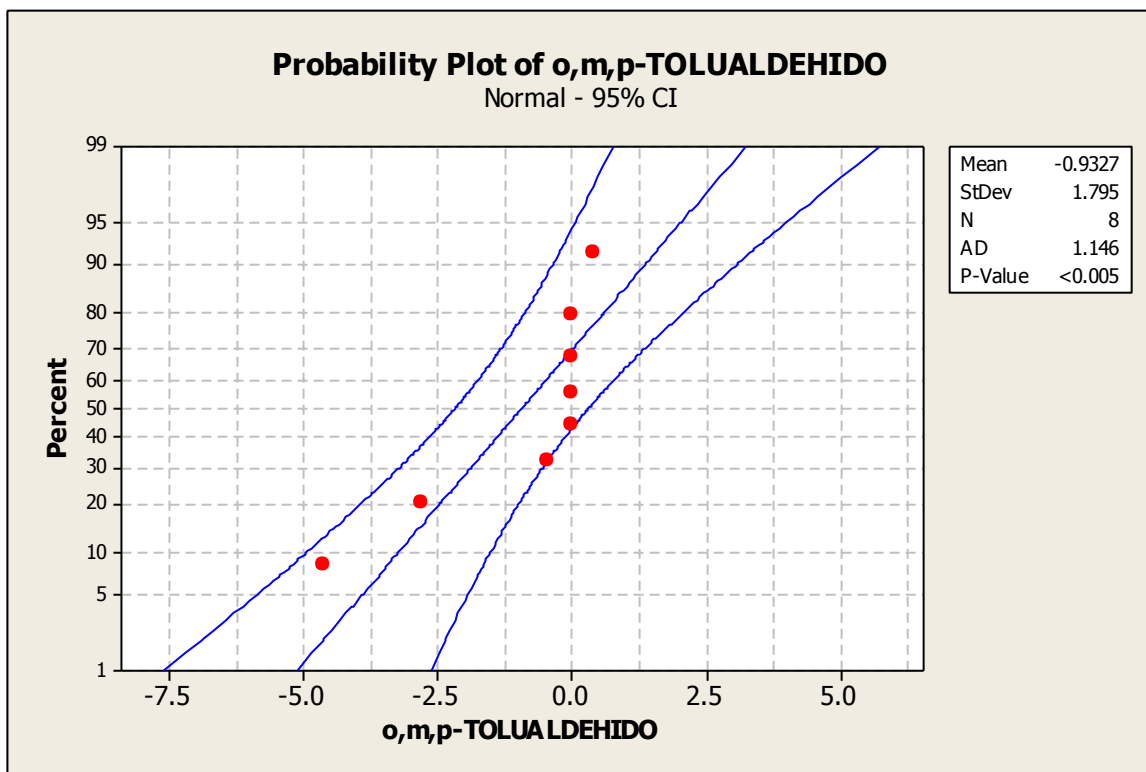


Figura 129

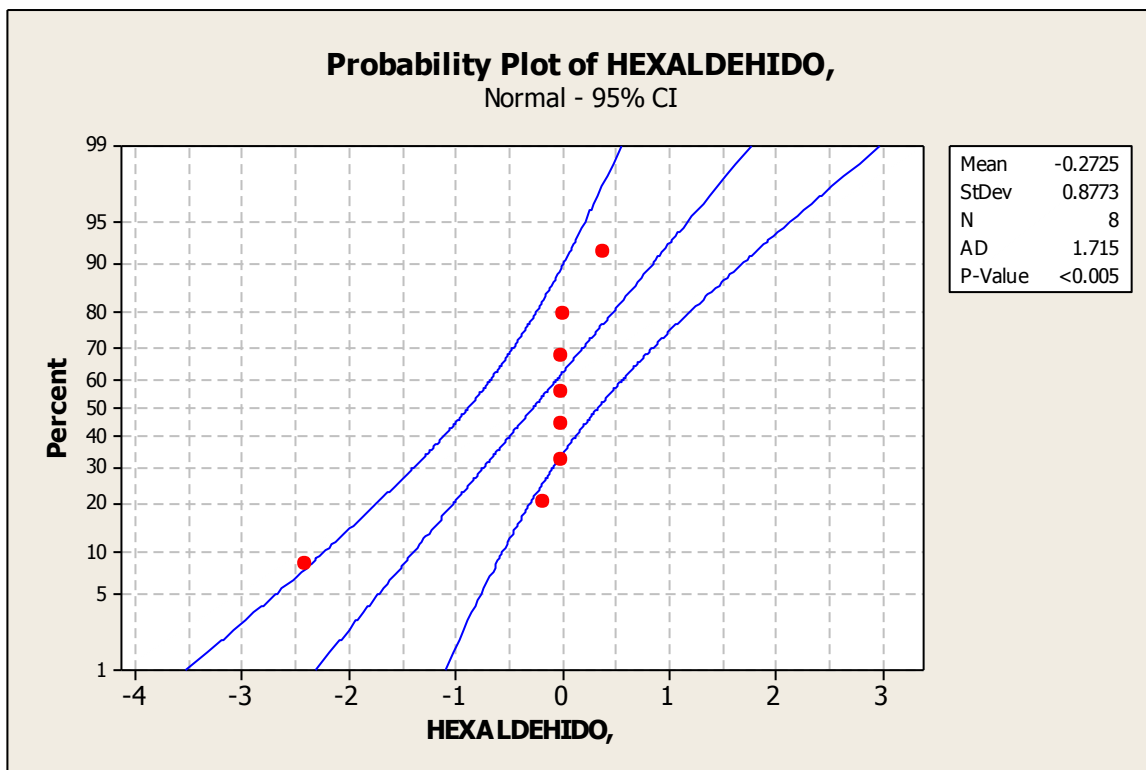


Figura 130

VII.2.3 ANEXO IV Graficos de Probabilidad de Ryan-Joiner

VII.2.3.1 *Gráfico de Probabilidad de Ryjan-Joiner para el sitio 1*

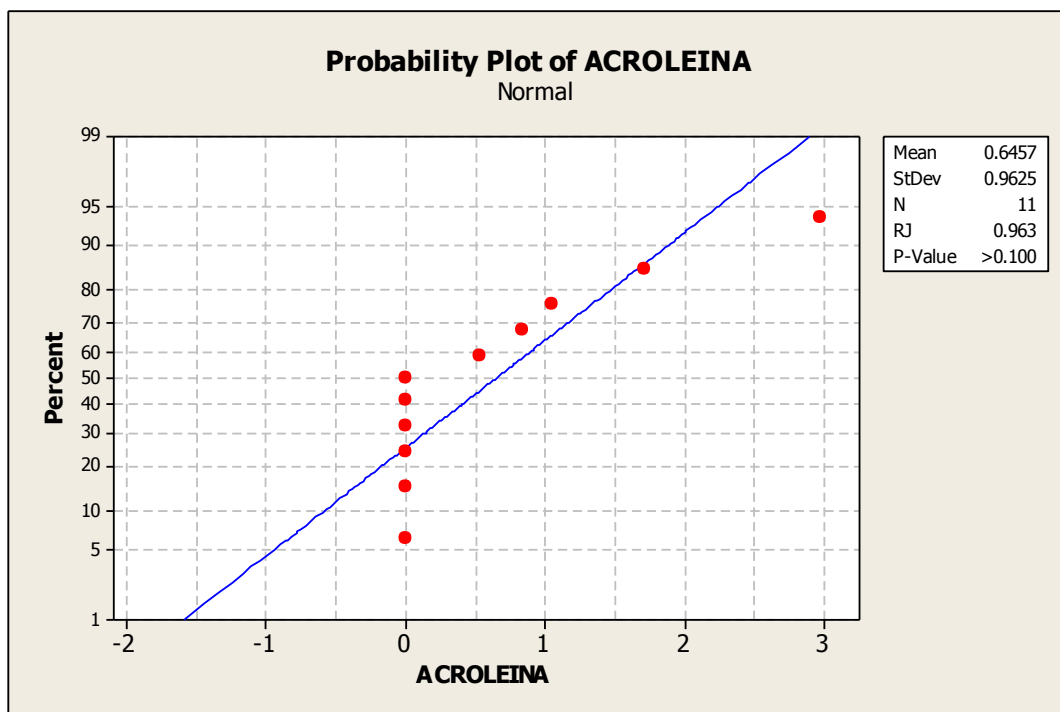


Figura 131 Estadístico de prueba de R-J Acroleina S1

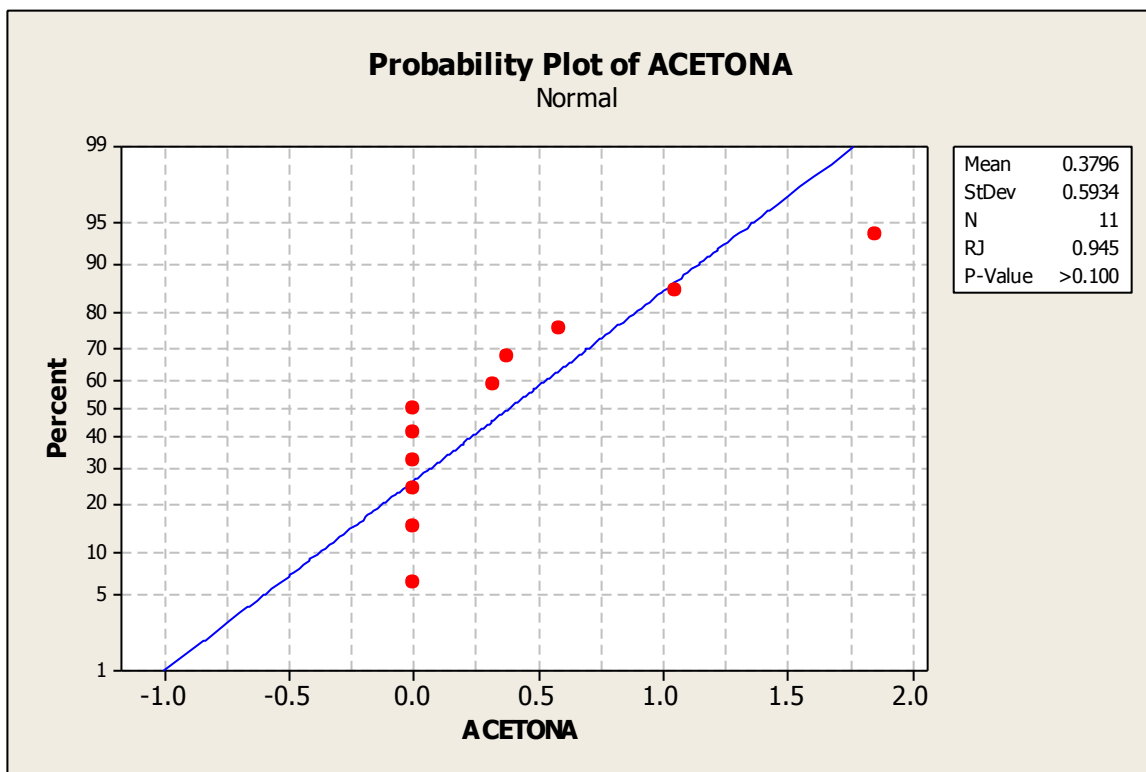


Figura 132 Estadístico de prueba de R-J para Acetona S1.

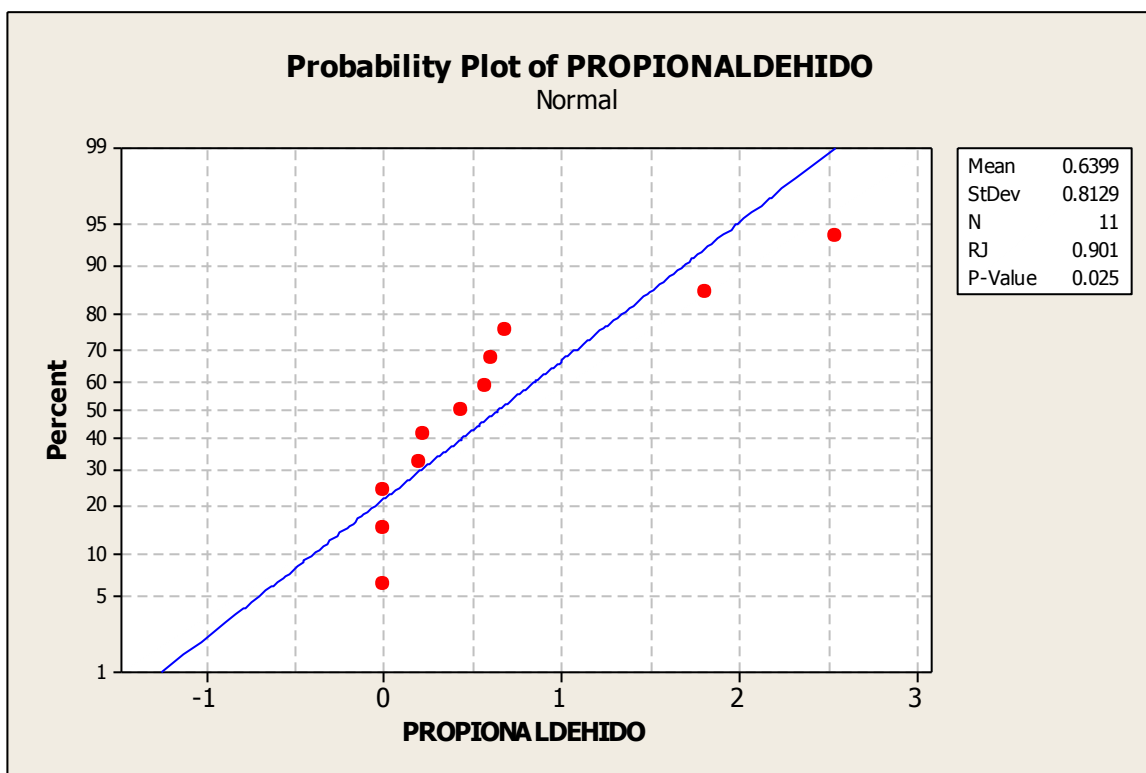


Figura 133 Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehido S1.

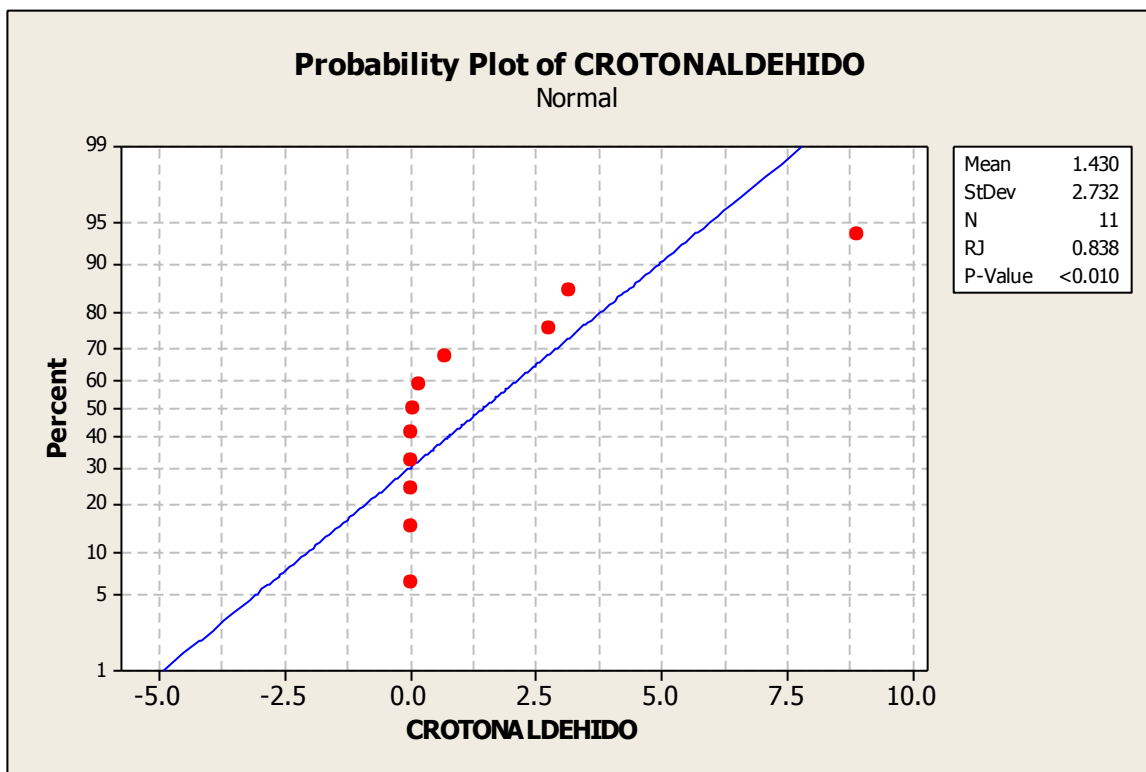


Figura 134 Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehído S1.

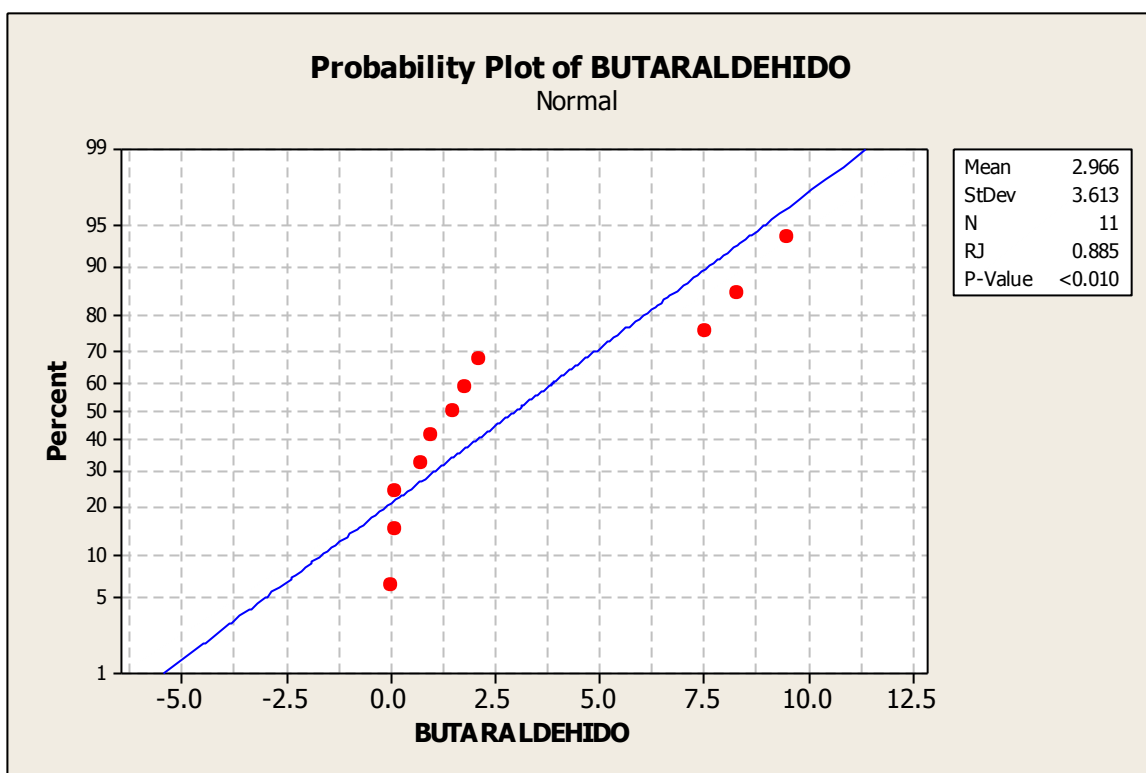


Figura 135 Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehído S1.

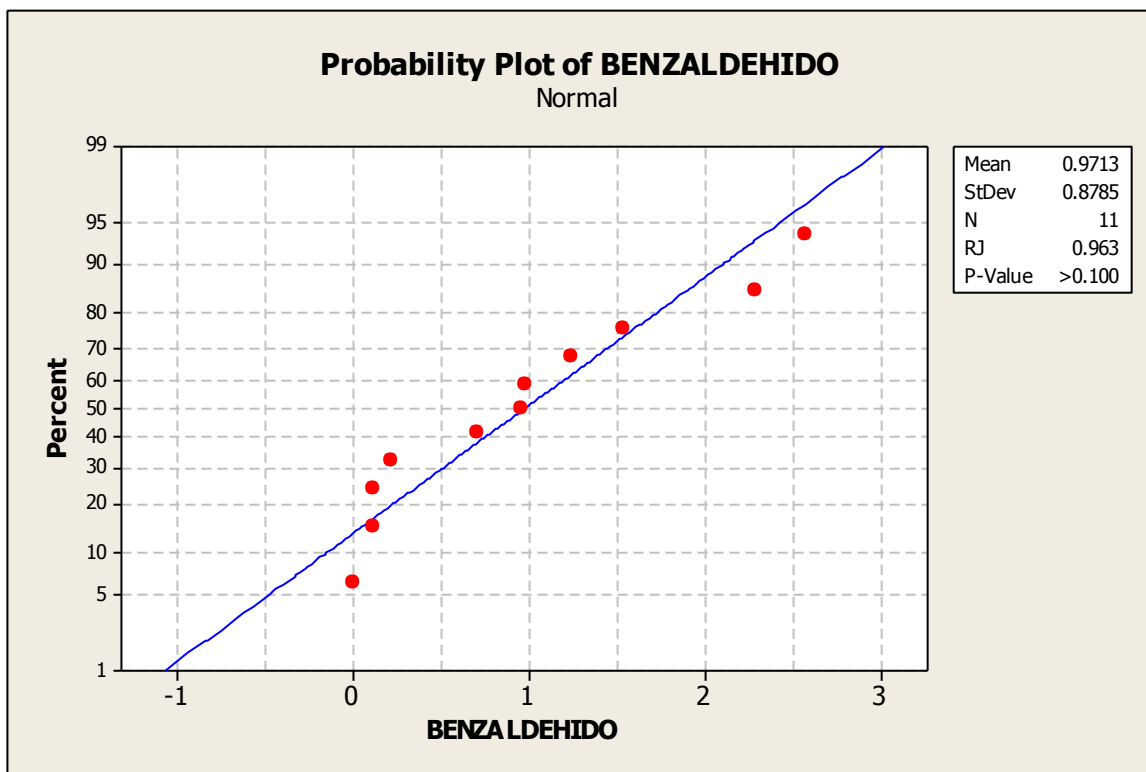


Figura 136 Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehido S1.

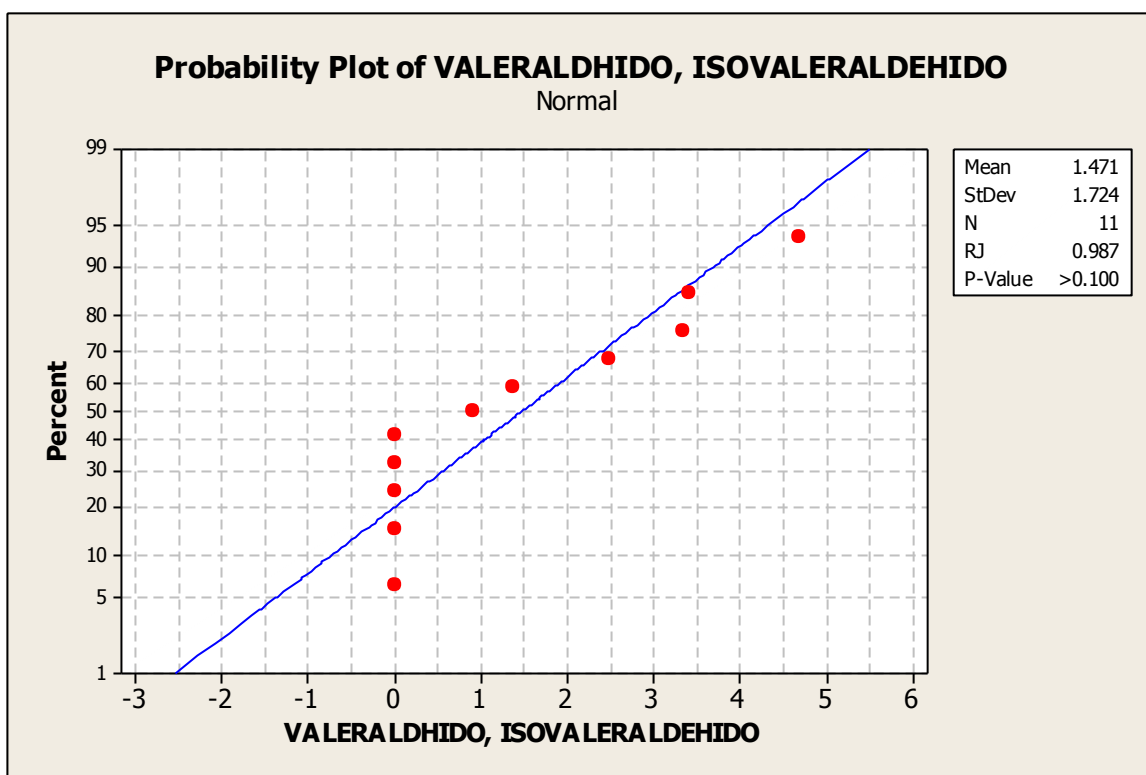


Figura 137 Estadístico de prueba de R-J para Isovleraldehido S1.

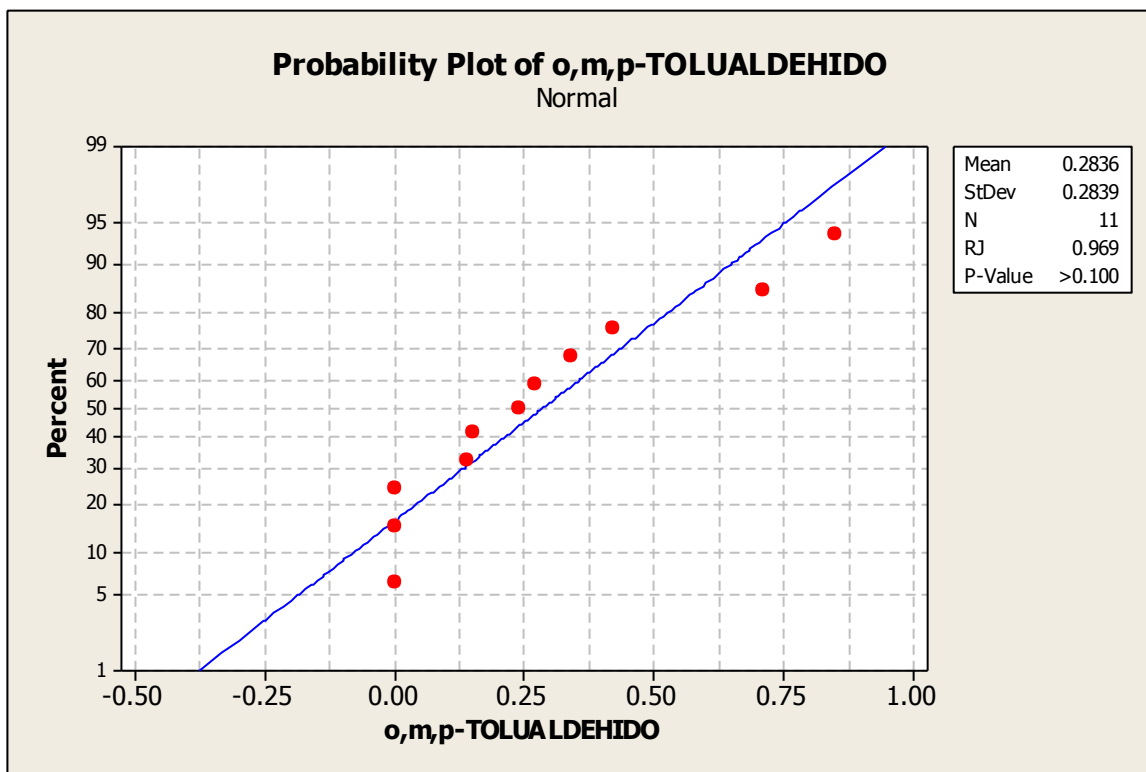


Figura 138 Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehido S1.

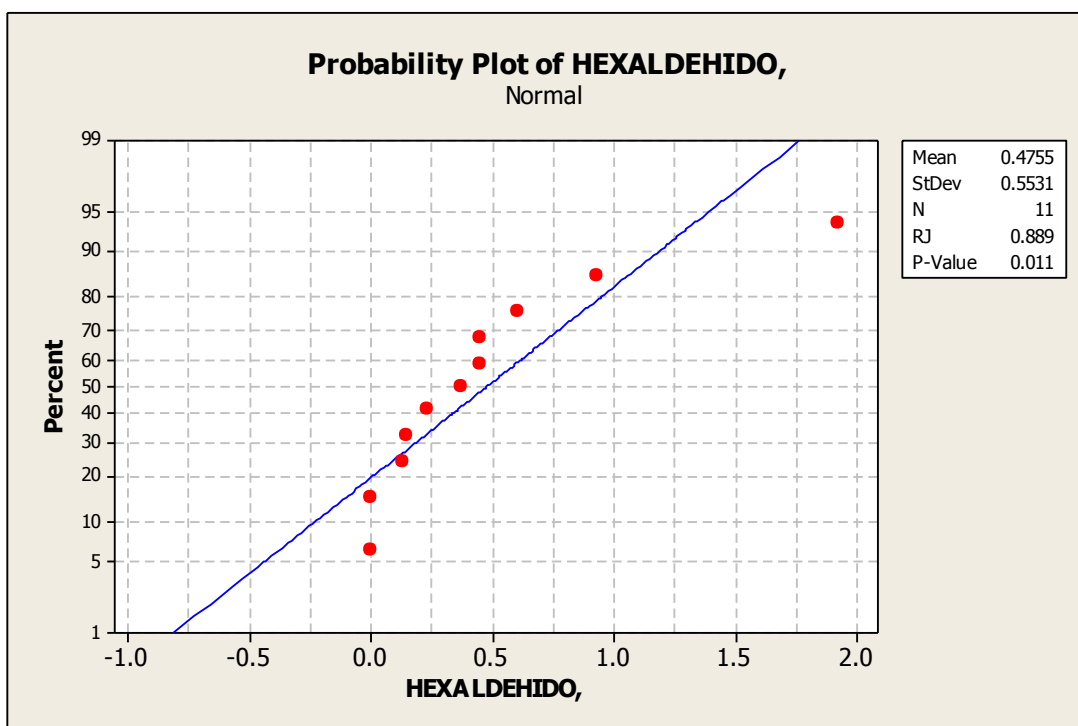


Figura 139 Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehido S1.

VII.2.3.2 Ryjan-Joiner para el S 2

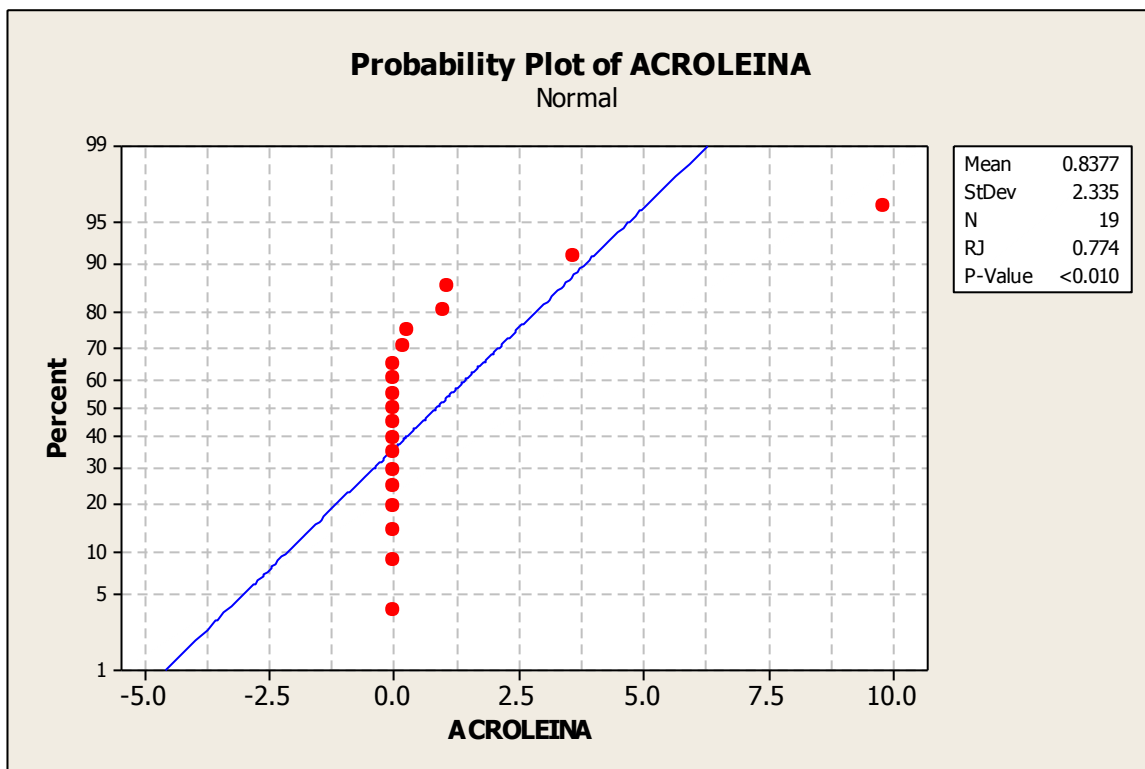


Figura 140 Estadístico de prueba de R-J para Acroleina S2.

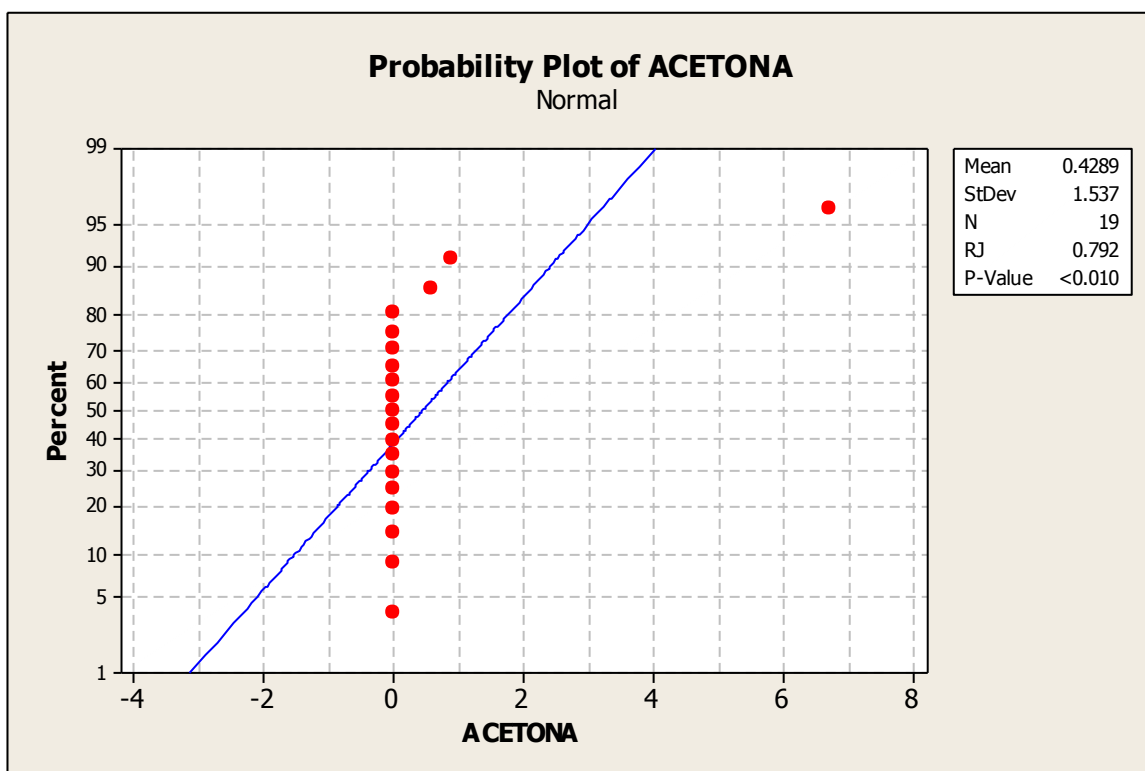


Figura 141 Estadístico de prueba de R-J para Acetona S2.

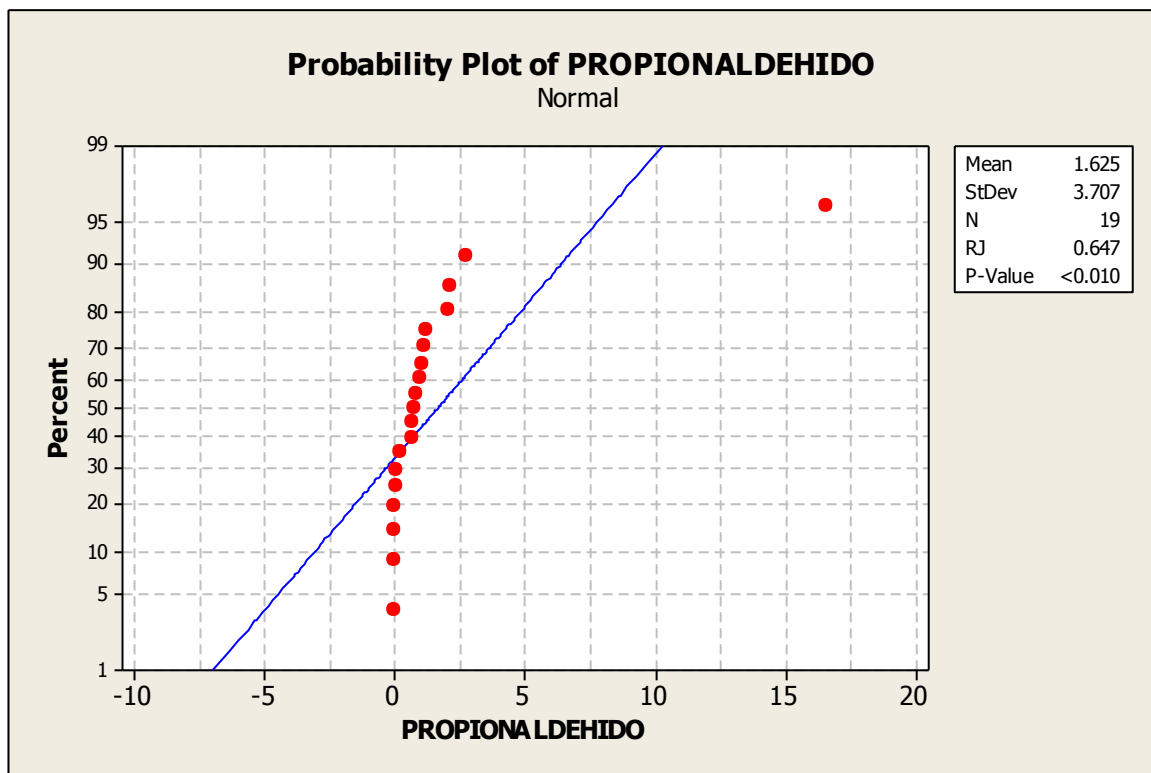


Figura 142 Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehido S2.

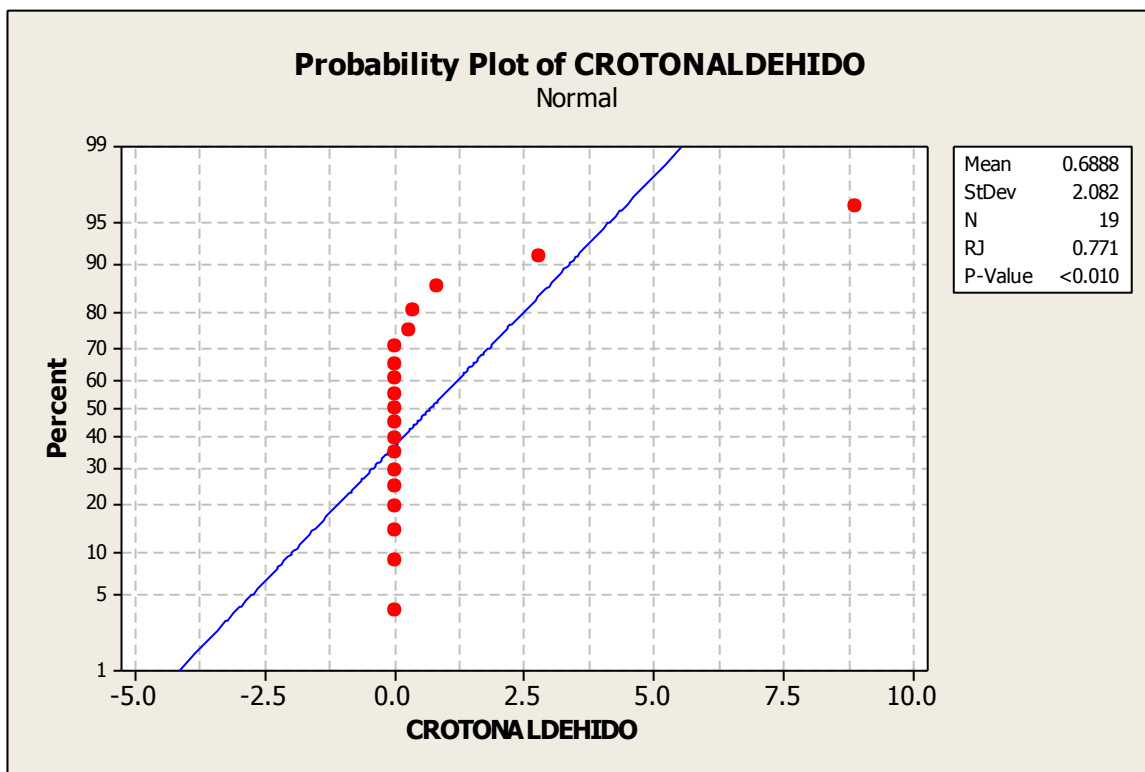


Figura 143 Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehido S2.

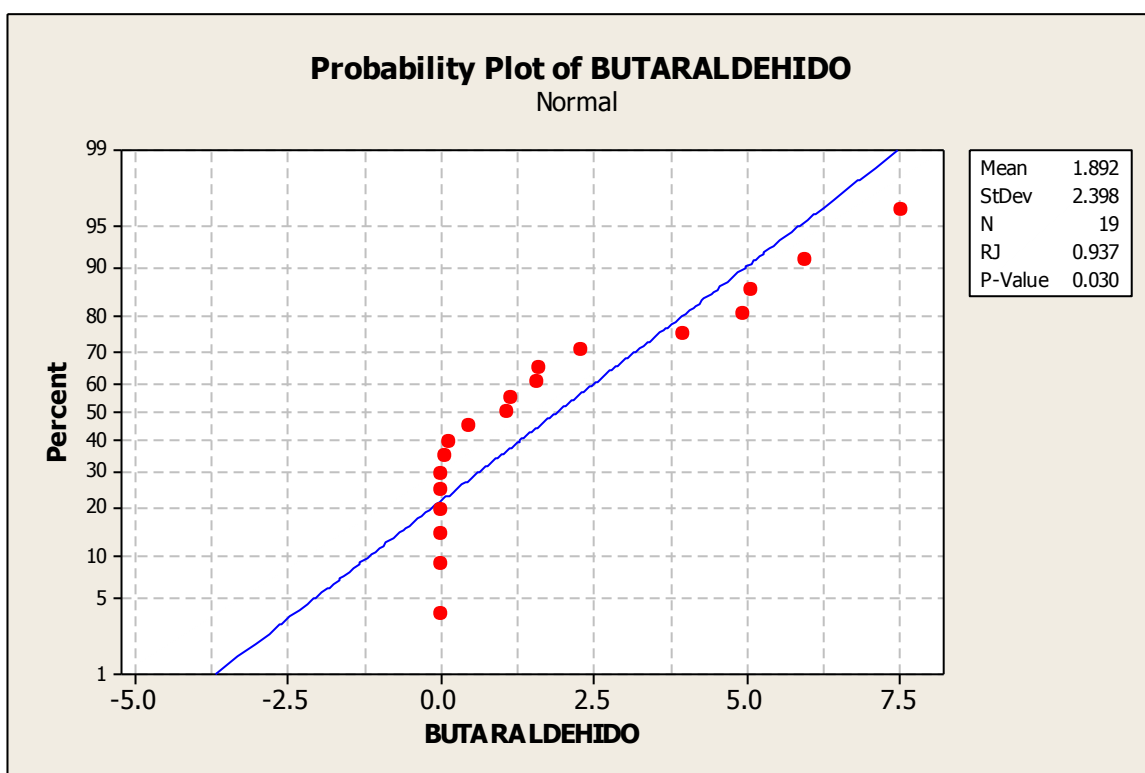


Figura 144 Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehido S2.

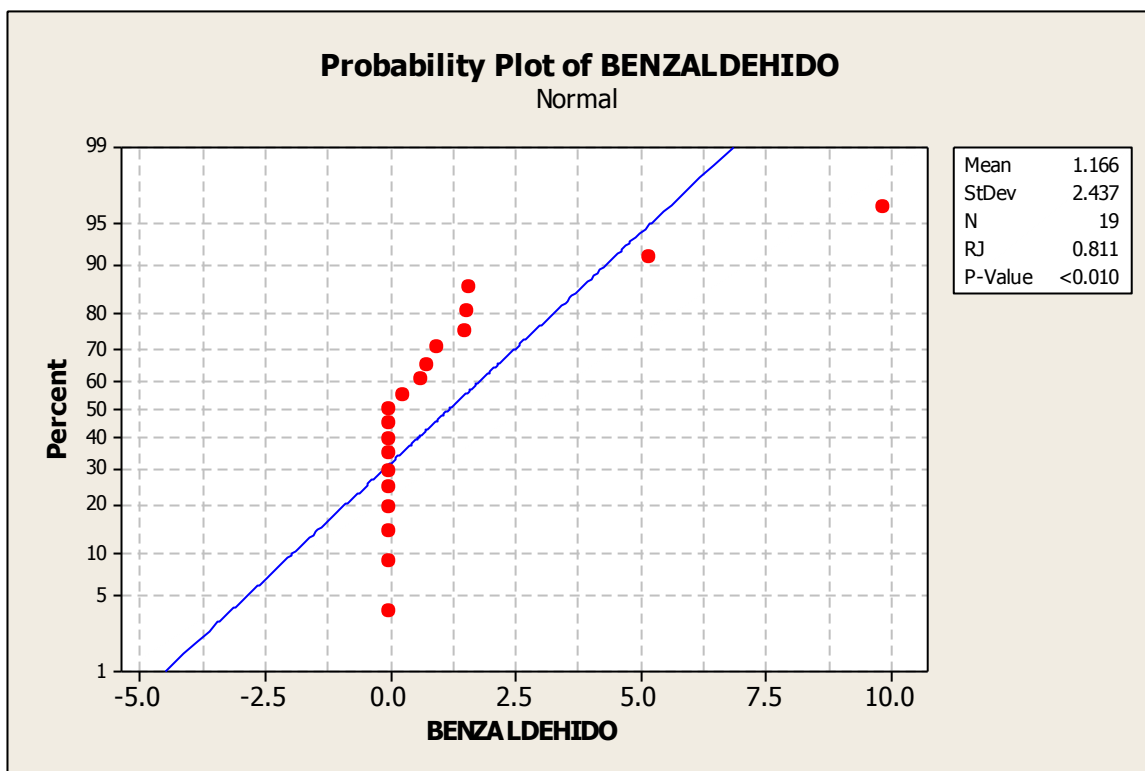


Figura 145 Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehido S2.

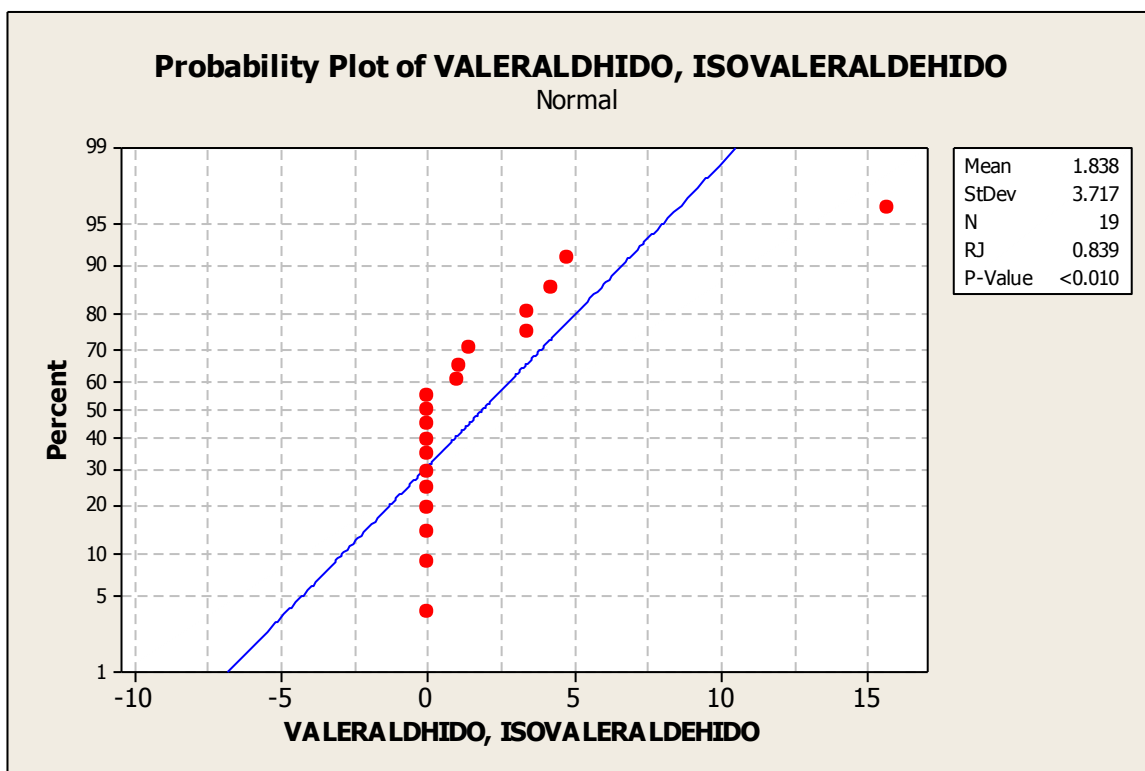


Figura 146 Estadístico de prueba de R-J para Isovaleraldehido S2.

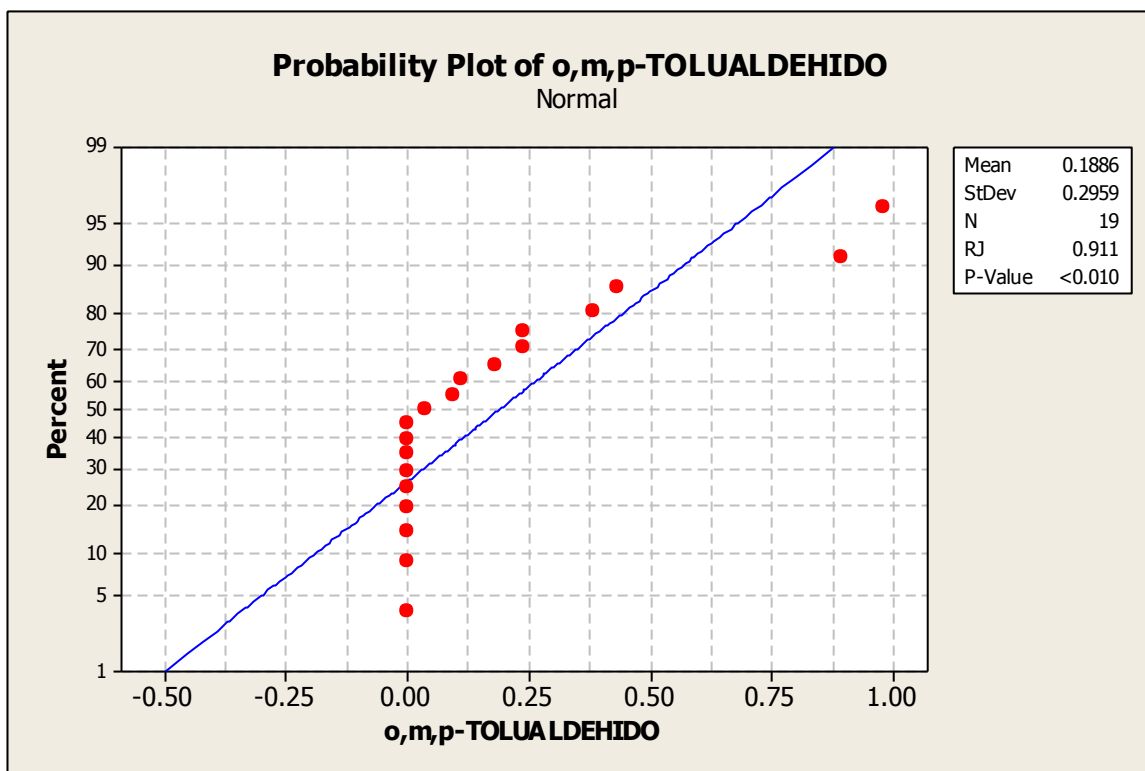


Figura 147 Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehido S2.

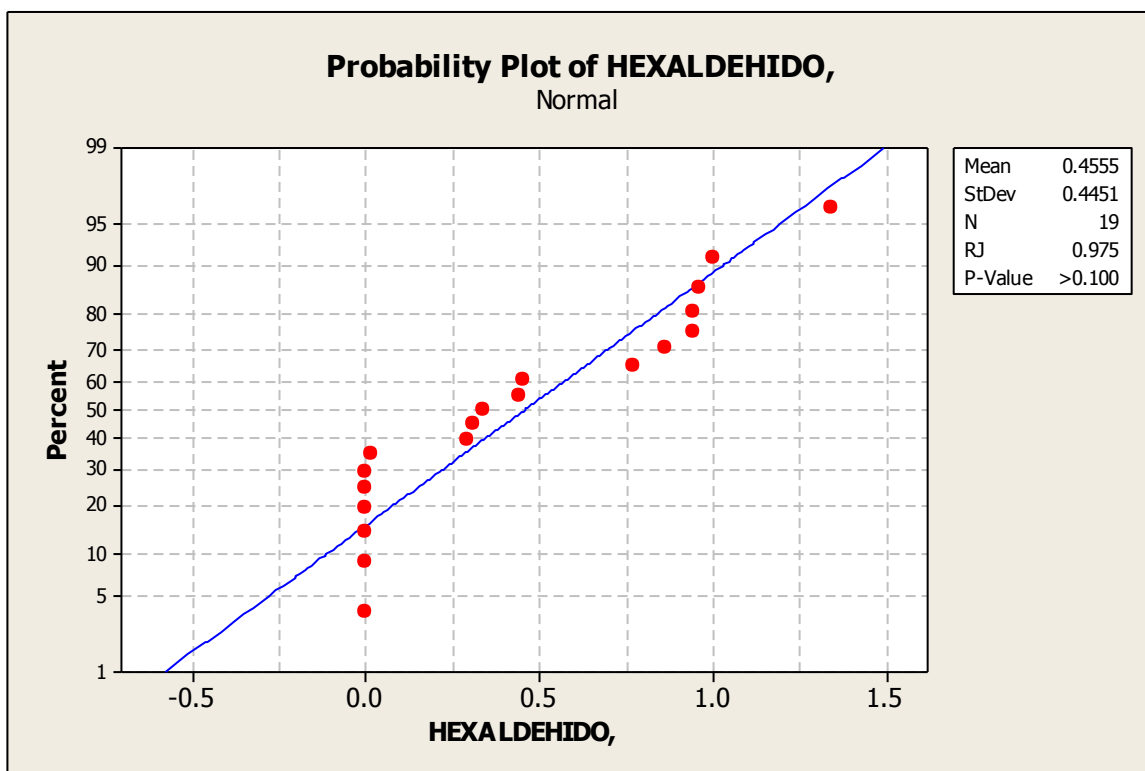


Figura 148 Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehido S2.

VII.2.3.3 Gráfico de Probabilidad de Ryjan-Joiner para el sitio 3

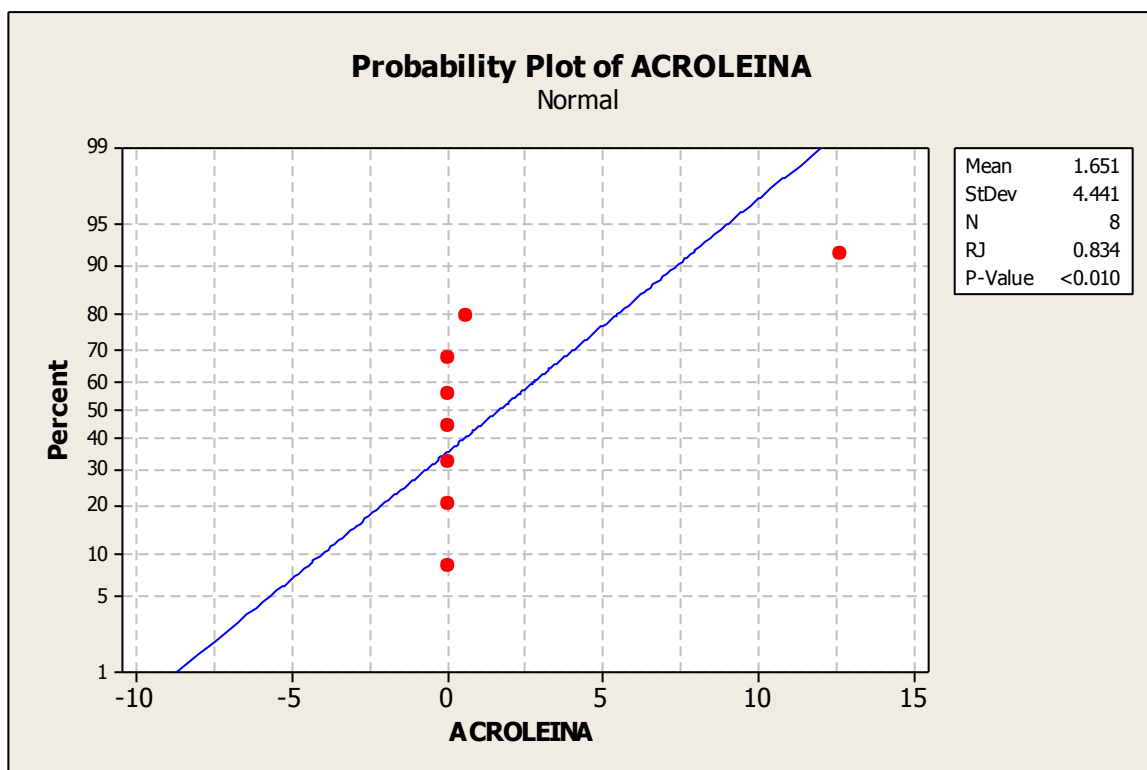


Figura 149 Estadístico de prueba de R-J para Acroleina S3.

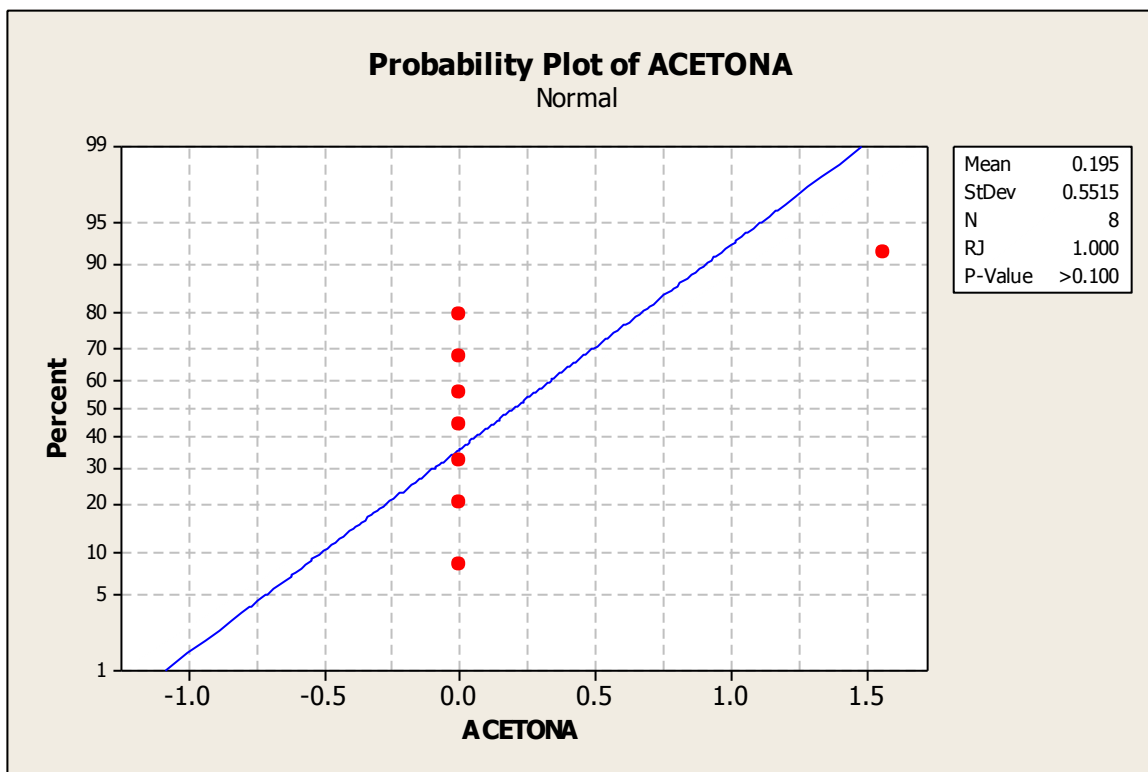


Figura 150 Estadístico de prueba de R-J para Acetona S3.

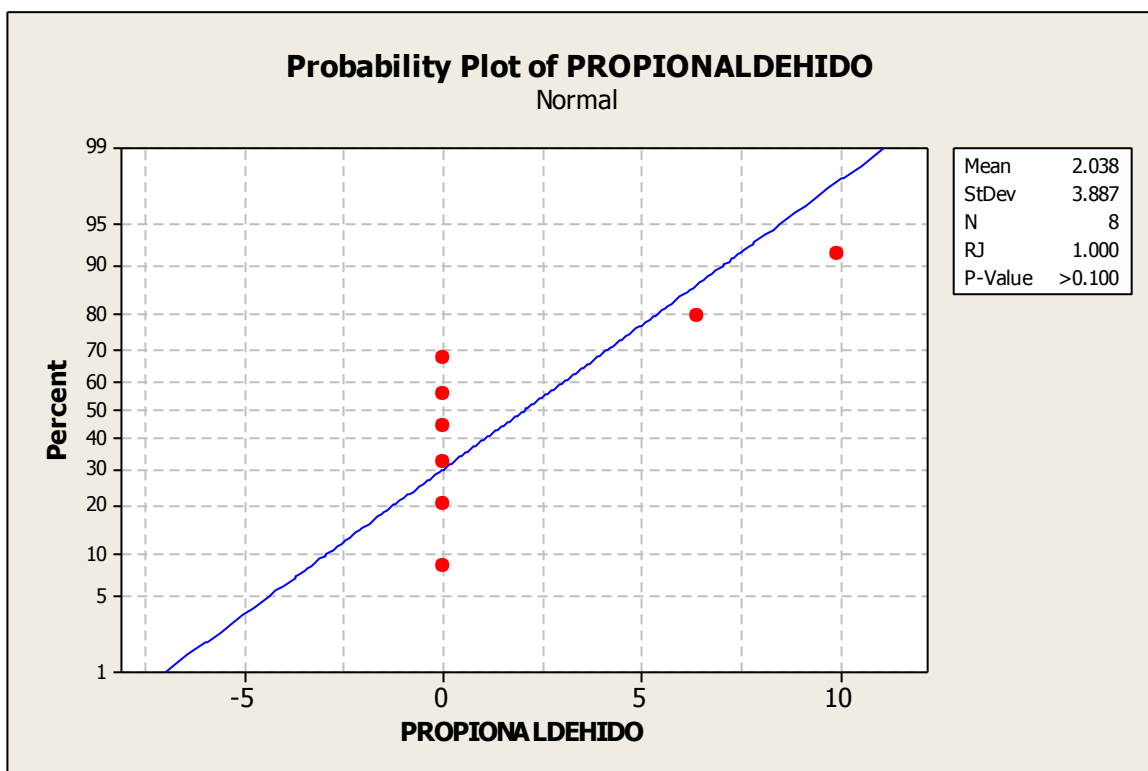


Figura 151 Estadístico de prueba de R-J para Propionaldehido S3.

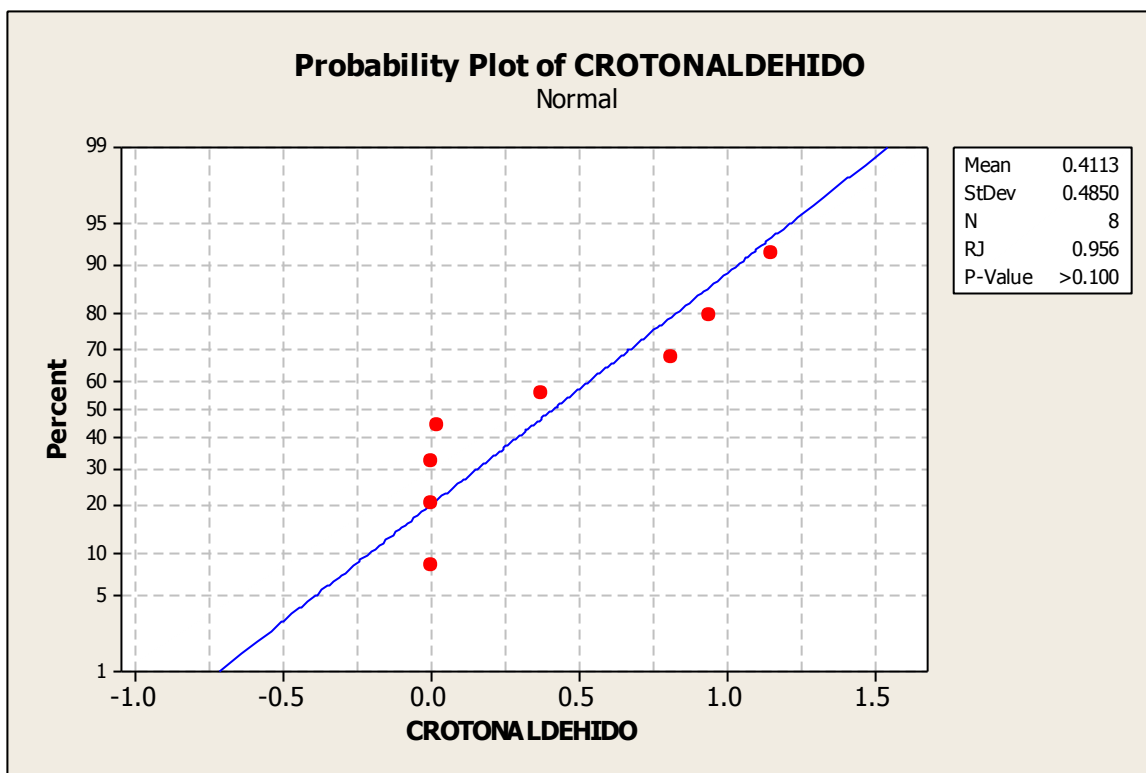


Figura 152 Estadístico de prueba de R-J para Crotonaldehido S3.

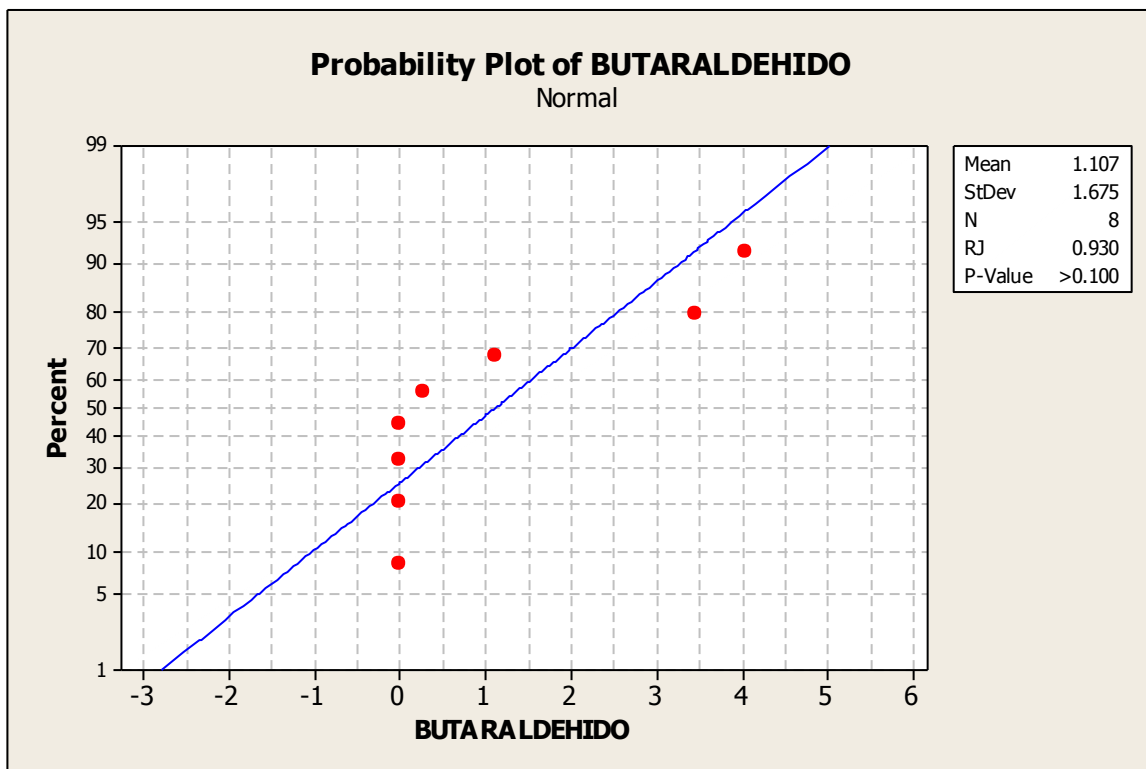


Figura 153 Estadístico de prueba de R-J para Butaraldehido S3.

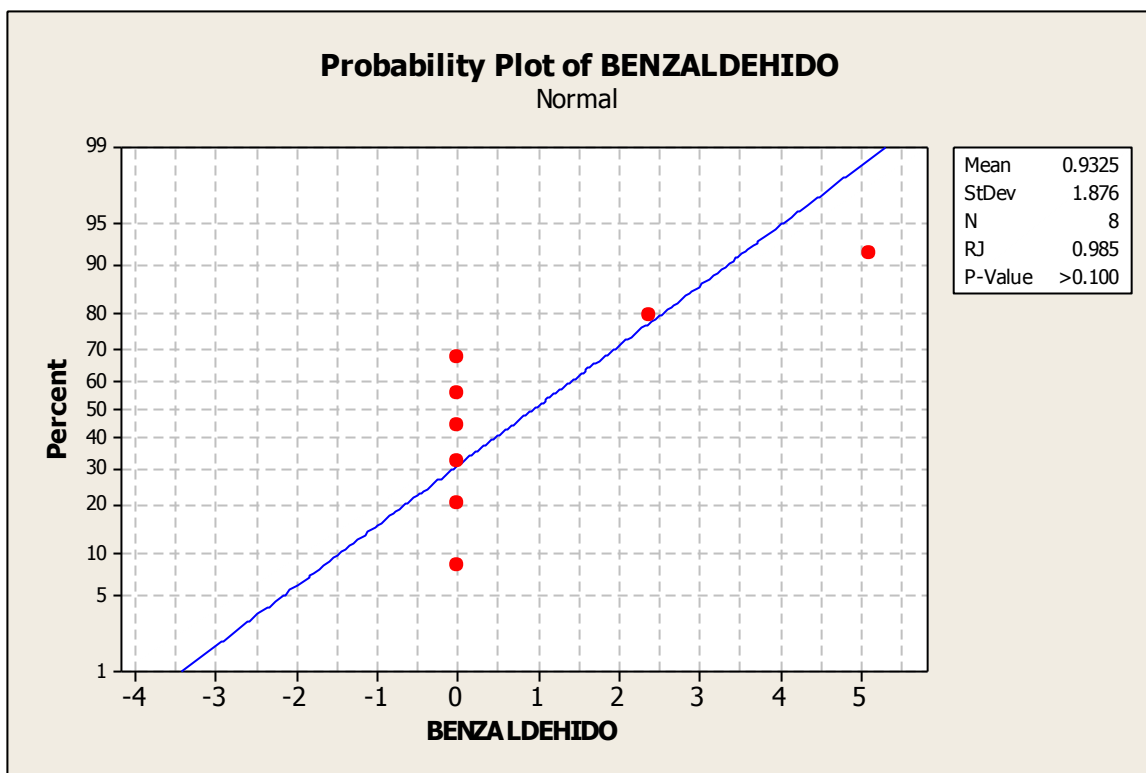


Figura 154 Estadístico de prueba de R-J para Benzaldehido S3.

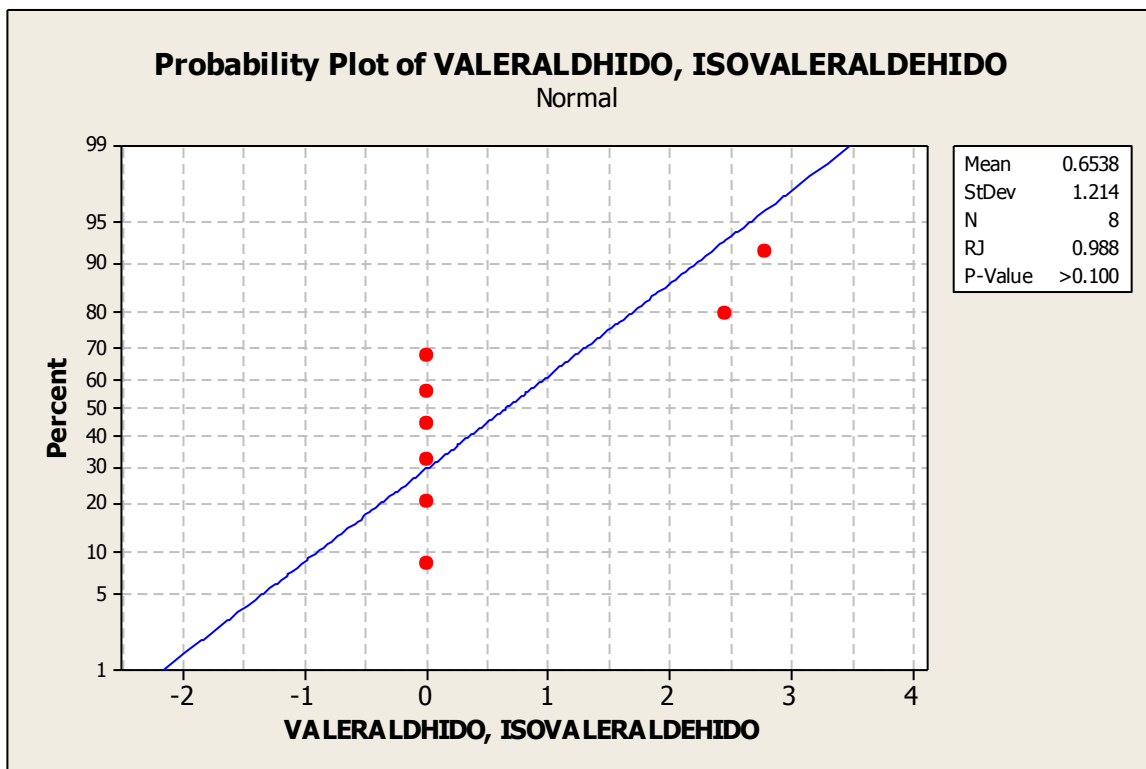


Figura 155 Estadístico de prueba de R-J para Valeraldehido S3.

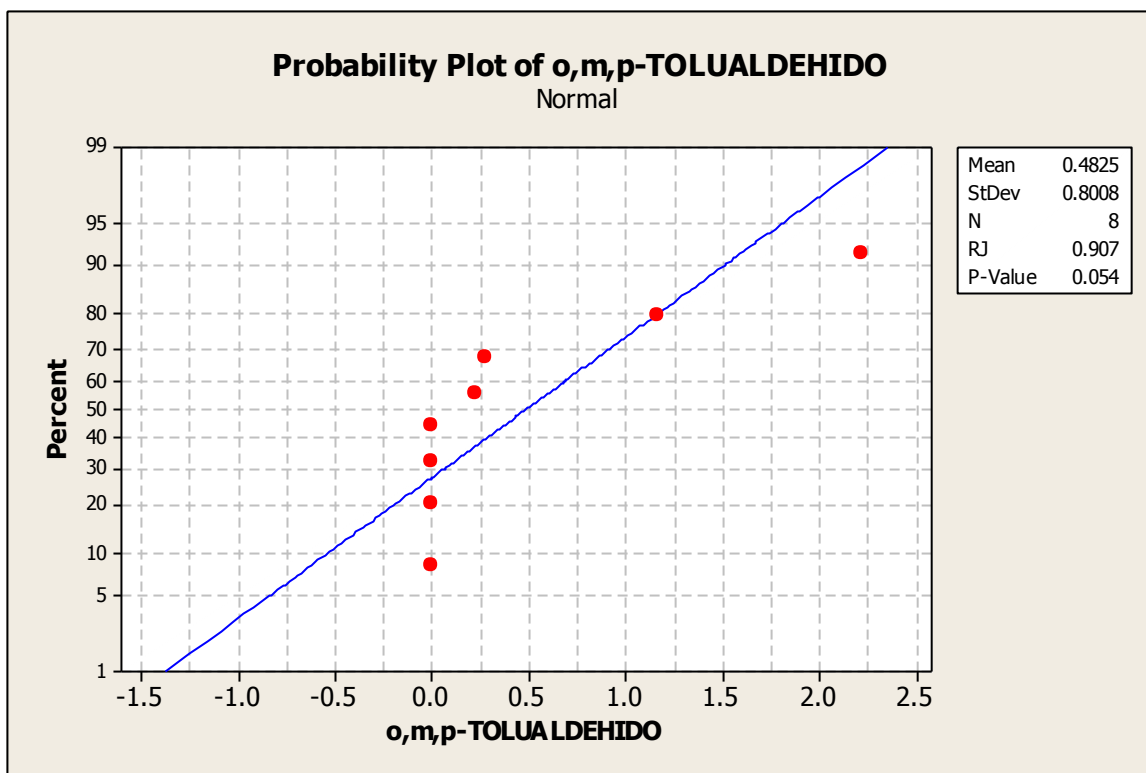


Figura 156 Estadístico de prueba de R-J para o,m,p-Tolualdehido S3.

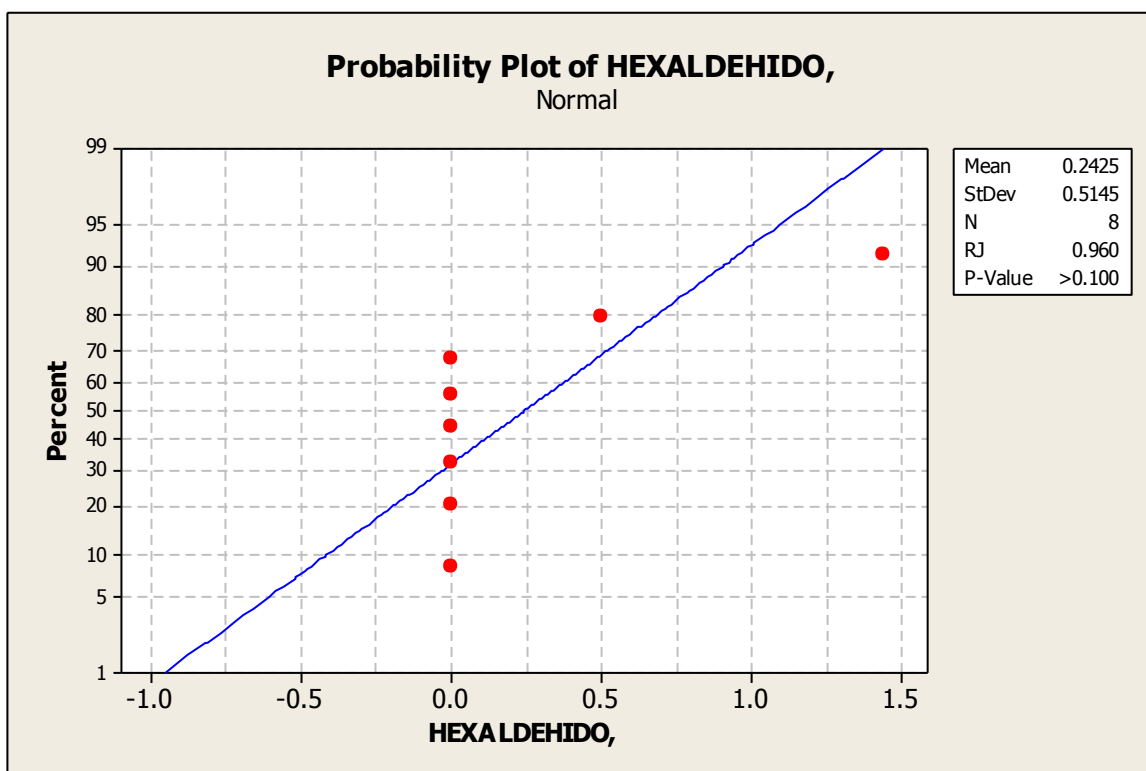


Figura 157 Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehído S3.

VII.2.3.4 Gráfico de Probabilidad de Ryjan-Joiner para el S 4

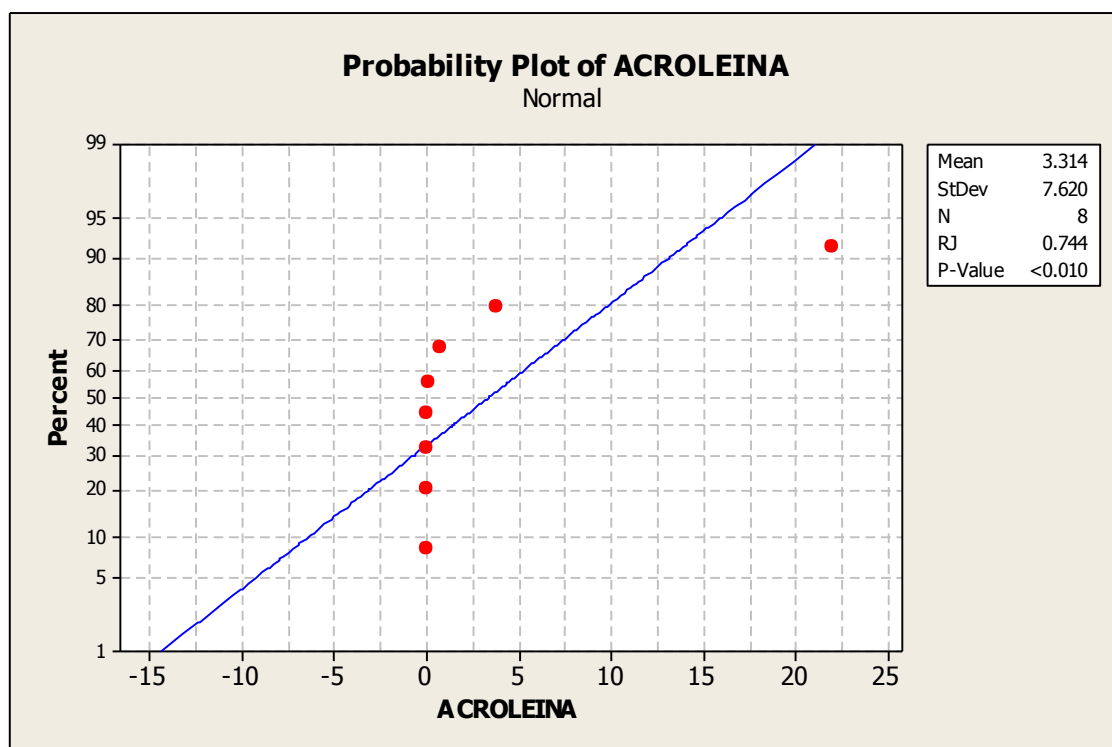


Figura 158 Estadístico de prueba de R-J para Acreoleina S4.

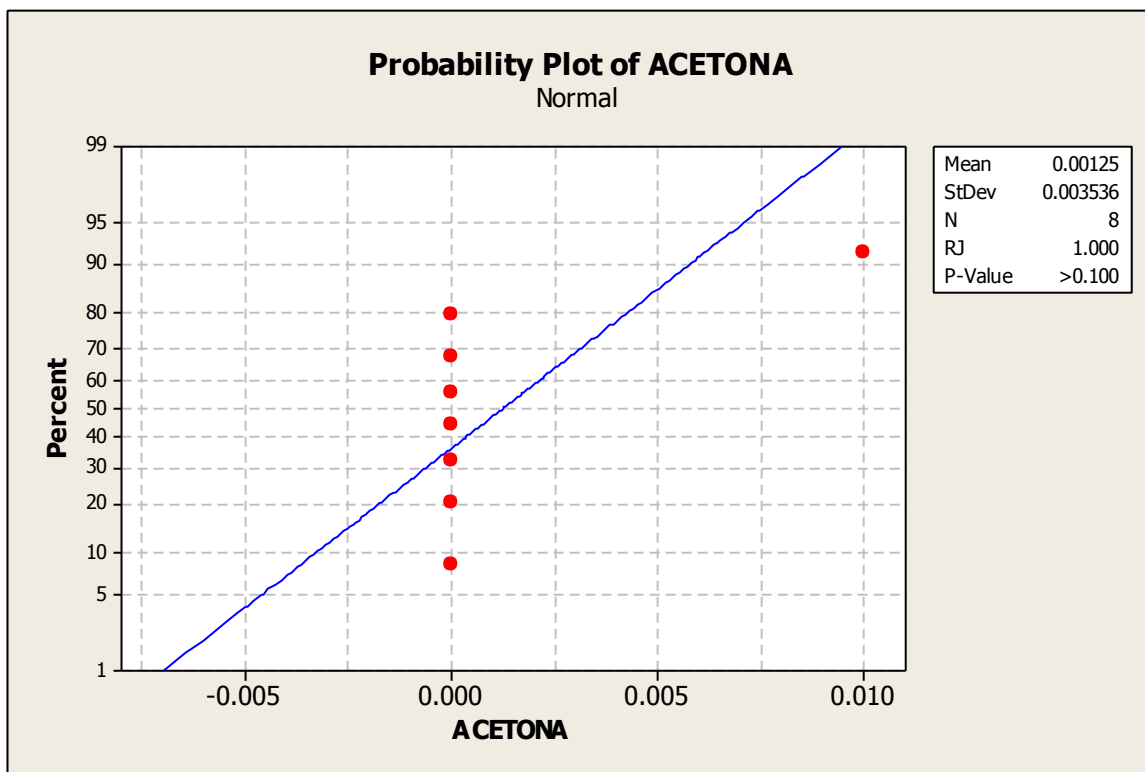


Figura 159 Estadístico de proíba de R-J para Acetona S4.

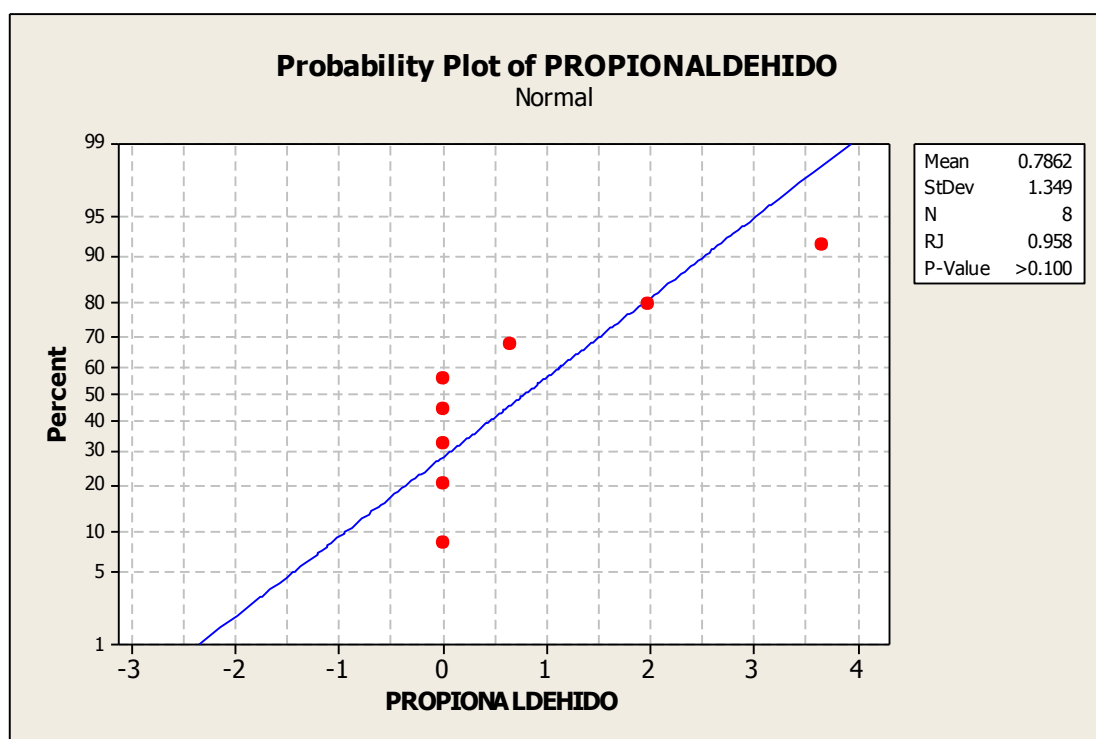


Figura 160 Estadístico de proíba de R-J para Propionaldehido S4.

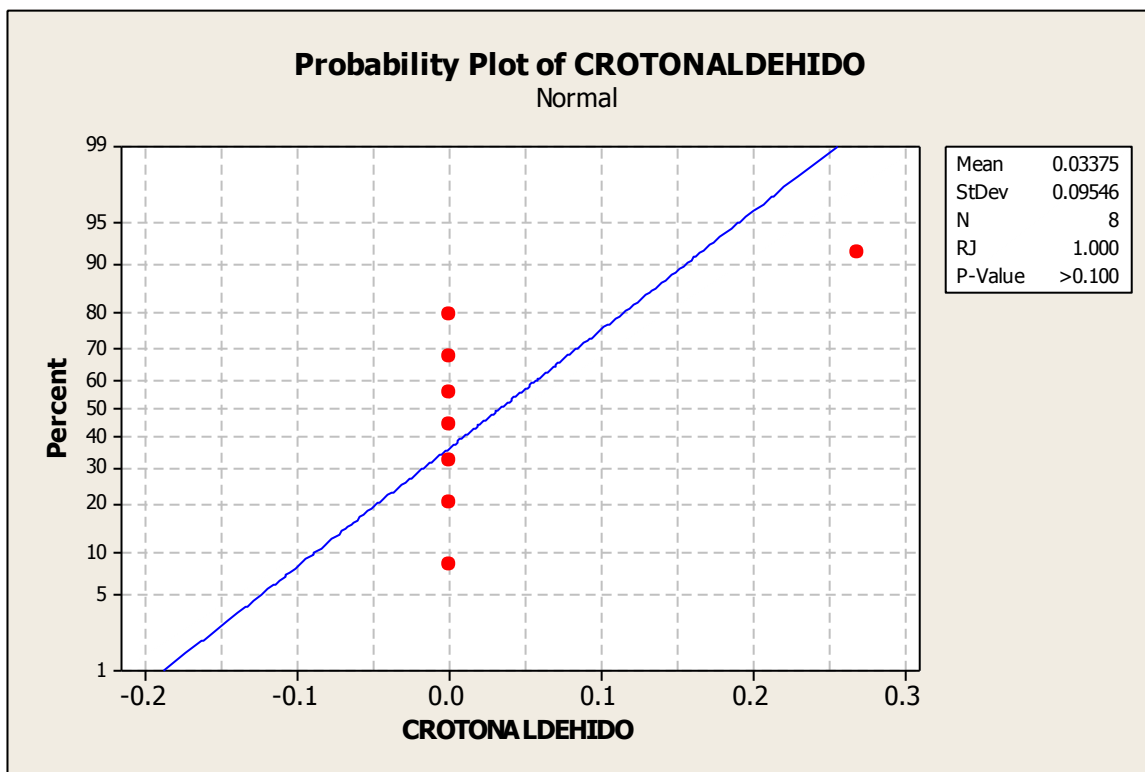


Figura 161 Estadístico de proíba de R-J para Crotonaldehido S4.

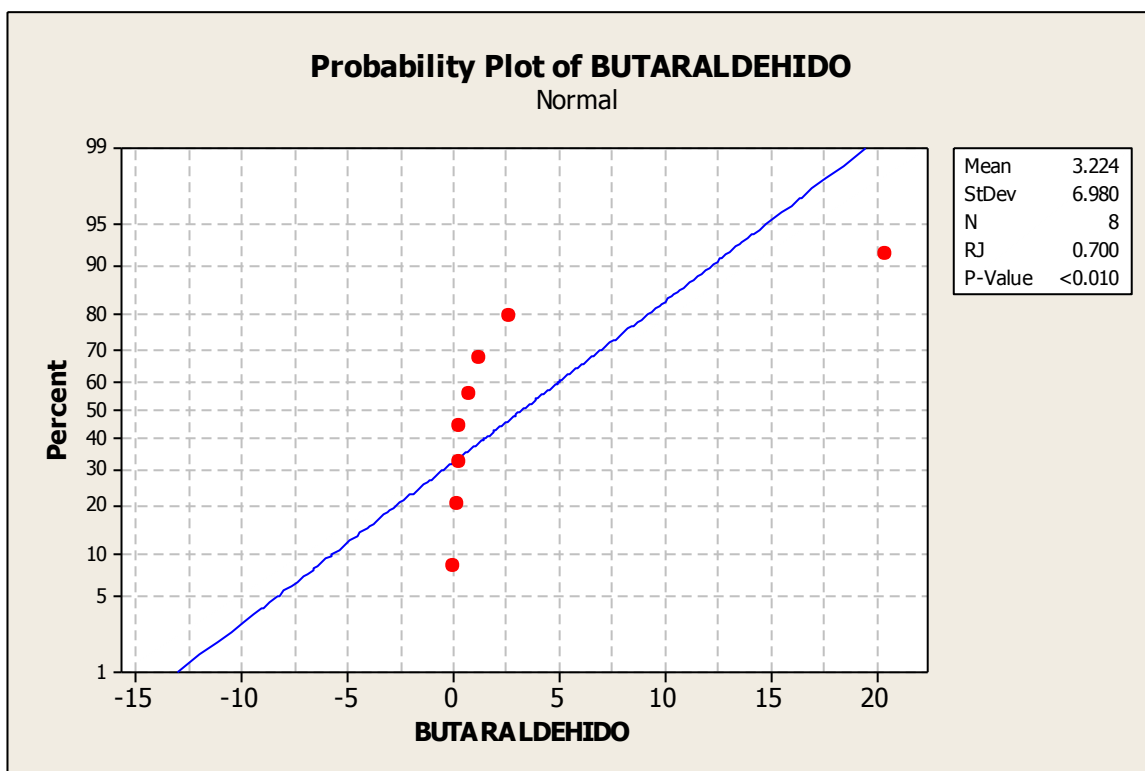


Figura 162 Estadístico de proíba de R-J para Butaraldehido S4.

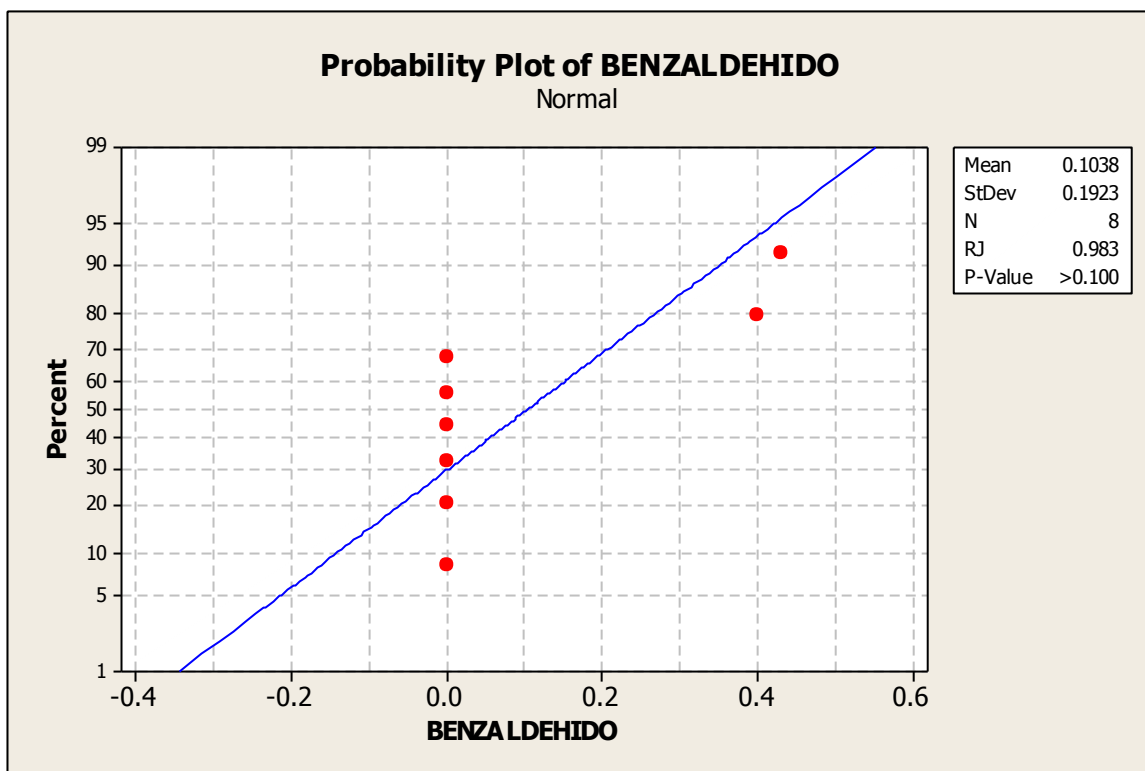


Figura 163 Estadístico de proíba de R-J para Benzaldehido S4.

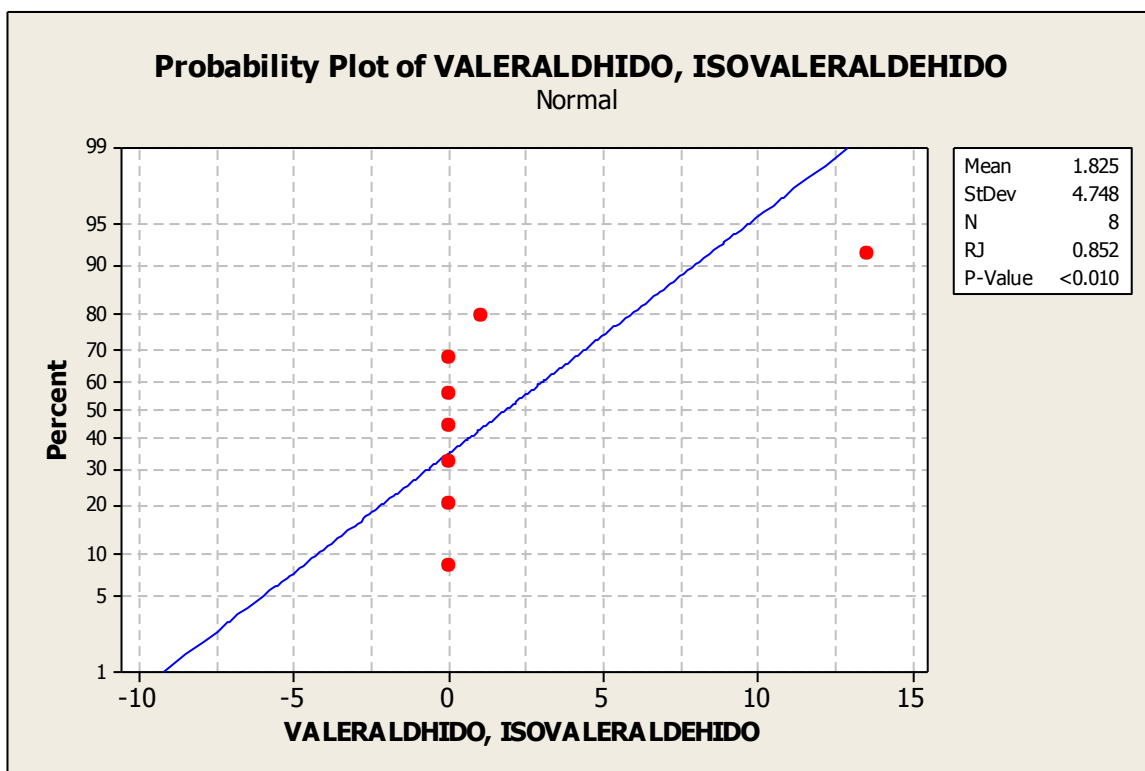


Figura 164 Estadístico de proíba de R-J para Valeraldehido S4.

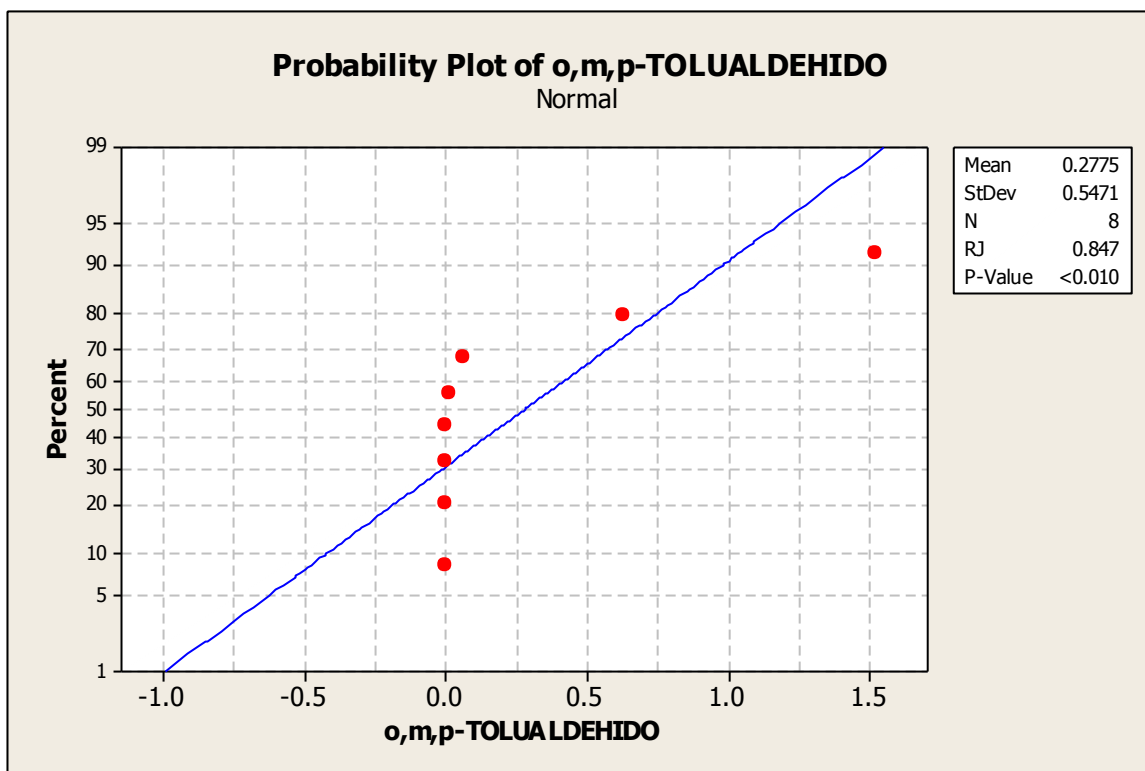


Figura 165 Estadístico de proíba de R-J para o,m,p-Tolualdehido S4.

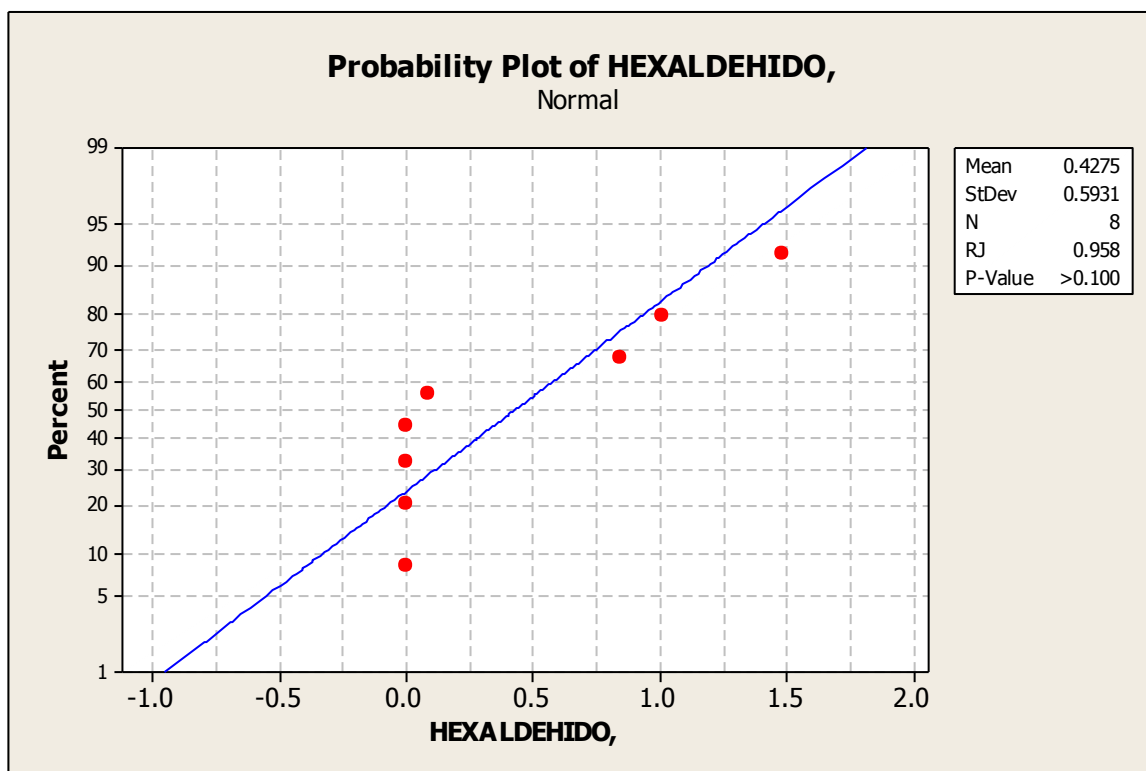


Figura 166 Estadístico de prueba de R-J para Hexaldehido S4.

VII.2.4 ANEXO V Gráficos de Probabilidad de Ryan-Joiner para prueba de normalizando datos

VII.2.4.1.1 Gráfico de Probabilidad de Ryan-Joiner para el sitio 1, aplicando logaritmo natural.

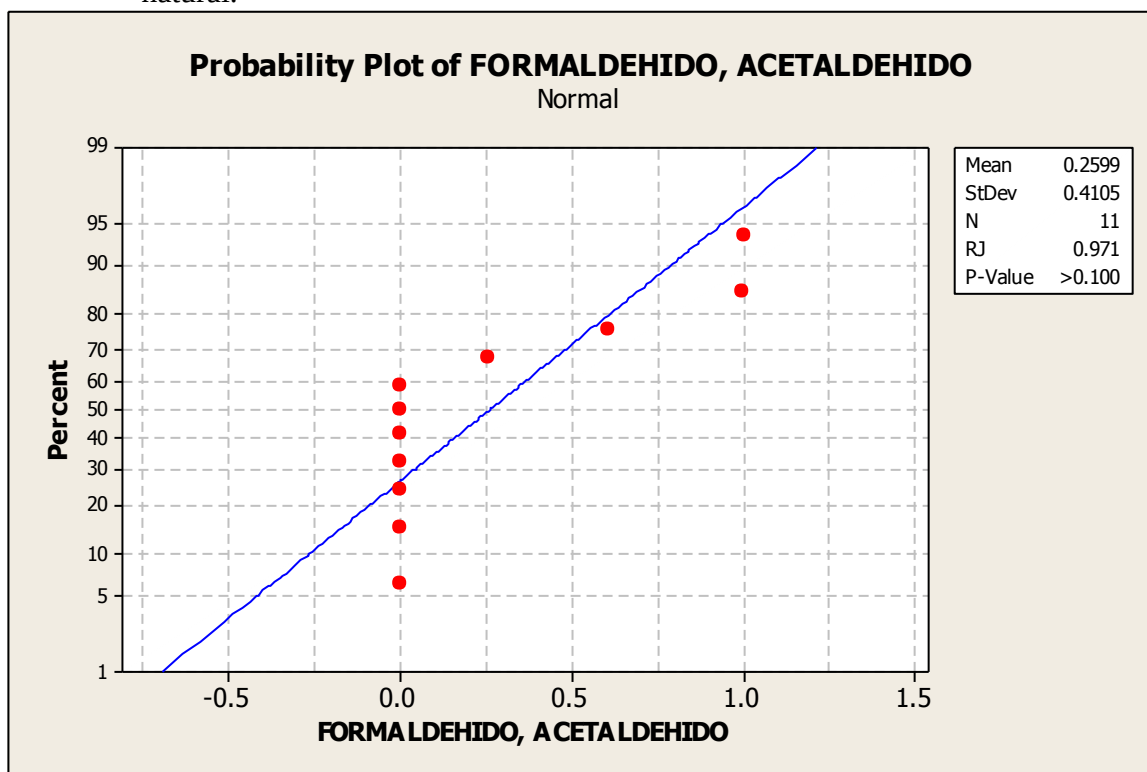


Figura 167

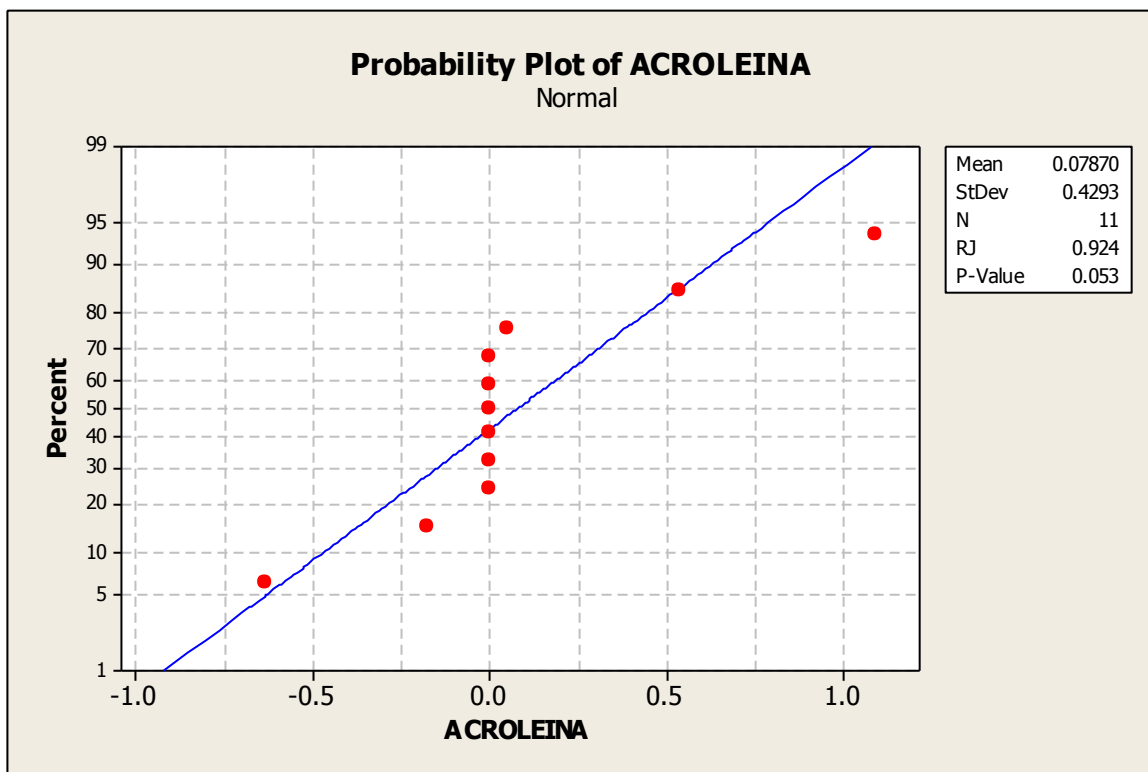


Figura 168

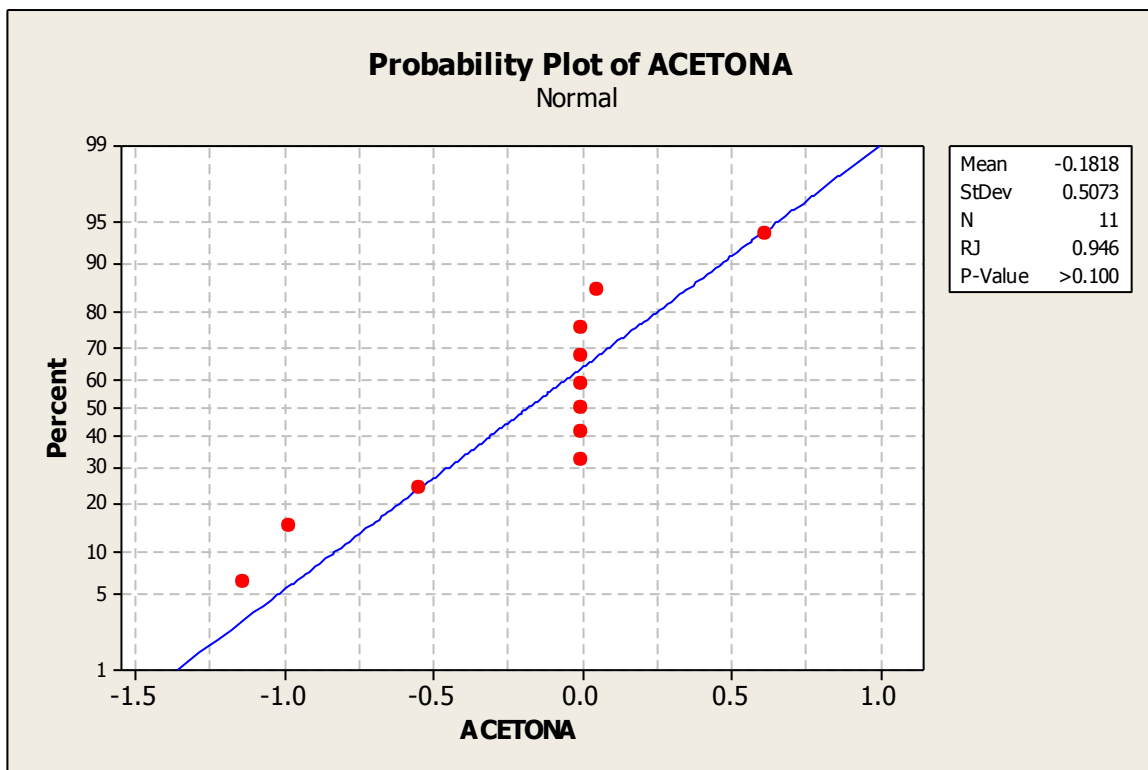


Figura 169

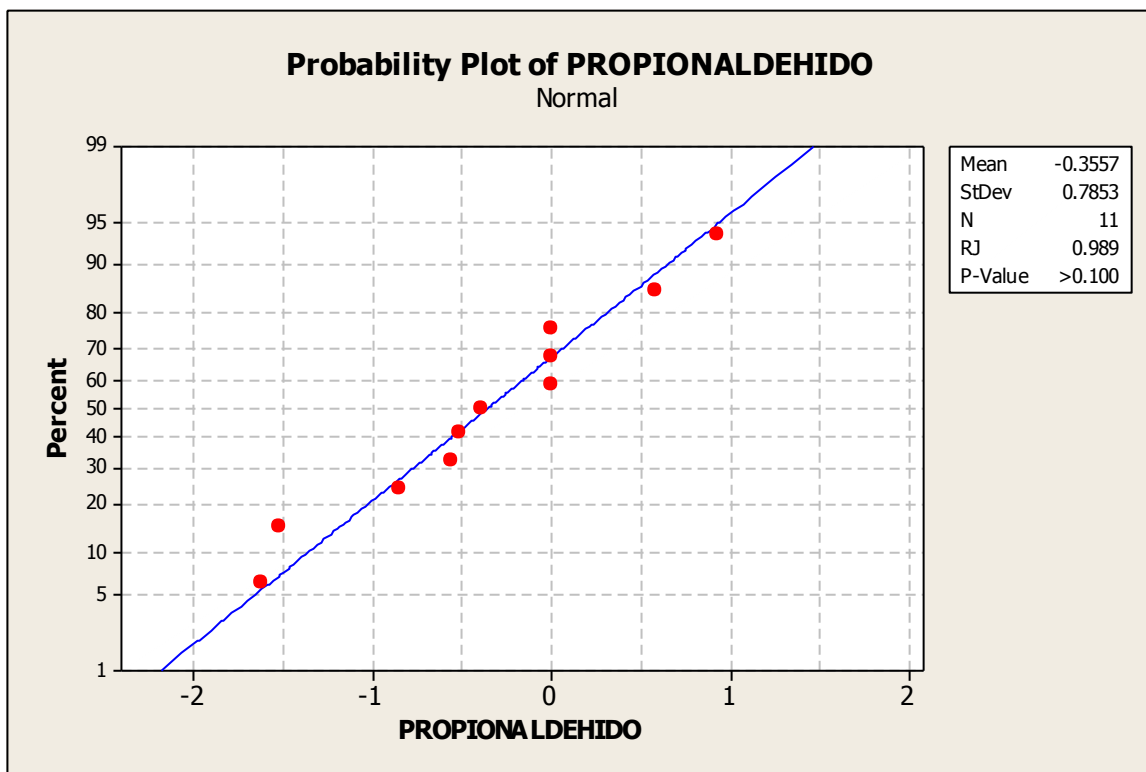


Figura 170

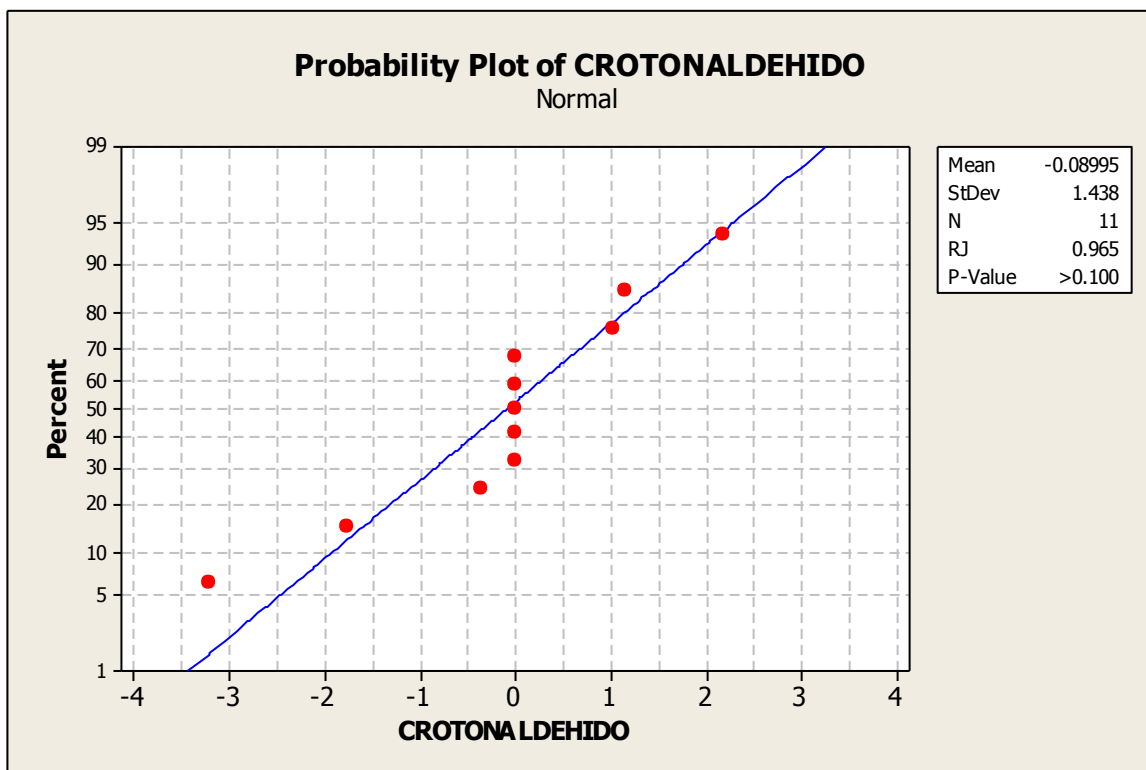


Figura 171

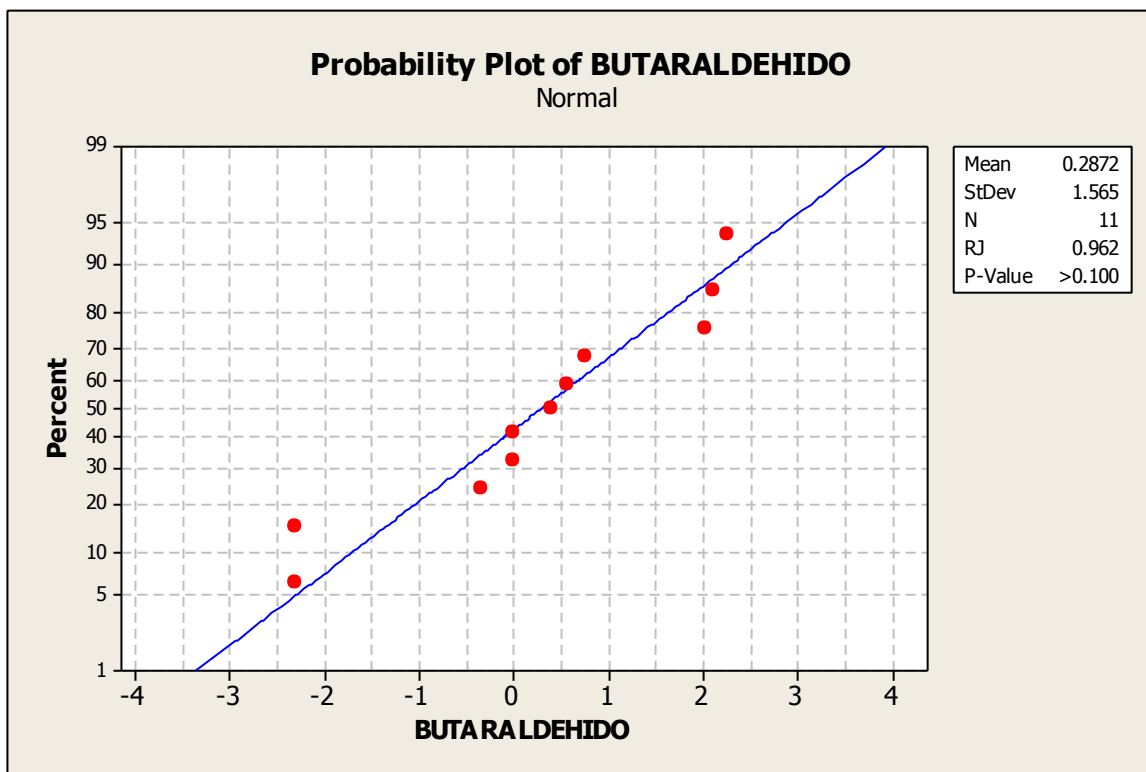


Figura 172

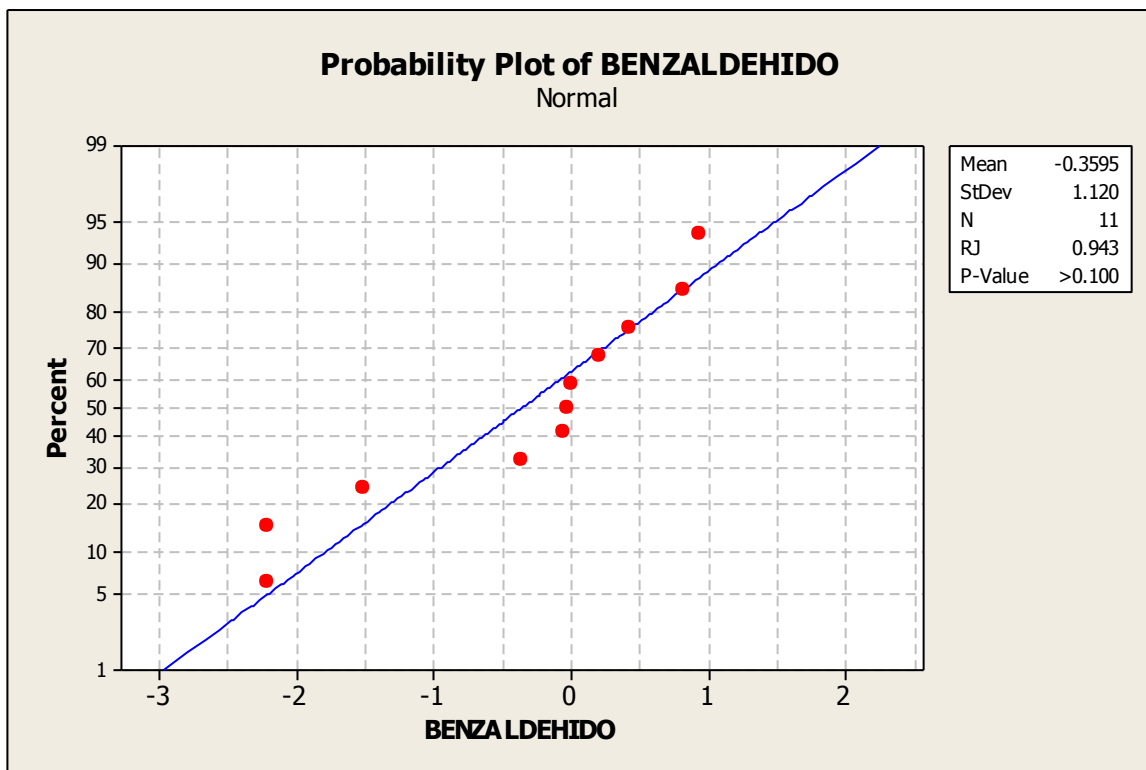


Figura 173

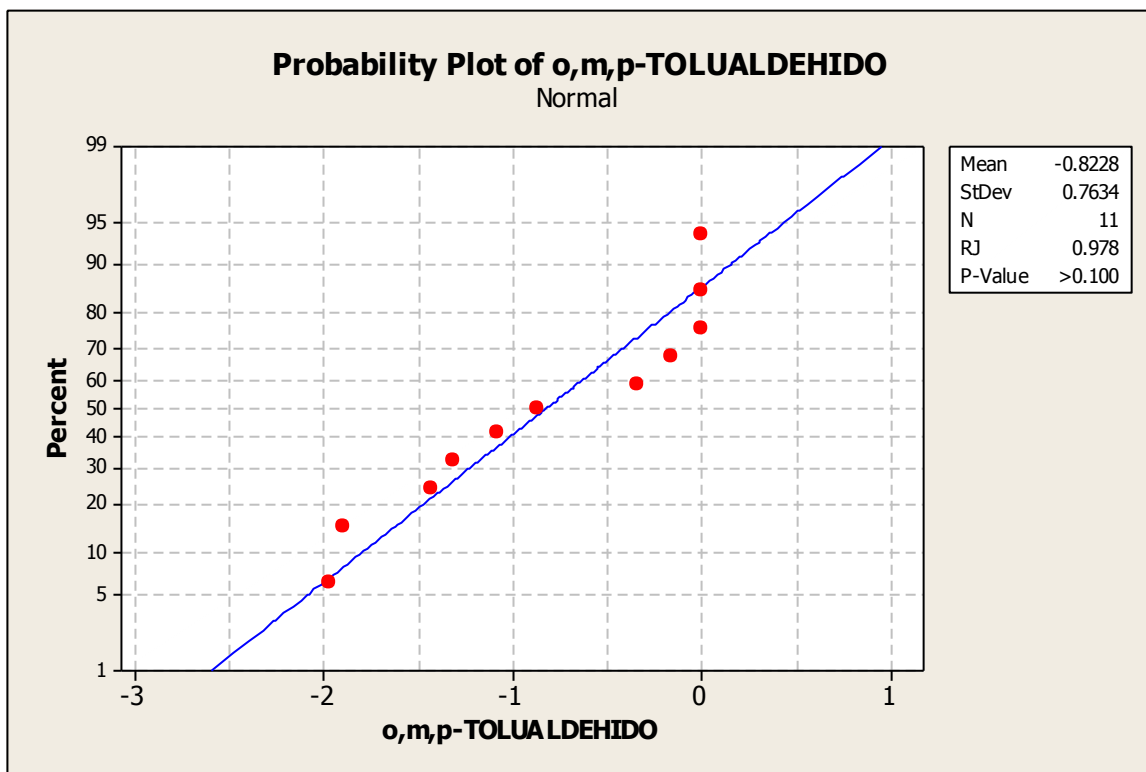


Figura 174

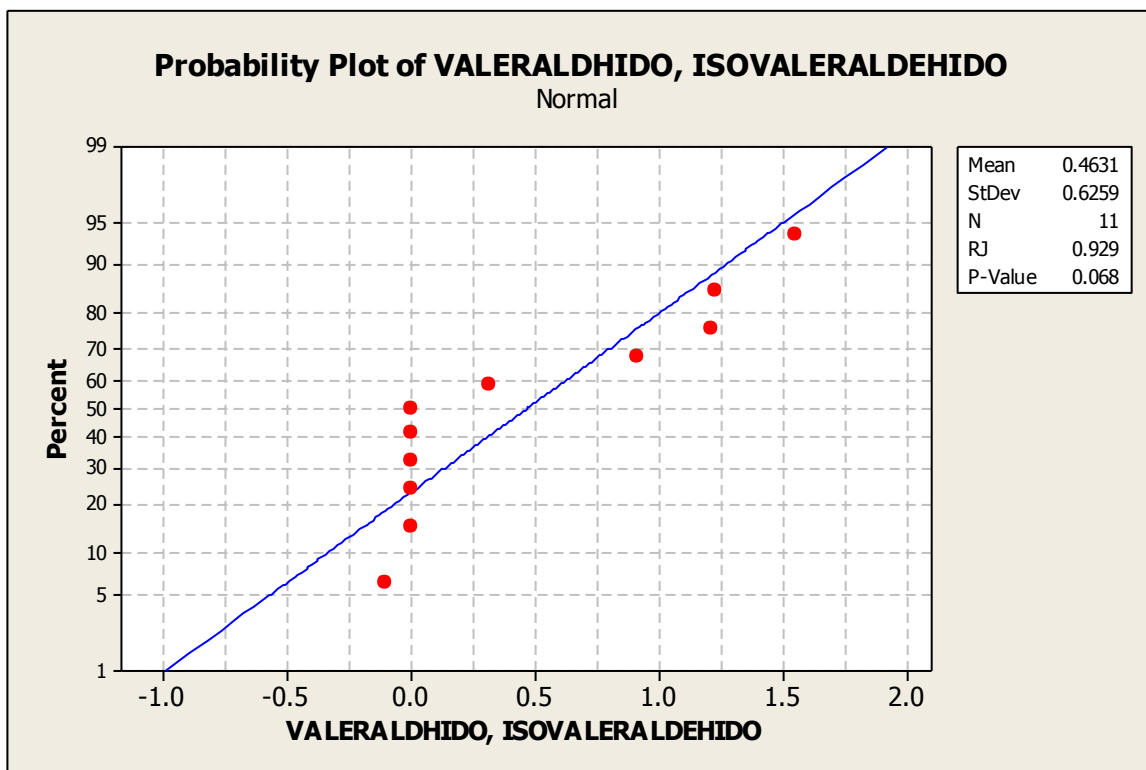


Figura 175

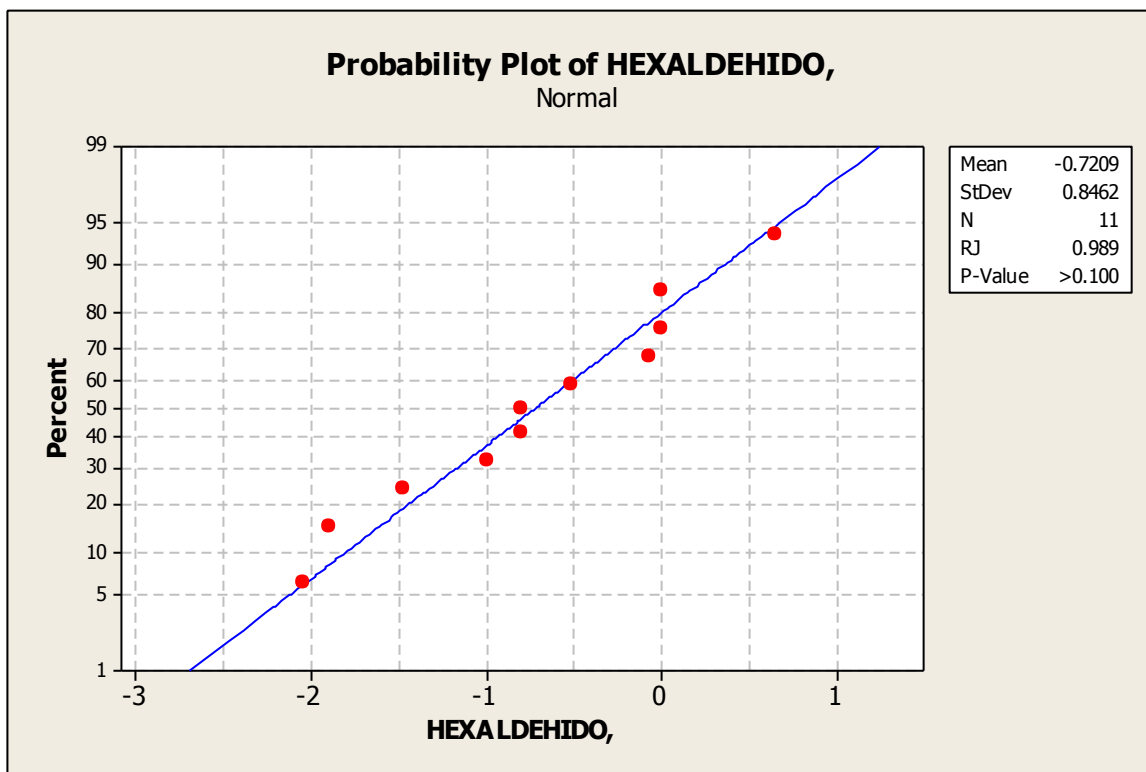


Figura 176

VII.2.4.2 Gráfico de Probabilidad de Ryan-Joiner (R-J) para el S 2 ,
normalizando datos

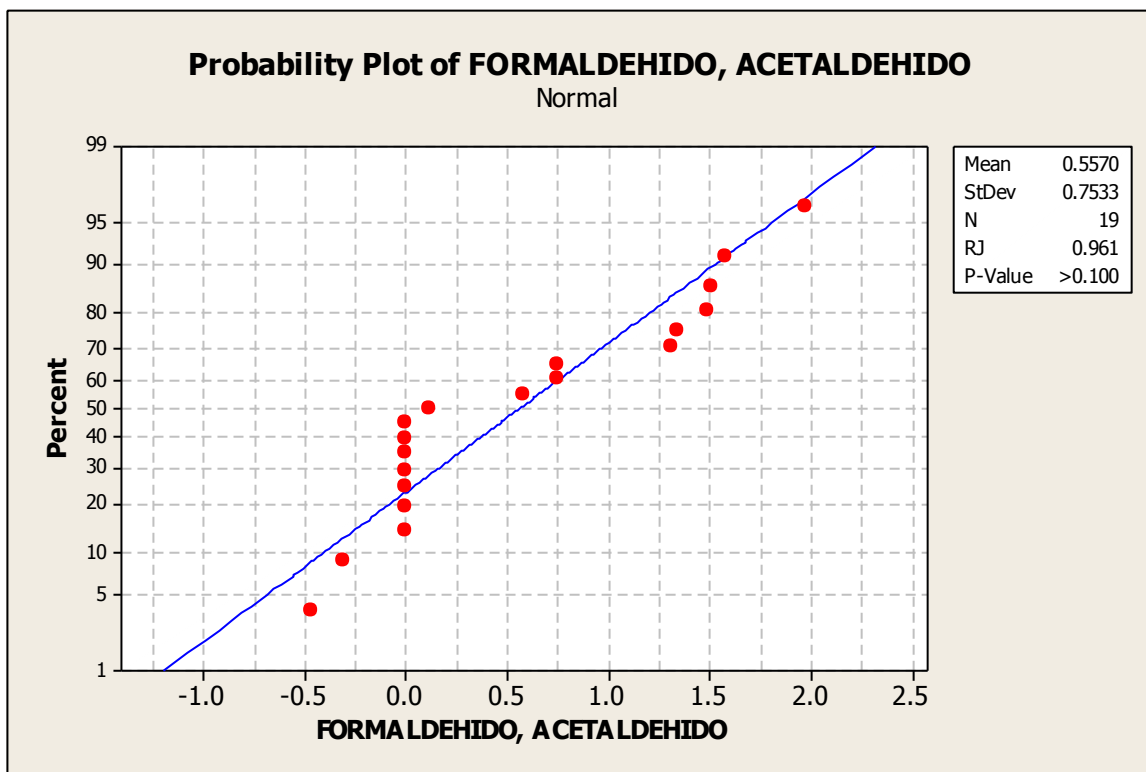


Figura 177

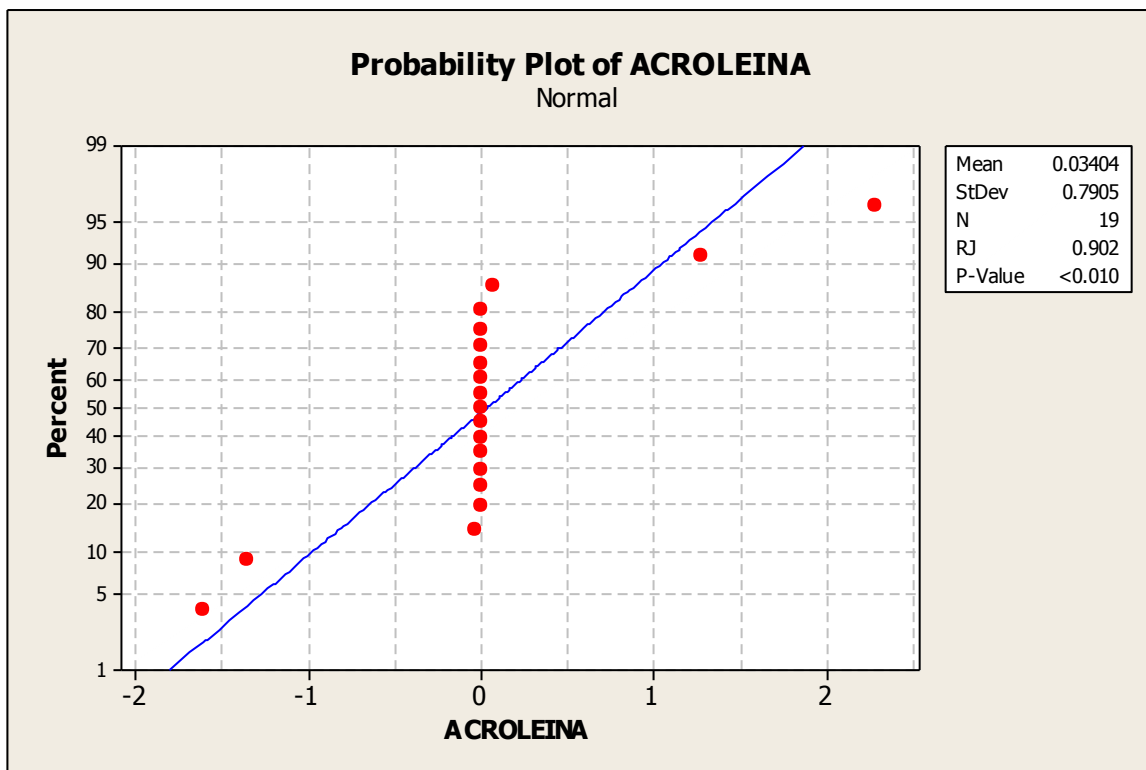


Figura 178

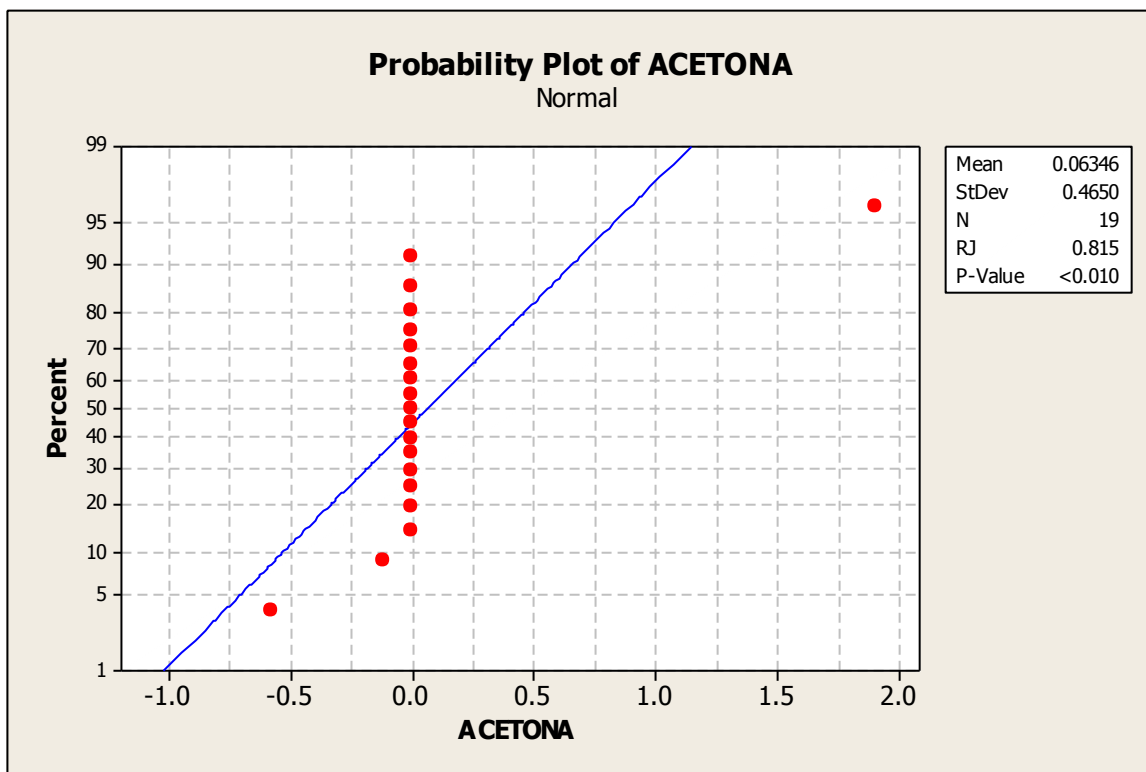


Figura 179

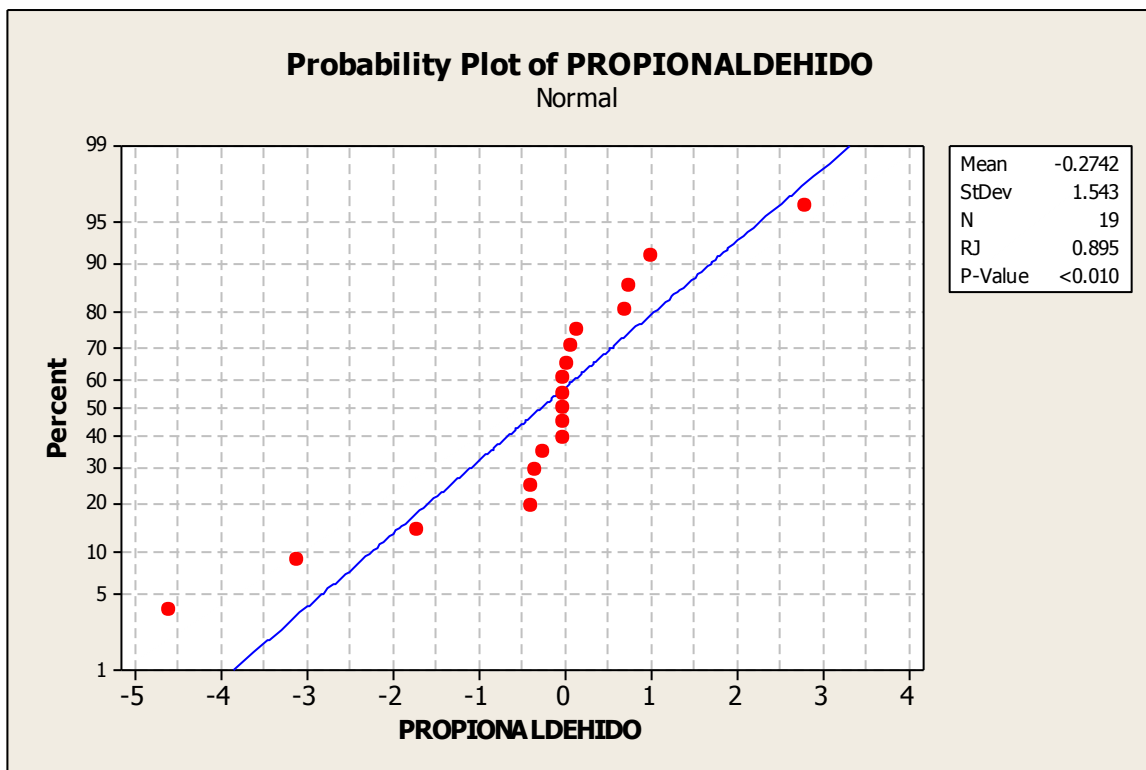


Figura 180

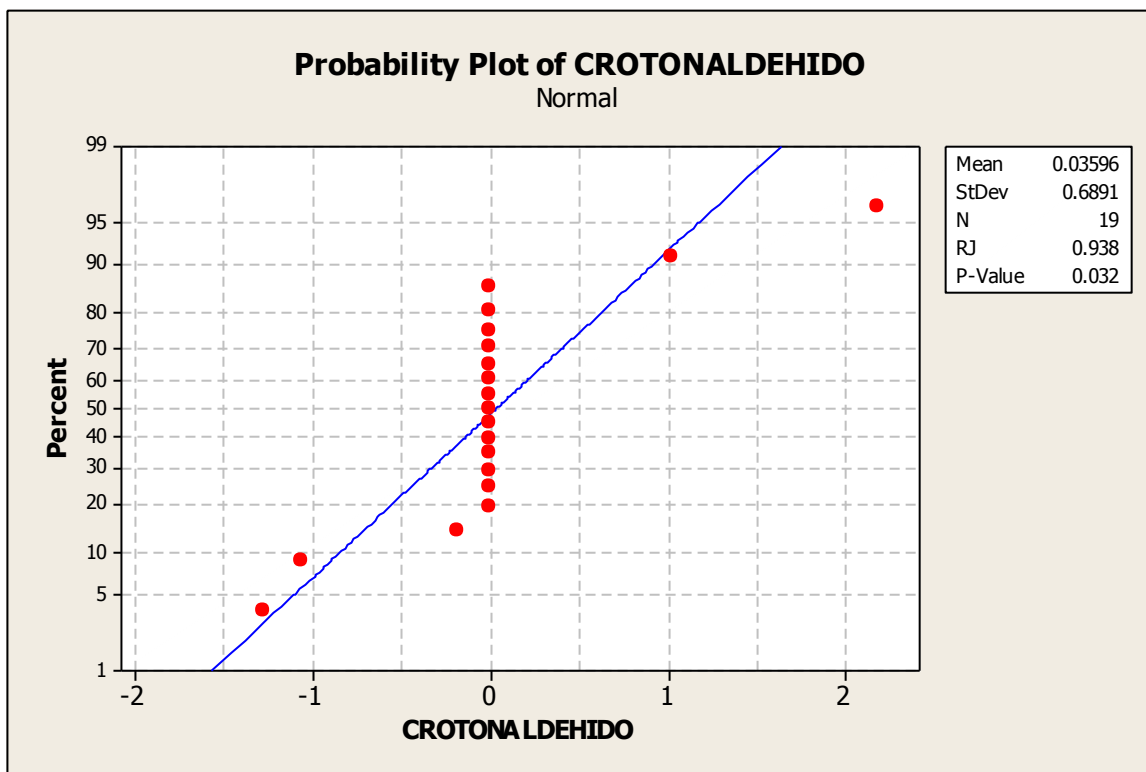


Figura 181

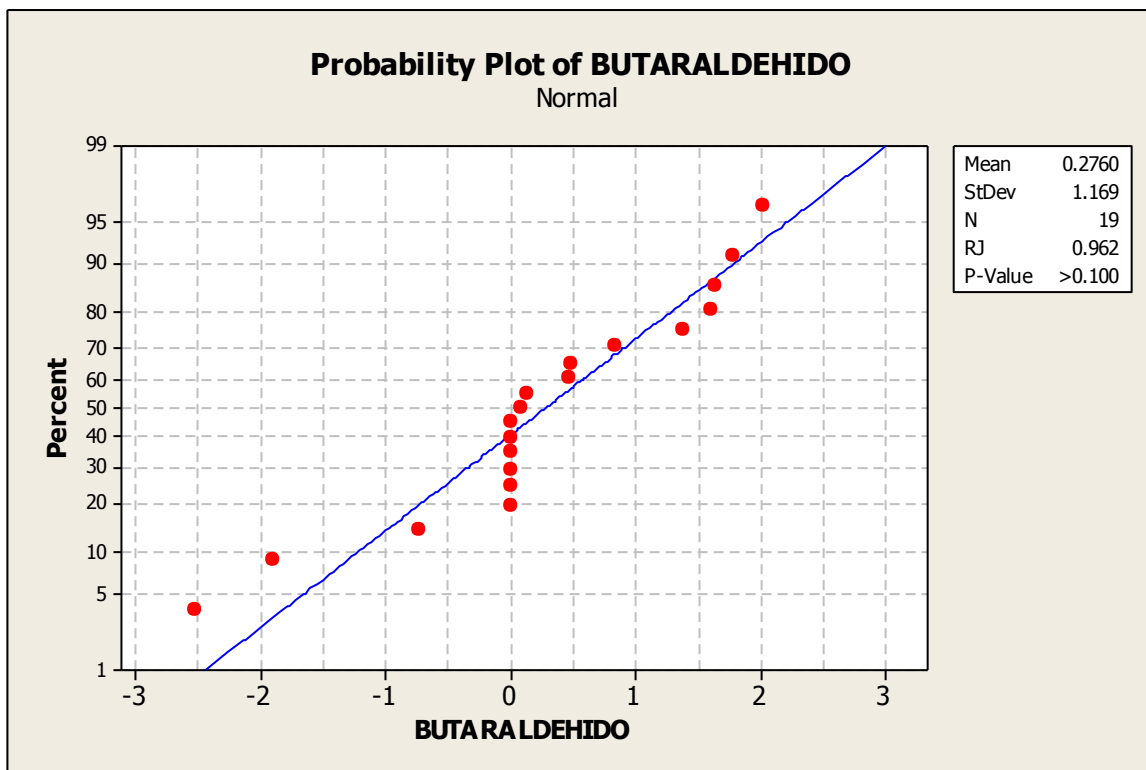


Figura 182

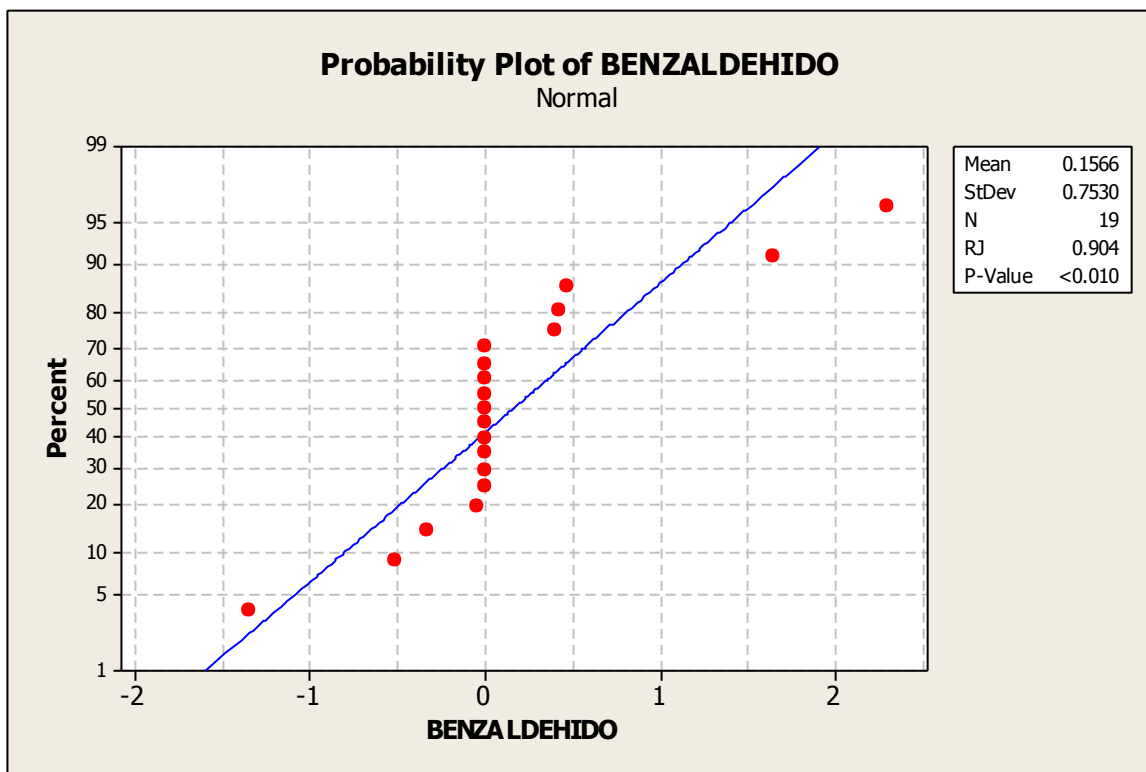


Figura 183

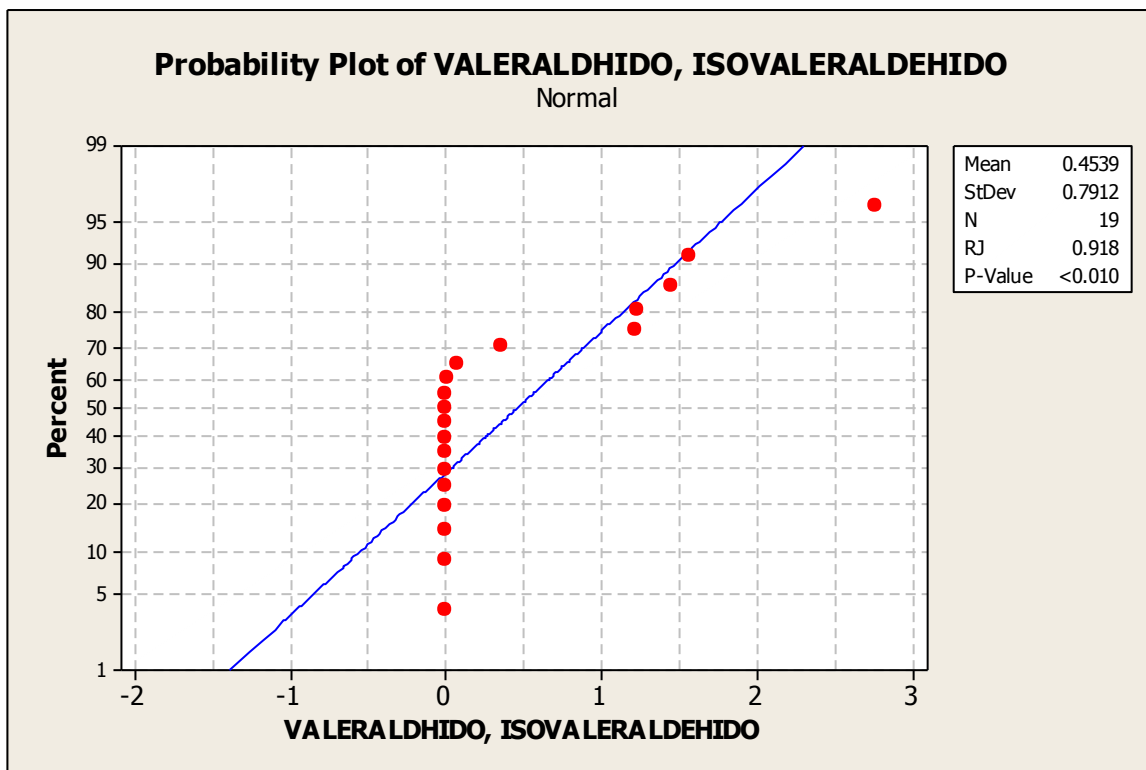


Figura 184

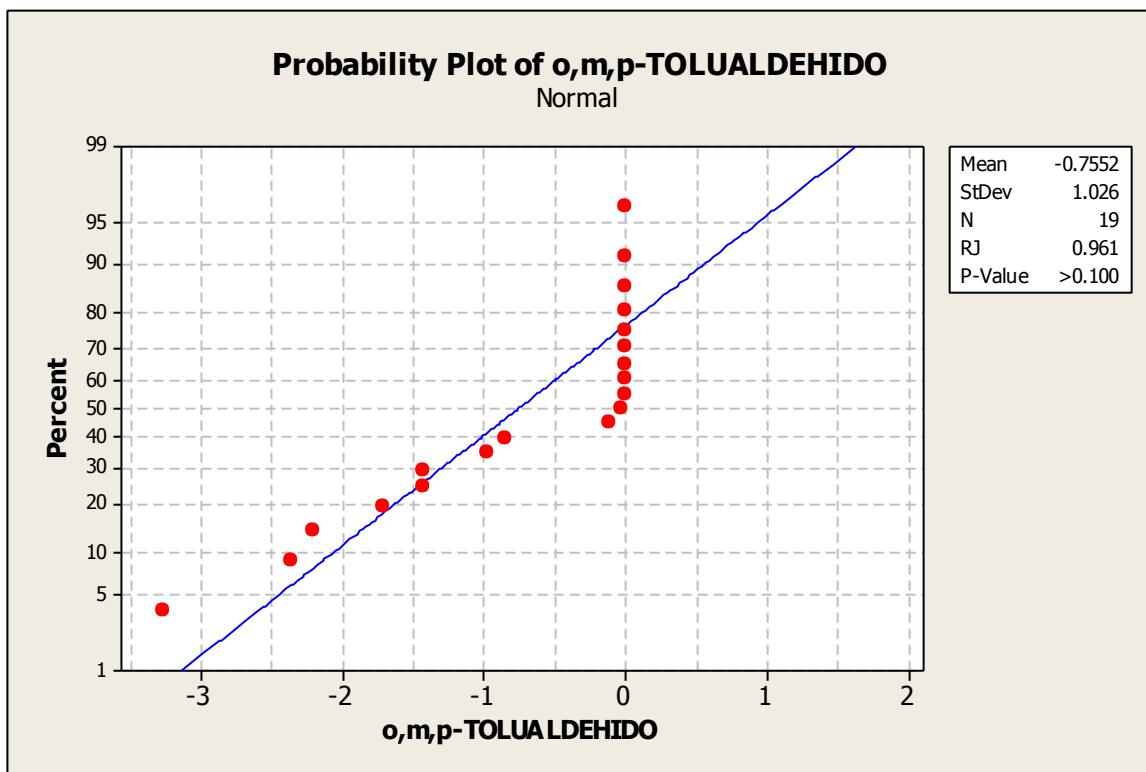


Figura 185

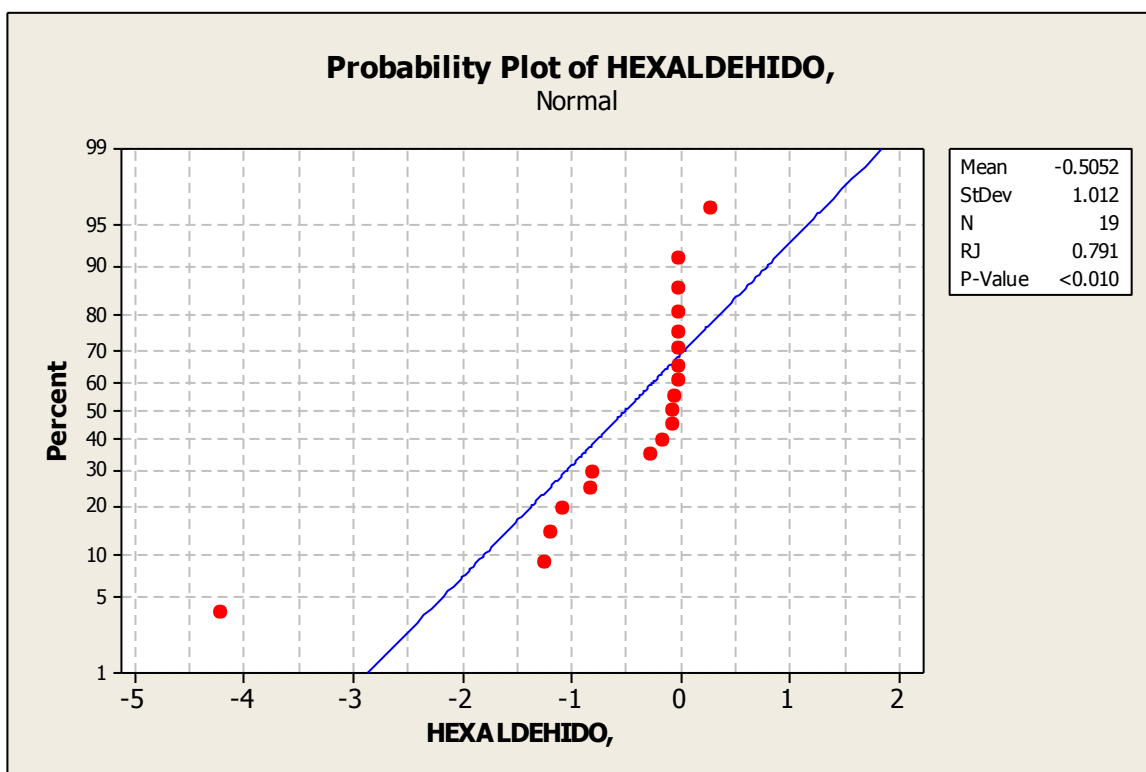


Figura 186

VII.2.4.3 Gráfico de Probabilidad de Ryan-Joiner (R-J) para el S3 , normalizando datos

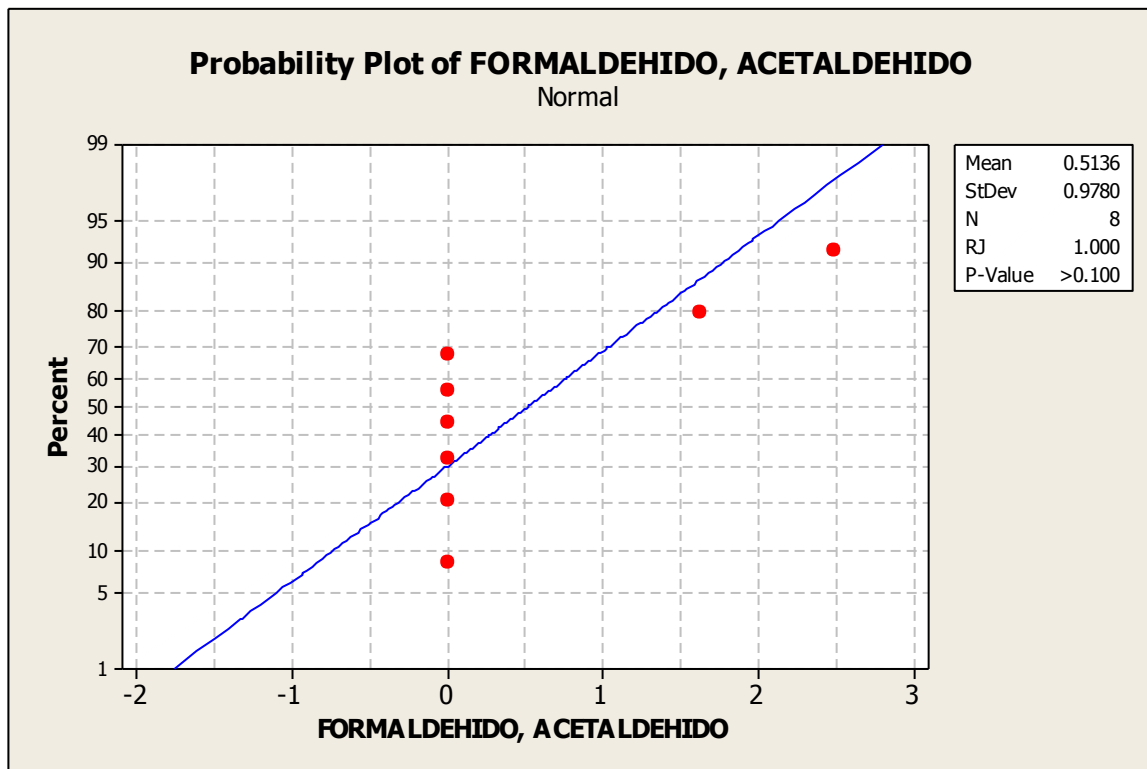


Figura 187

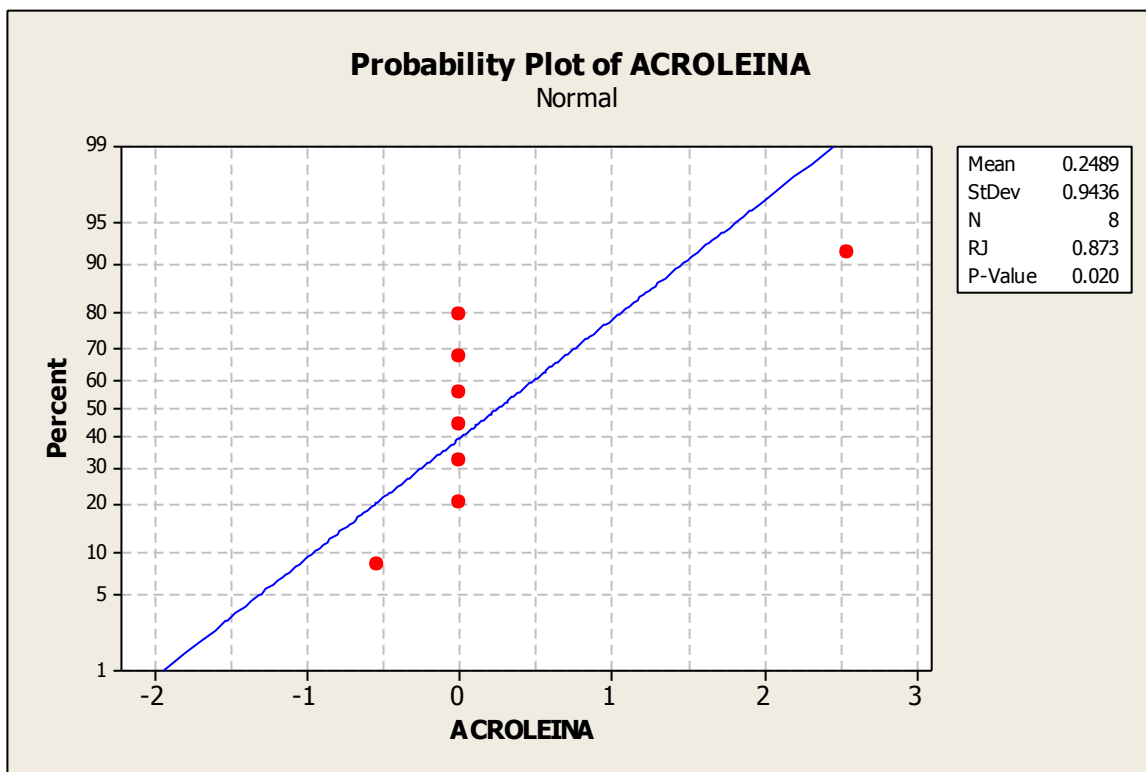


Figura 188

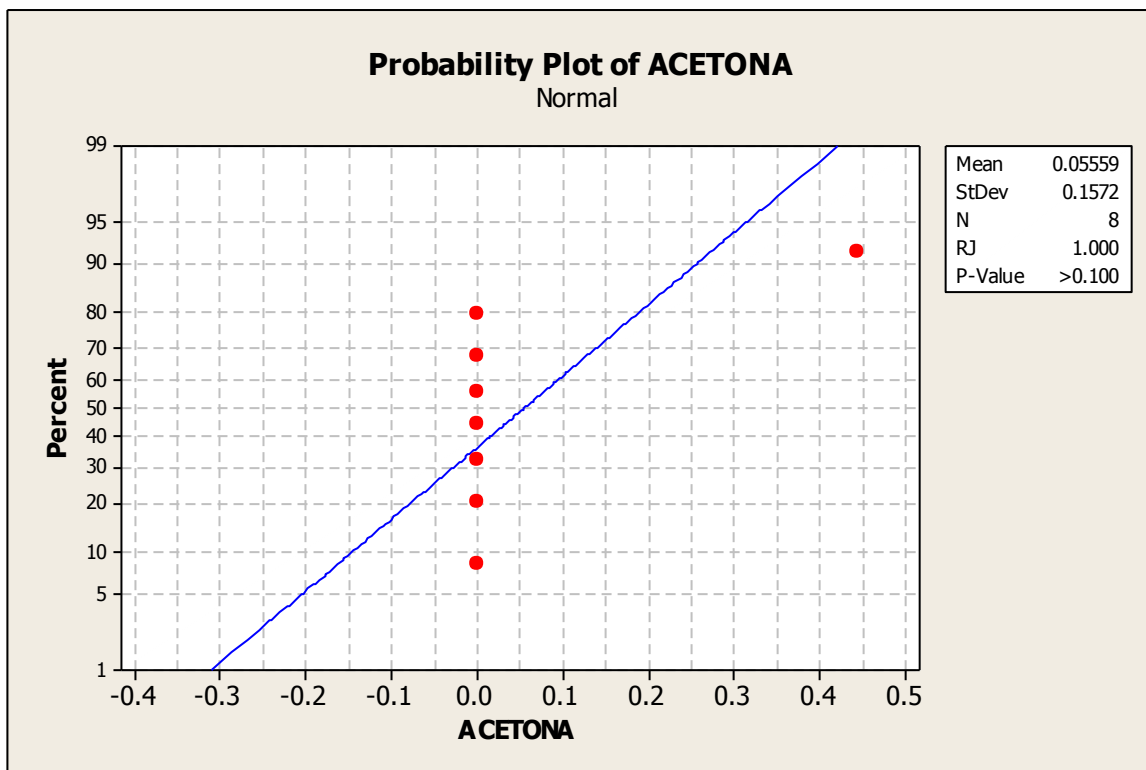


Figura 189

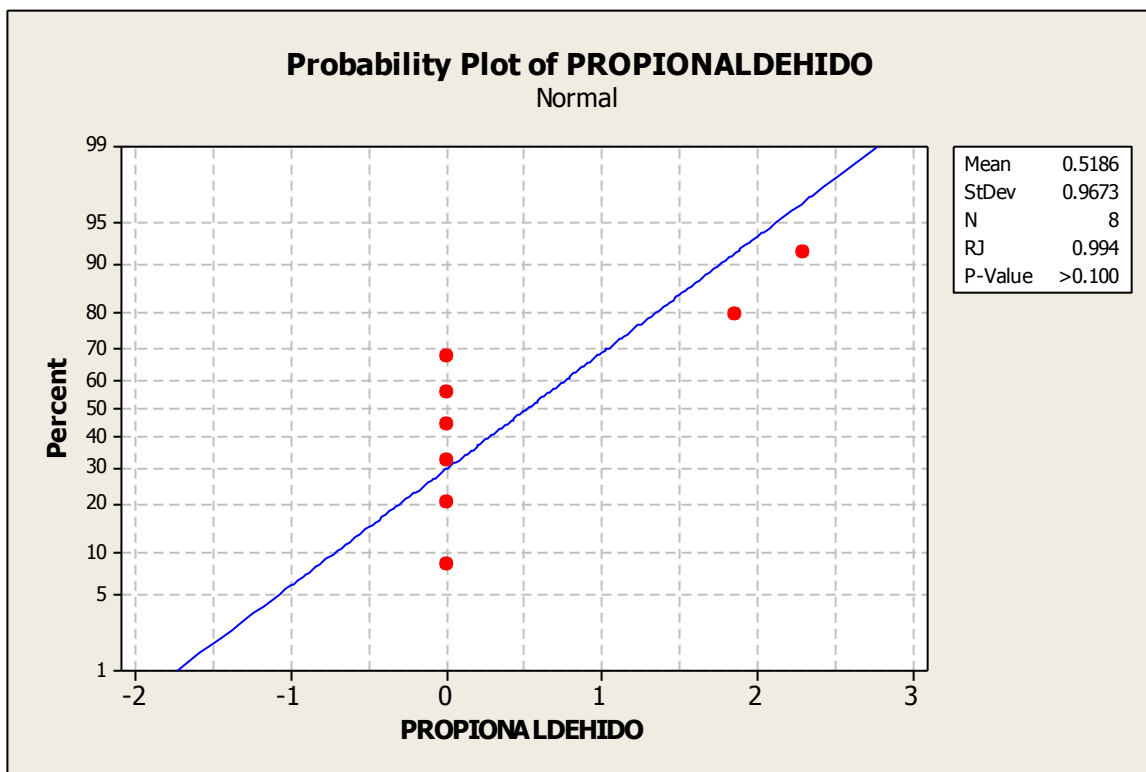


Figura 190

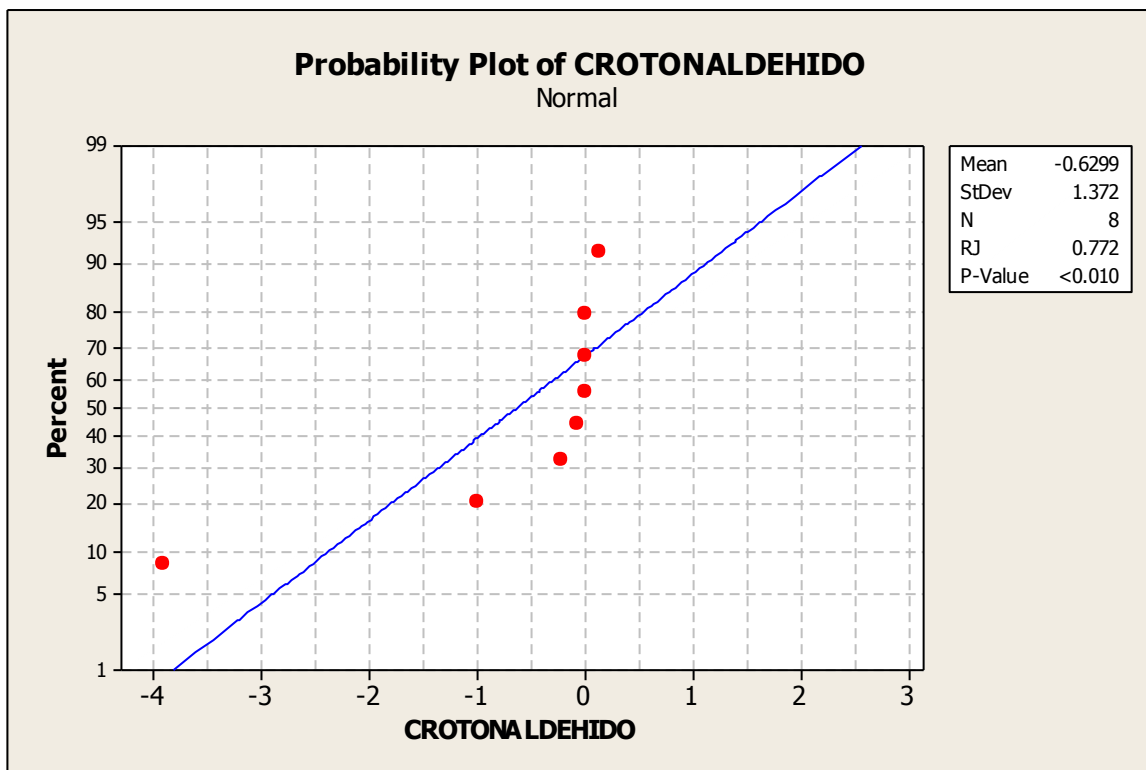


Figura 191

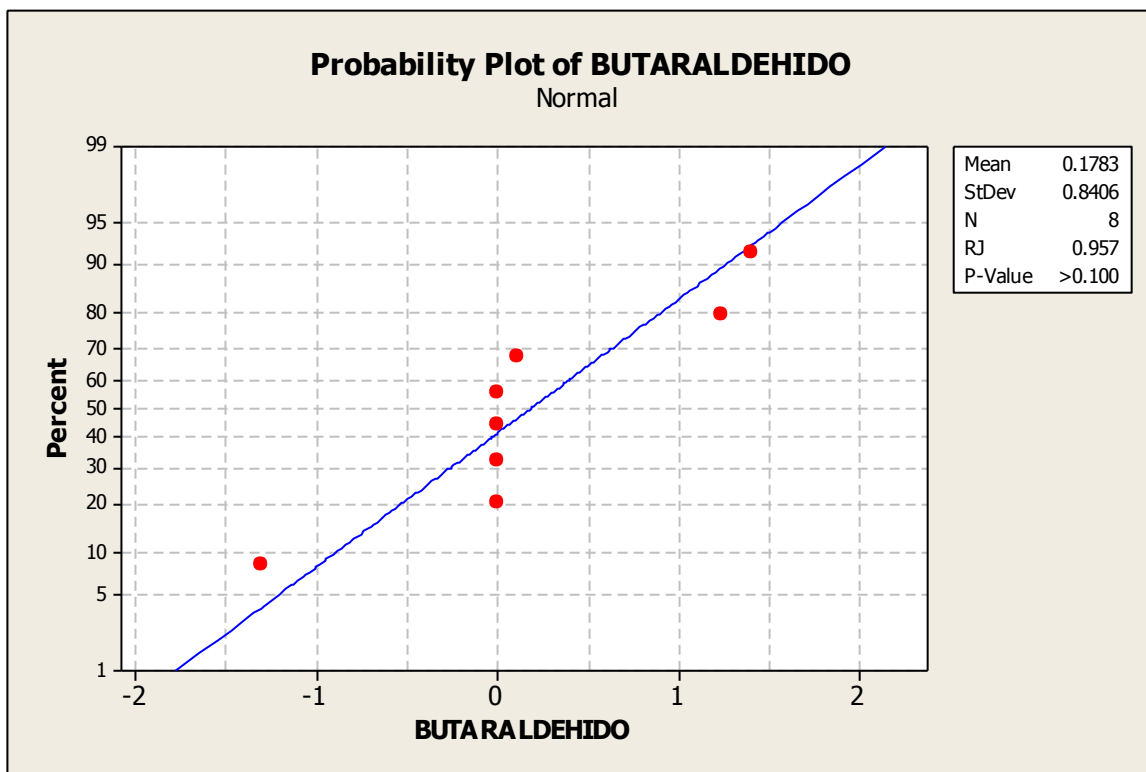


Figura 192

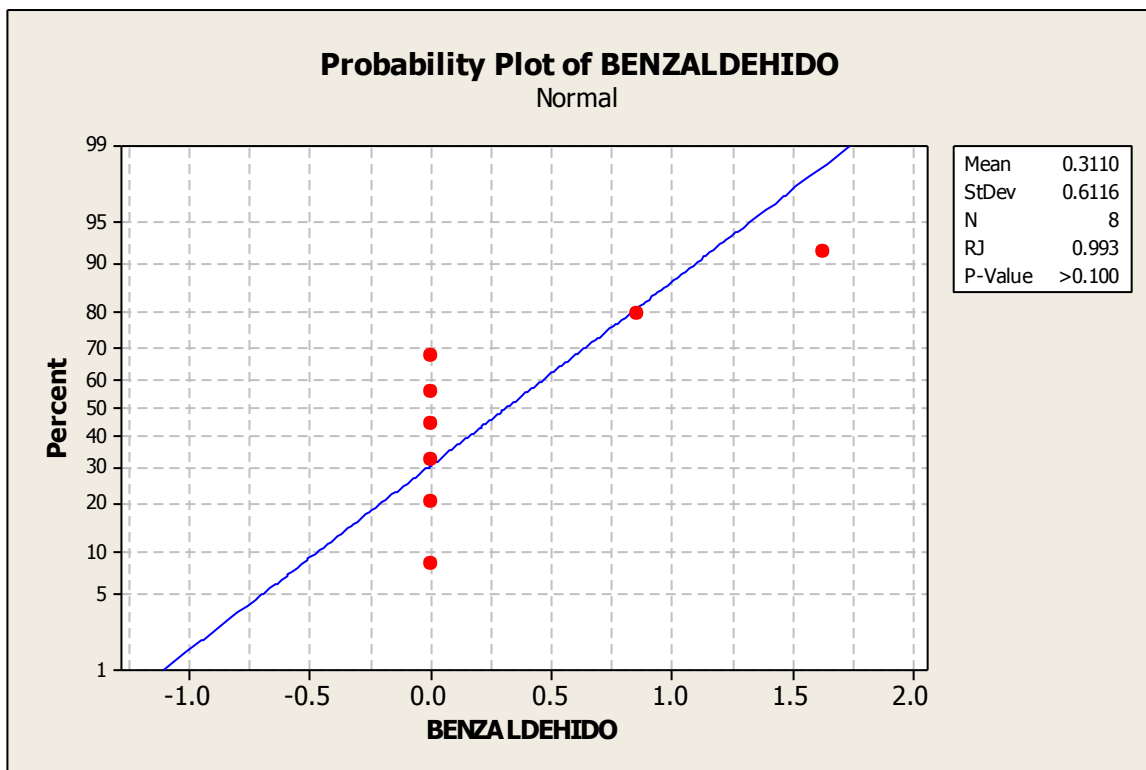


Figura 193

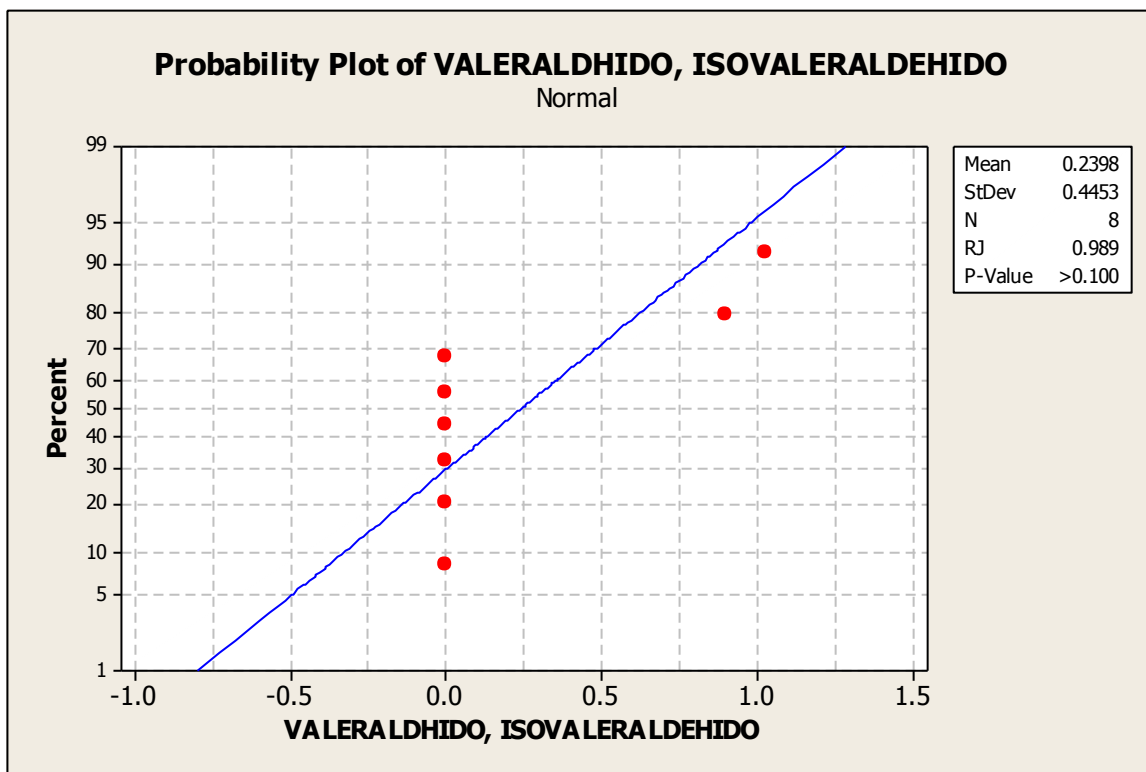


Figura 194

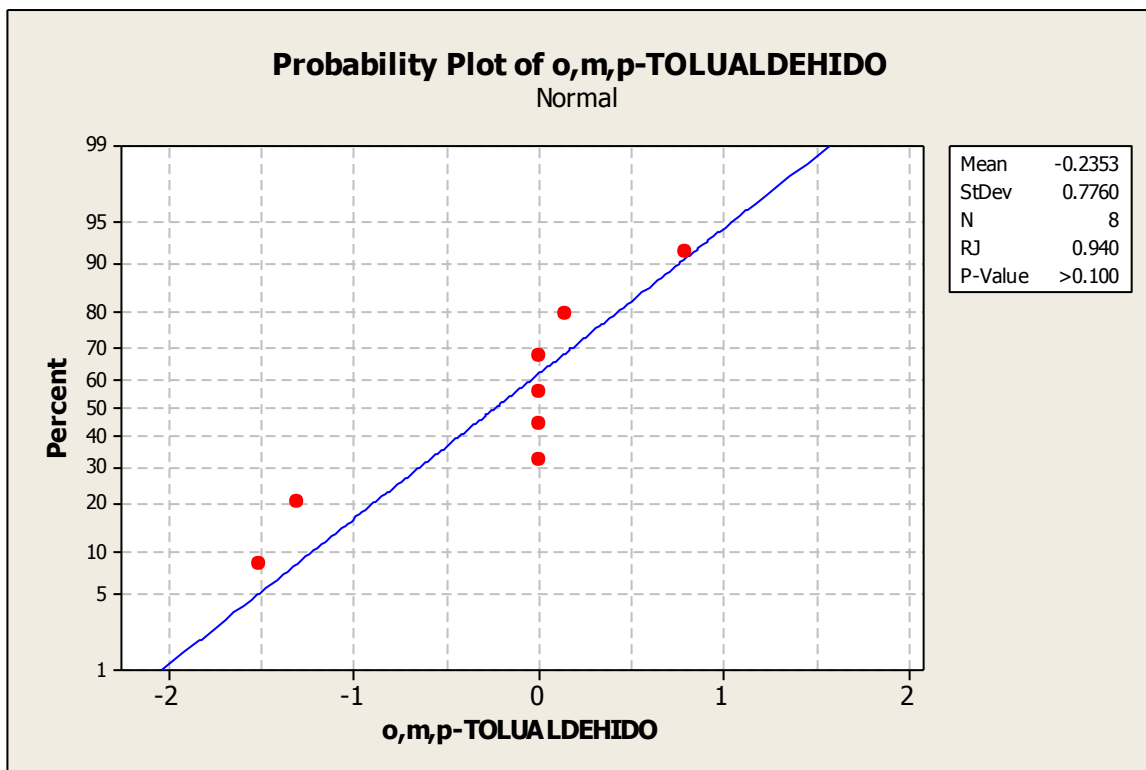


Figura 195

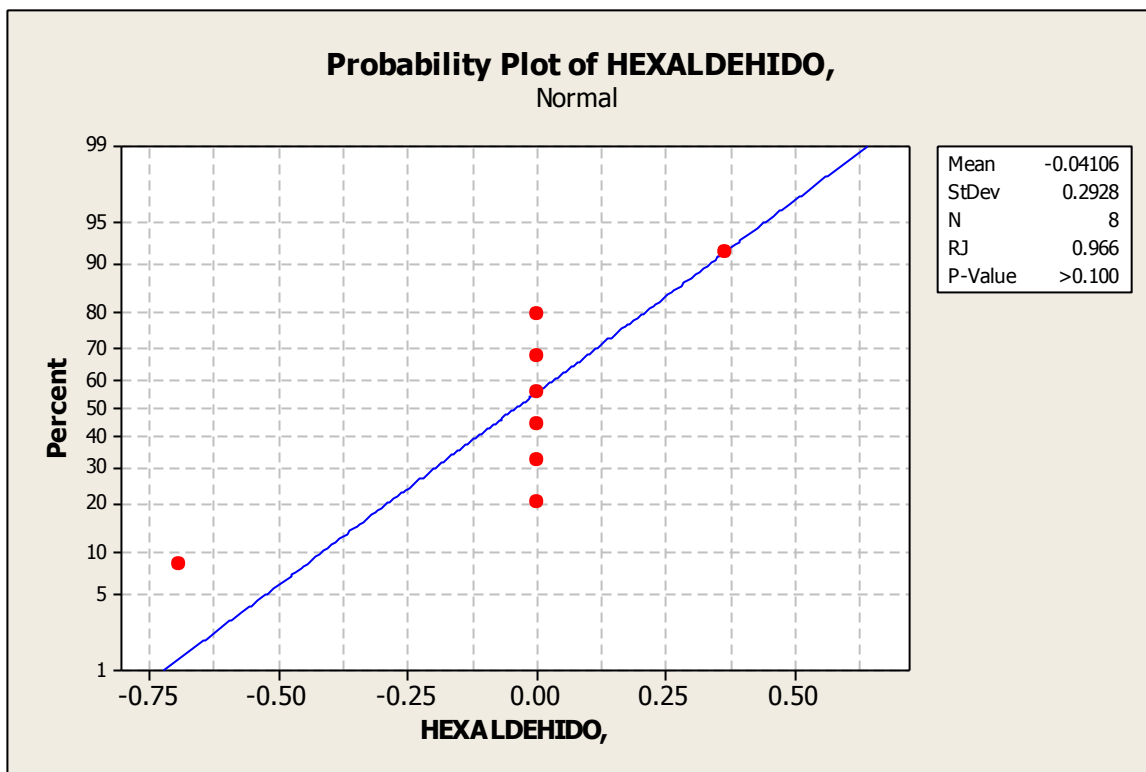


Figura 196

VII.2.4.4 Gráfico de Probabilidad de Ryan-Joiner (R-J) para el S4, normalizando datos

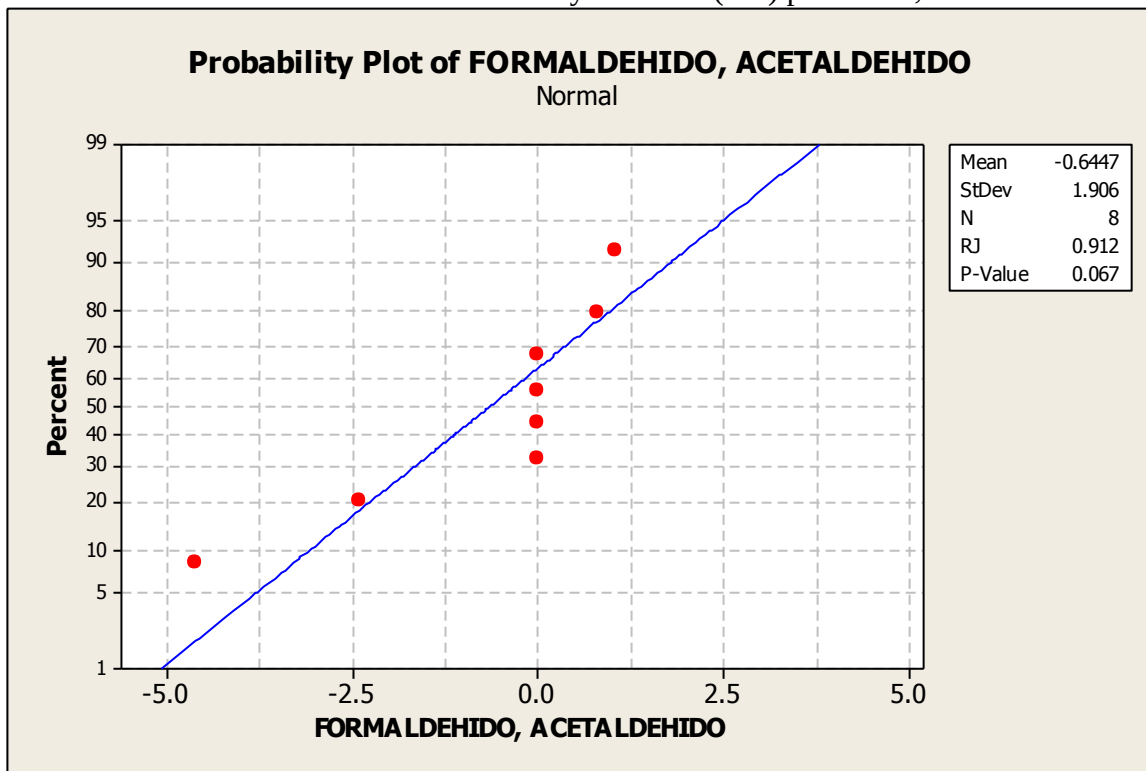


Figura 197

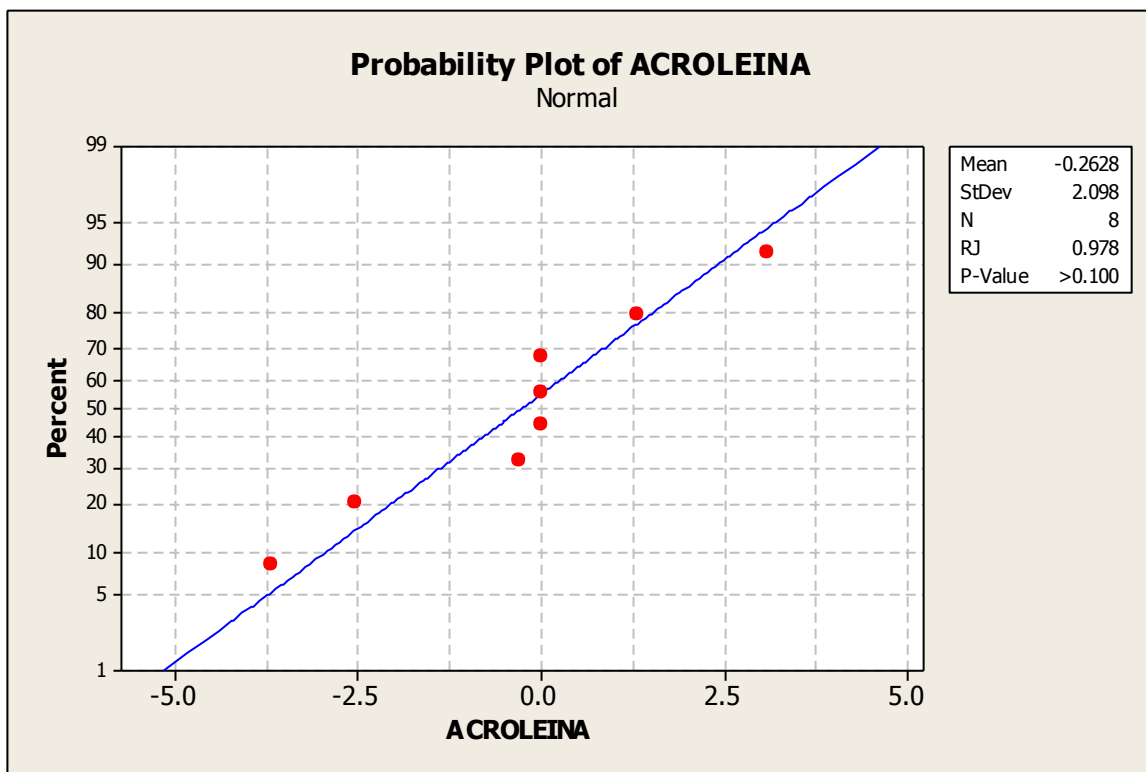


Figura 198

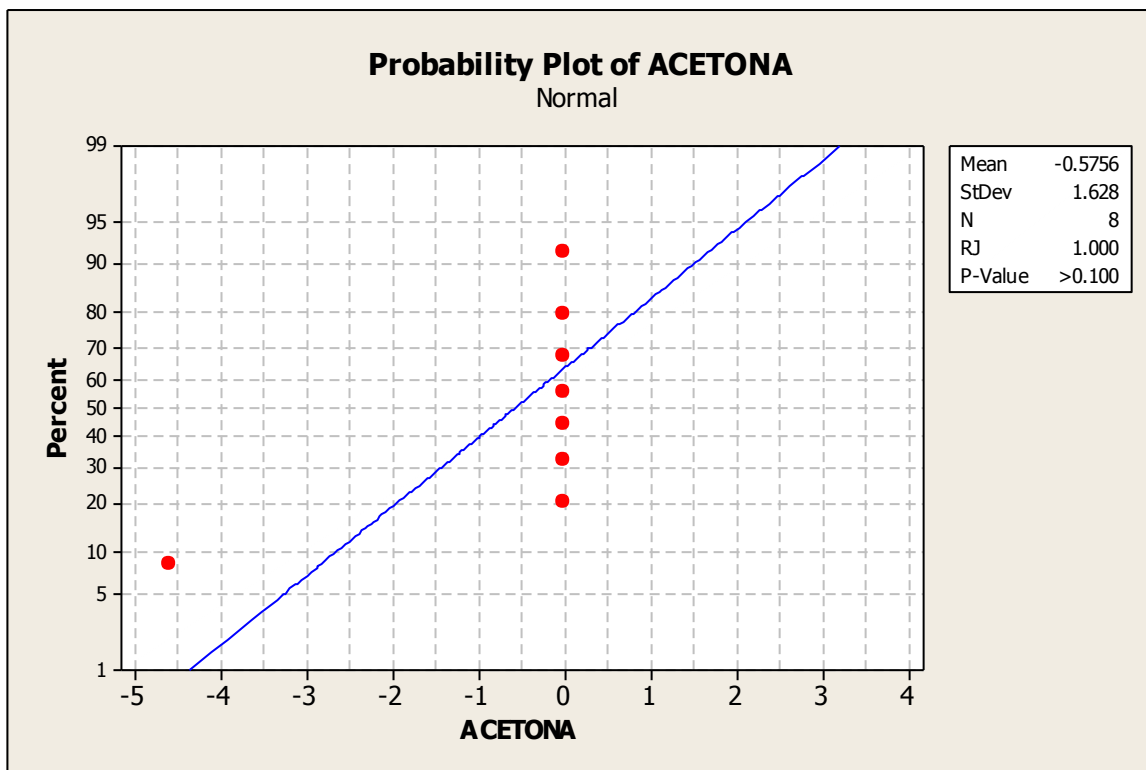


Figura 199

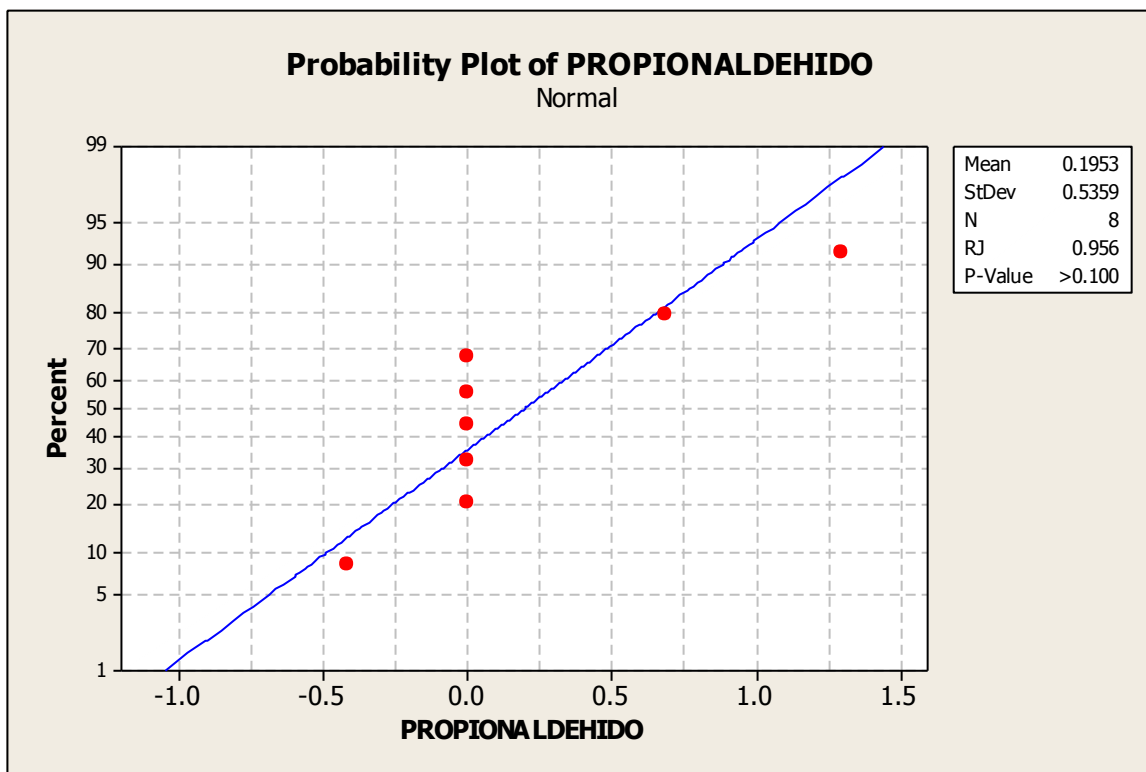


Figura 200

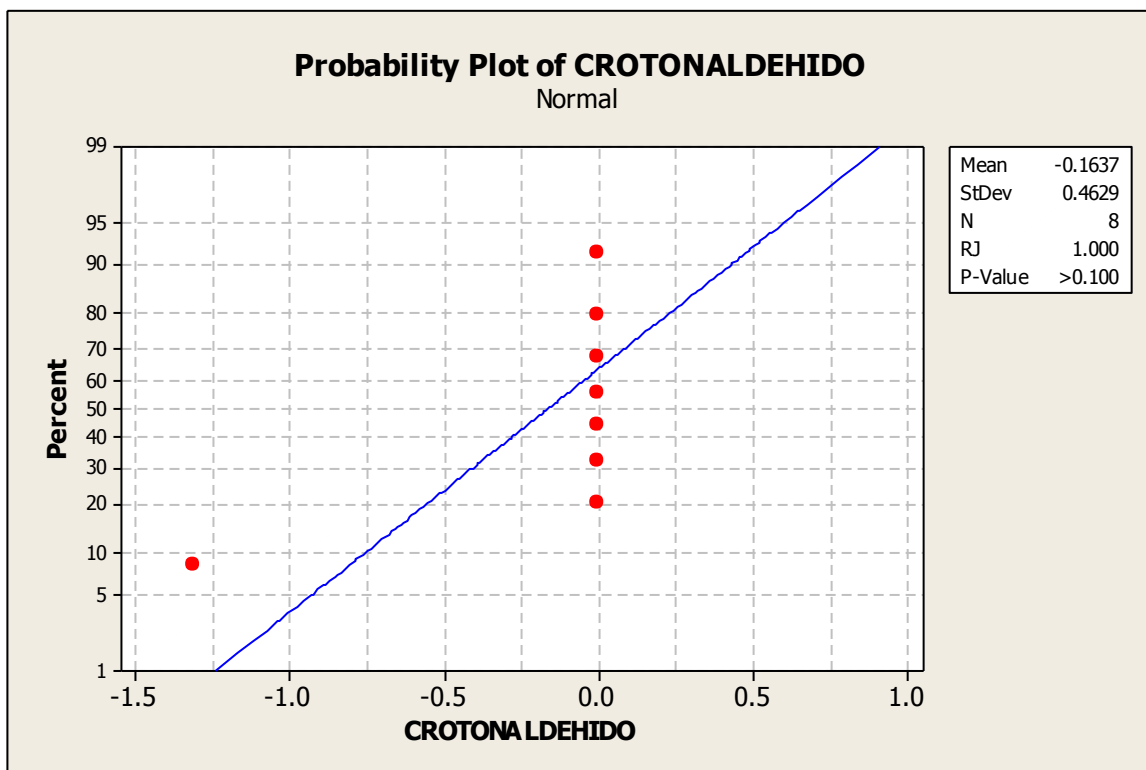


Figura 201

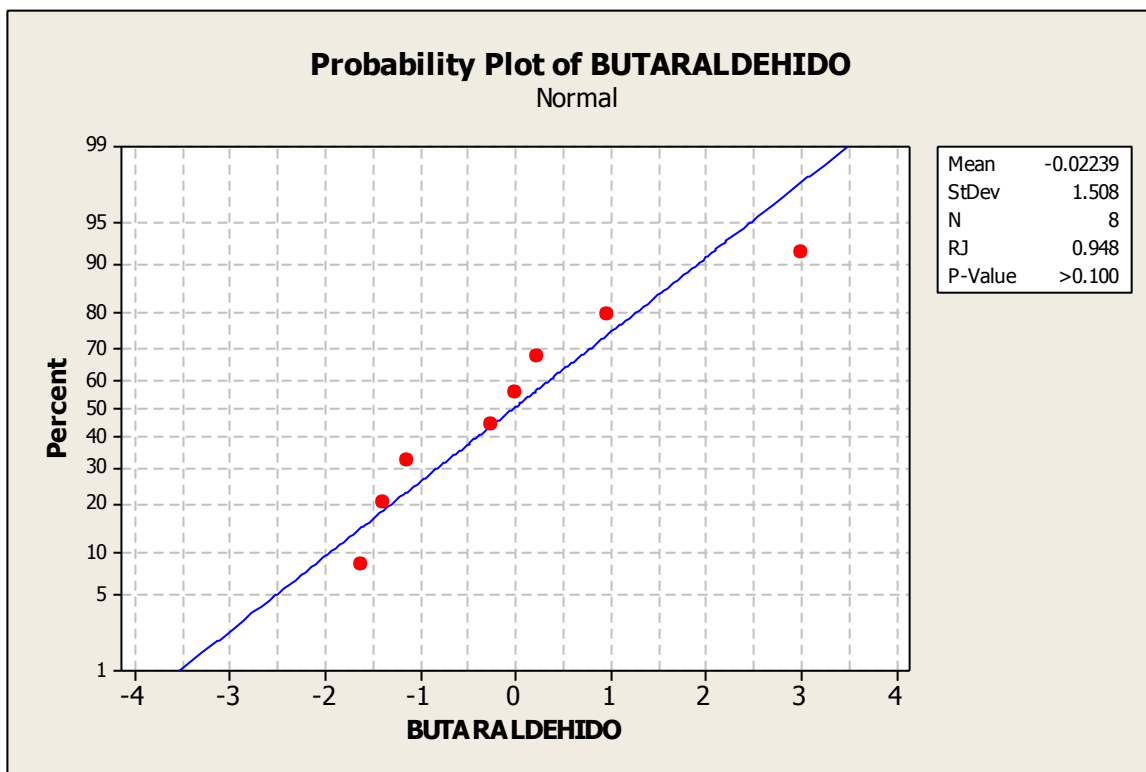


Figura 202

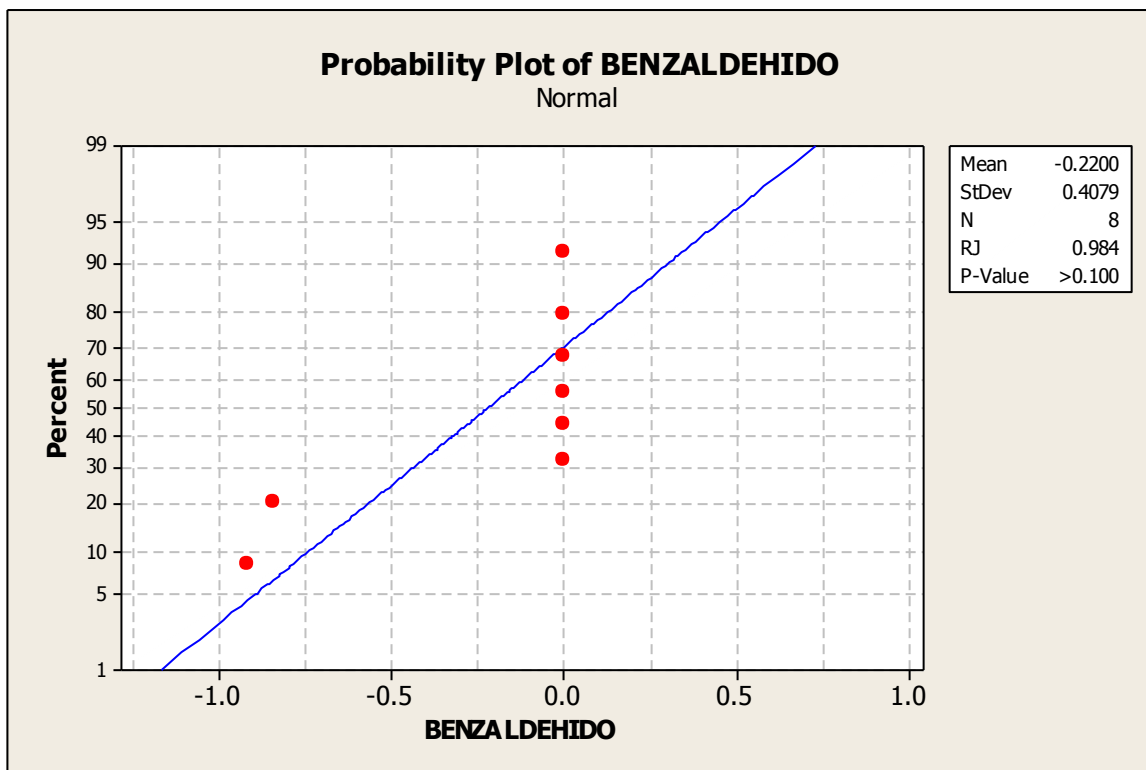


Figura 203

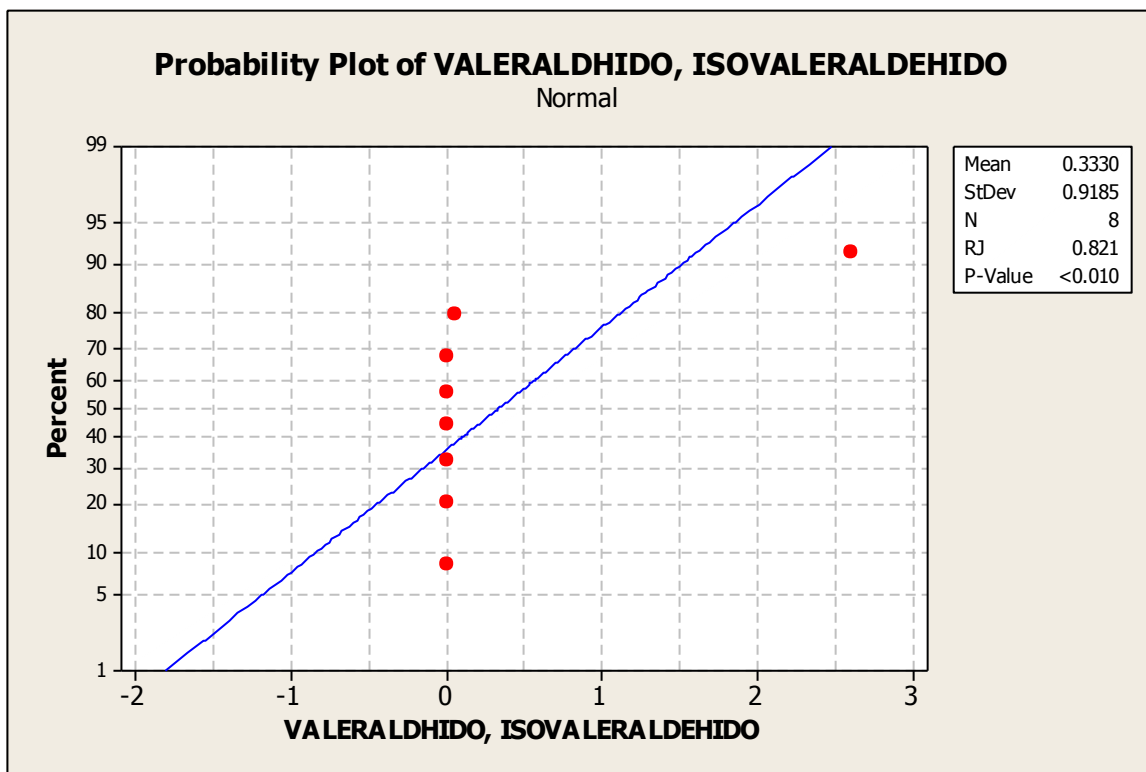


Figura 204

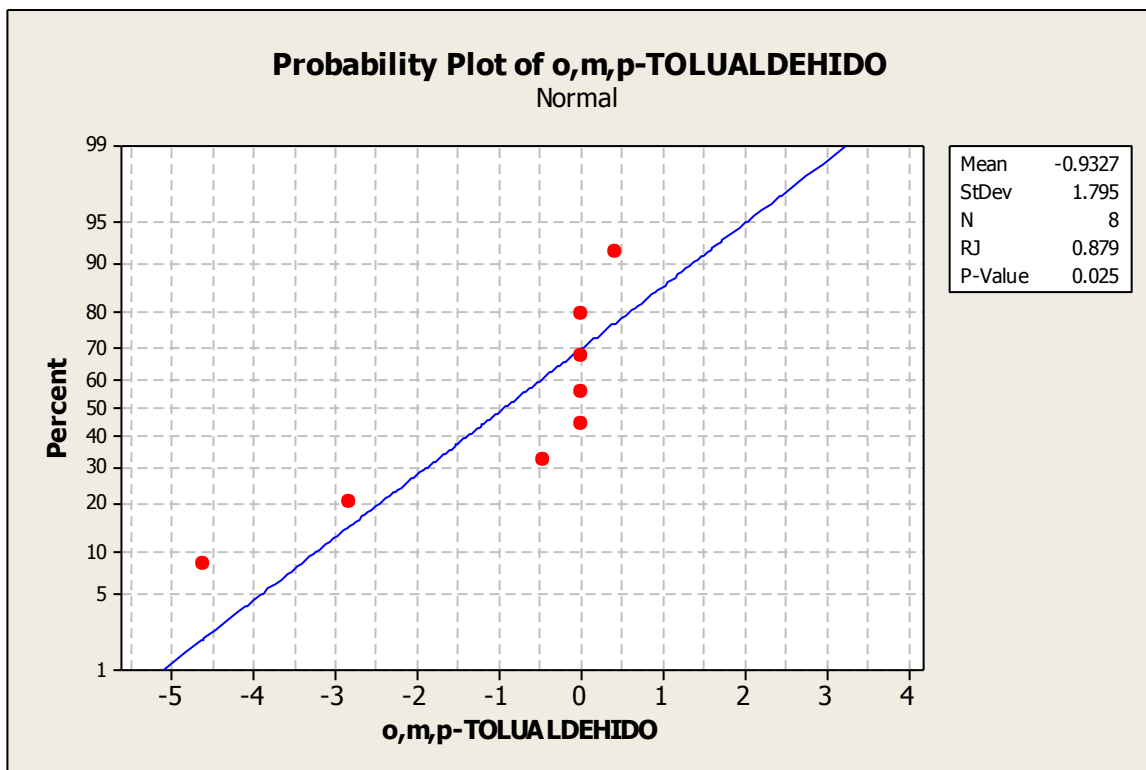


Figura 205

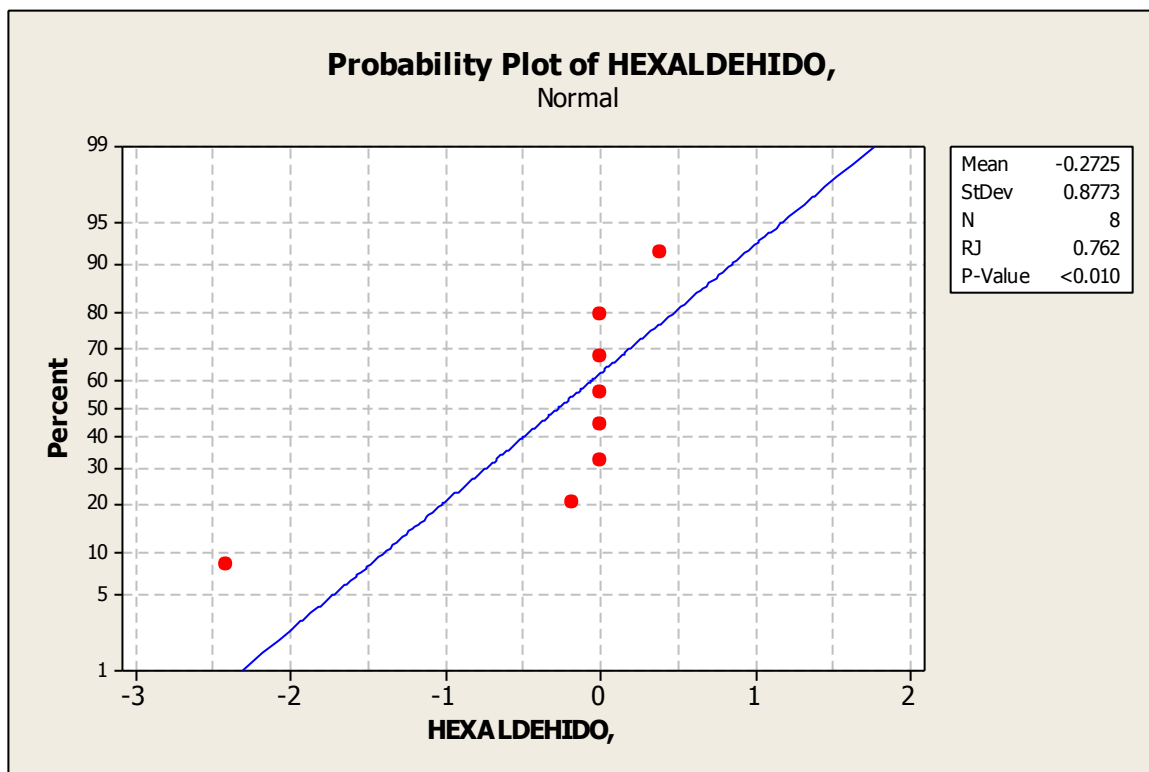


Figura 206