



Contaminantes Orgánicos Atmosféricos y sus Efectos en Salud

Generación de nuevo conocimiento en el área de las Ciencias
Atmosféricas

Agosto 3, 2016 9:11 am

Omar Amador Muñoz, oam@atmosfera.unam.mx

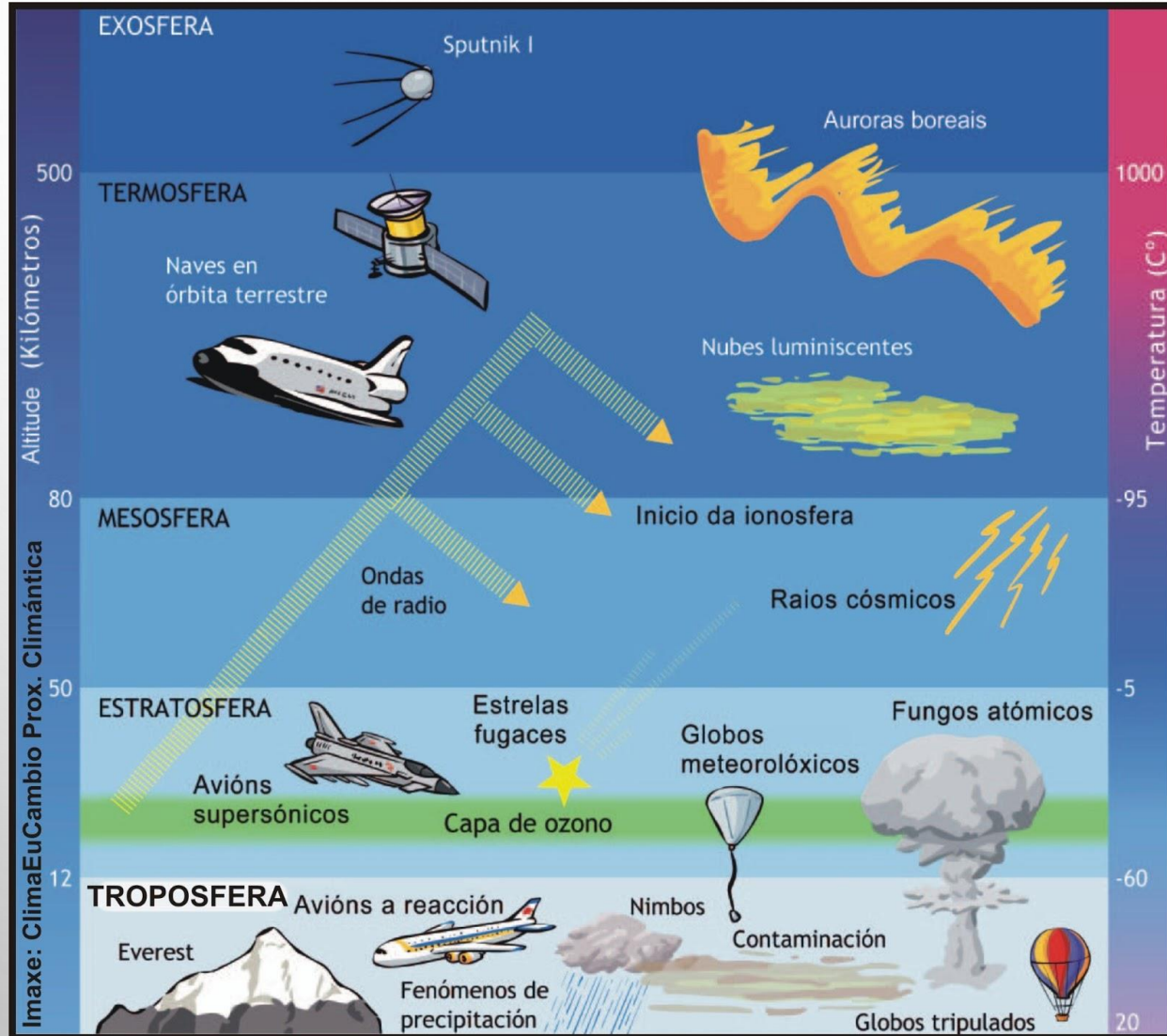
Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Tecnologías Verdes,
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

CONTENIDO

1. Introducción
2. Contaminantes criterio
3. Partículas atmosféricas
4. Muestreo de partículas atmosféricas
5. Composición orgánica de las partículas atmosféricas:
 - 4.1. Tratamiento de muestra: Patentes tecnológicas
 - 4.2. Análisis instrumental: CG y CGxCG
6. Estudios de caso
7. Generación de nuevo conocimiento: Aerosol Atmosférico Orgánico Secundario

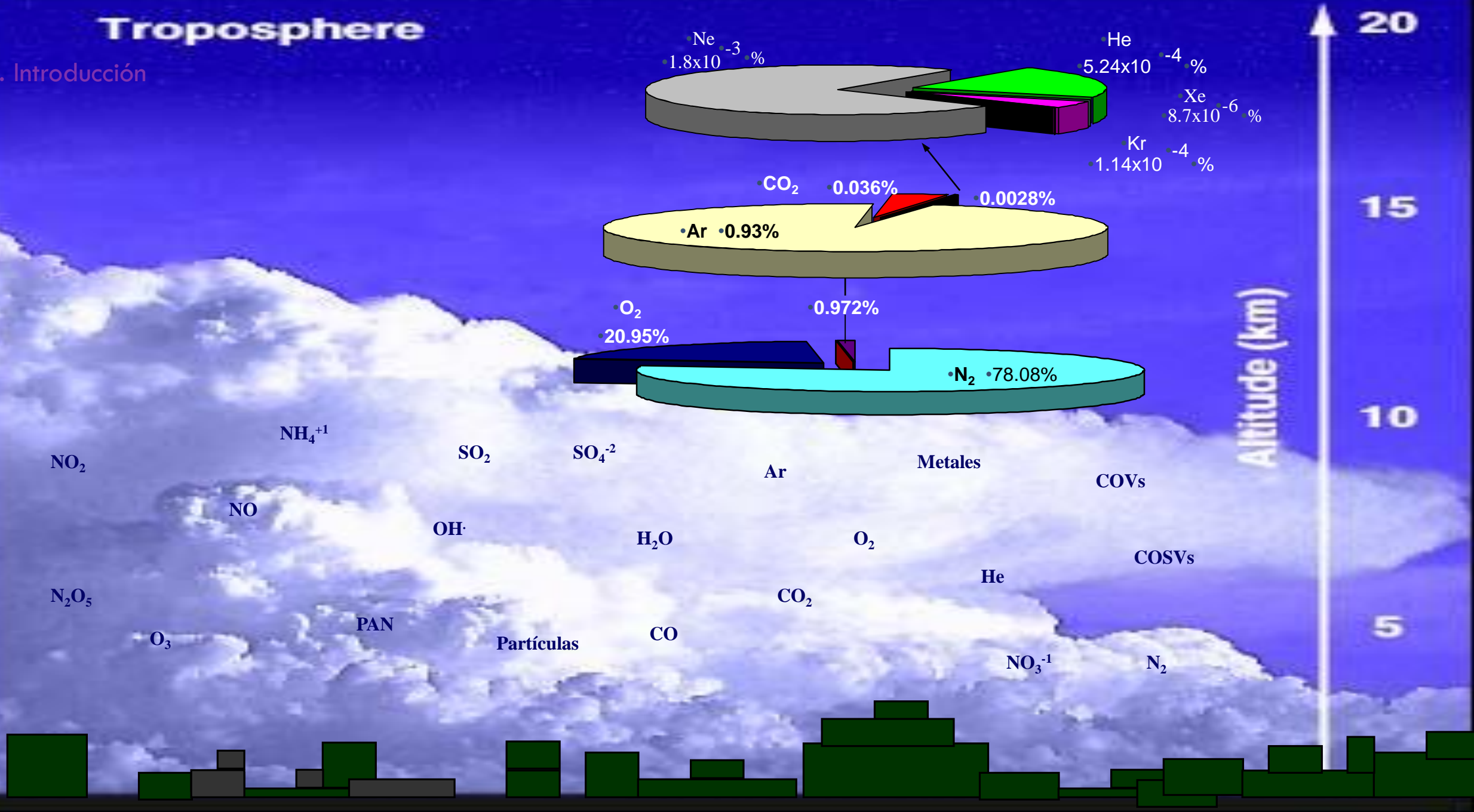
1. Introducción

Capas de la atmósfera



Troposphere

1. Introducción



1. Conceptos de la contaminación atmosférica

Contaminación

Toda condición atmosférica en donde las sustancias presentes en concentraciones superiores a sus niveles normales ambientales producen un efecto medible sobre hombres, animales, vegetales o materiales.

Contaminante

Toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento, altere o modifique su condición o composición.

TIPOS DE CONTAMINANTES

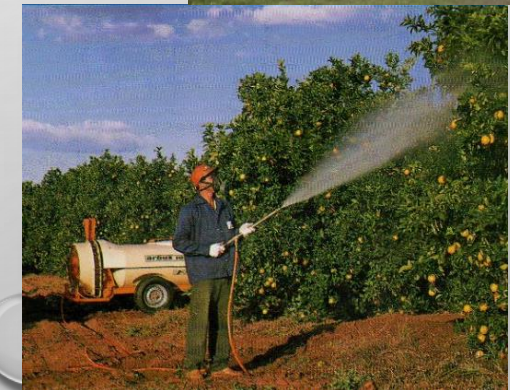
- **Primarios: Se emiten a la atmósfera**

- Vehículos
- Industria
- Quema de biomasa
- Erupciones Volcánicas
- Actividades agrícolas
- Emisiones biogénicas



- **Secundarios: Se forman en la atmósfera**

- Procesos fotoquímicos: Ozono
- Procesos de oxidación: Sulfatos, Aerosol Orgánico Secundario



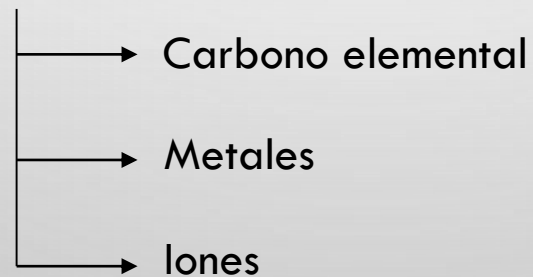
Aerosol atmosférico

Fase gaseosa

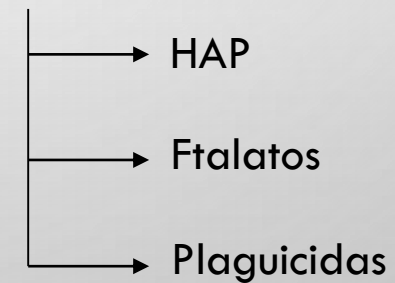
- Compuestos orgánicos volátiles
- NO_2
- O_3
- SO_2
- CO

Fase particulada

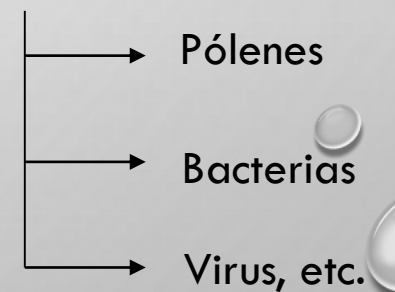
Inorgánica



Orgánica



Material biológico



2. Contaminantes Criterio

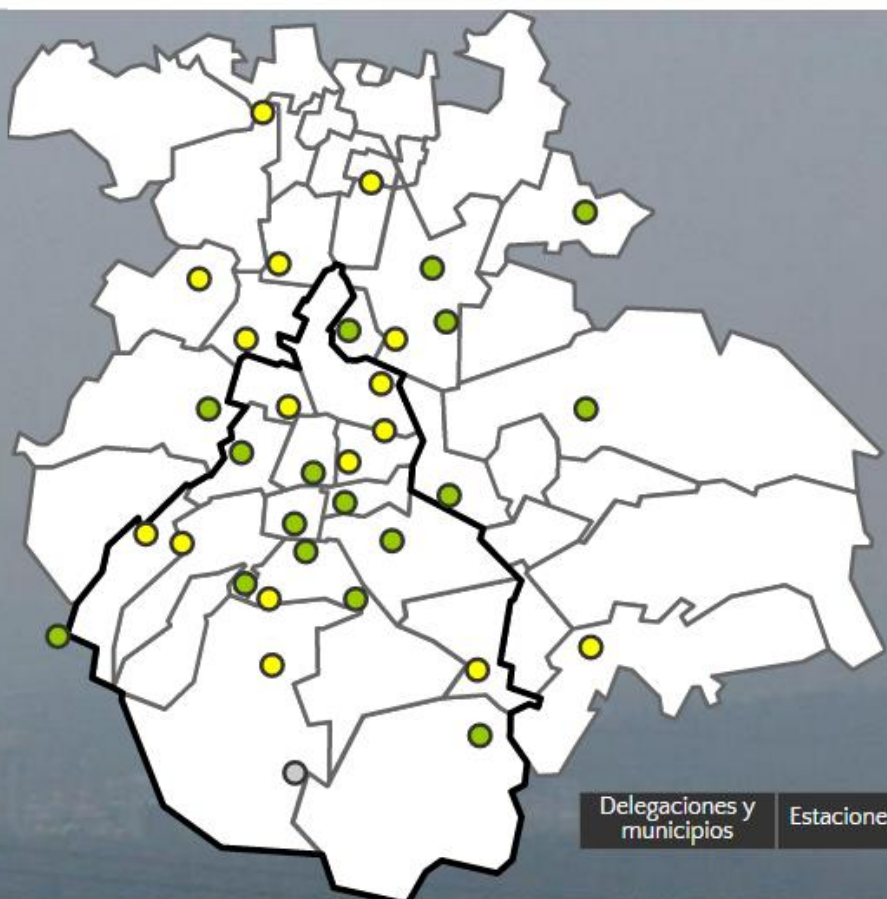
Contaminante	NOM	Publicación	Descripción
Dióxido de azufre (SO ₂)	NOM-022-SSA1-2010	8 de septiembre de 2010	0.110 ppm, máximo promedio de 24 horas 0.200 ppm, segundo máximo anual como promedio móvil de 8 horas 0.025 ppm, promedio anual
Monóxido de carbono (CO)	NOM-021-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	11.0 ppm, máximo anual como promedio móvil de 8 horas
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	NOM-023-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	0.210 ppm, promedio horario
Ozono (O ₃)	NOM-020-SSA1-2014	19 de agosto de 2014	0.095 ppm, promedio horario 0.070 ppm, máximo anual del promedio móvil de 8 horas
Partículas suspendidas totales (PST)			Derogado
Partículas menores a 10 micrómetros (PM ₁₀)	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	75 µg/m ³ , promedio 24 horas 40 µg/m ³ , promedio anual
Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM _{2.5})	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	45 µg/m ³ , promedio 24 horas 12 µg/m ³ , promedio anual
Plomo (Pb)	NOM-026-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	1.5 µg/m ³ , en un periodo de tres meses como promedio aritmético

2. Contaminantes criterio

INDICE METROPOLITANO DE LA CALIDAD DEL AIRE (IMECA)

IMECA	CONDICION	EFFECTOS EN SALUD
0-50	Buena	Ninguno
51-100	Regular	Molestias en ojos, nariz y garganta en personas sensibles
101-150	Mala	Evitar actividades al aire libre. Posibles problemas respiratorios
151-200	Muy mala	Se agudizan los síntomas anteriores en personas sensibles y quienes fuman o padecen enfermedades crónicas
>201	Extremadamente mala	Serios problemas a la salud

2. Contaminantes criterio



● BUENA
 ● REGULAR
 ● MALA
 ● MUY MALA
 ● EXTREMADAMENTE MALA
 ● MANTENIMIENTO

Ciudad de México, martes 02 de agosto de 2016

14 horas

21 °C

Calidad del aire: ● REGULAR

Contaminante: O₃

Índice: 84

Estación: GAM- Gustavo A. Madero

Recomendaciones aire:



Recomendación UV:

INDICE UV 11+

NECESITA PROTECCIÓN EXTRA

Hoy no circular: 7 y 8 *

Próx. sábado: H1 Impar H2 Todos

Este mes verifican:

Gases

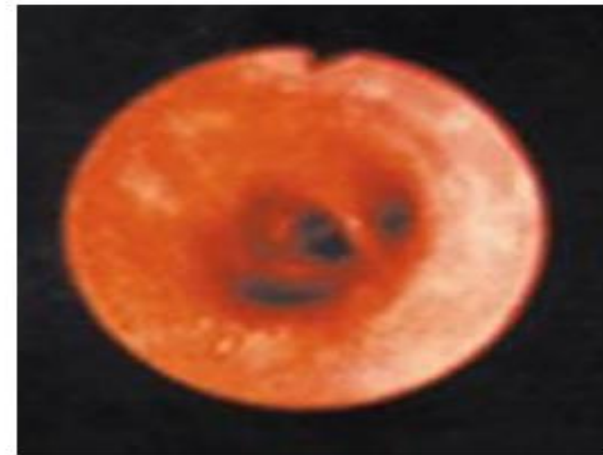


- Irritante
- Reduce la función pulmonar
- Inflama las células
- Agrava enfermedades pulmonares

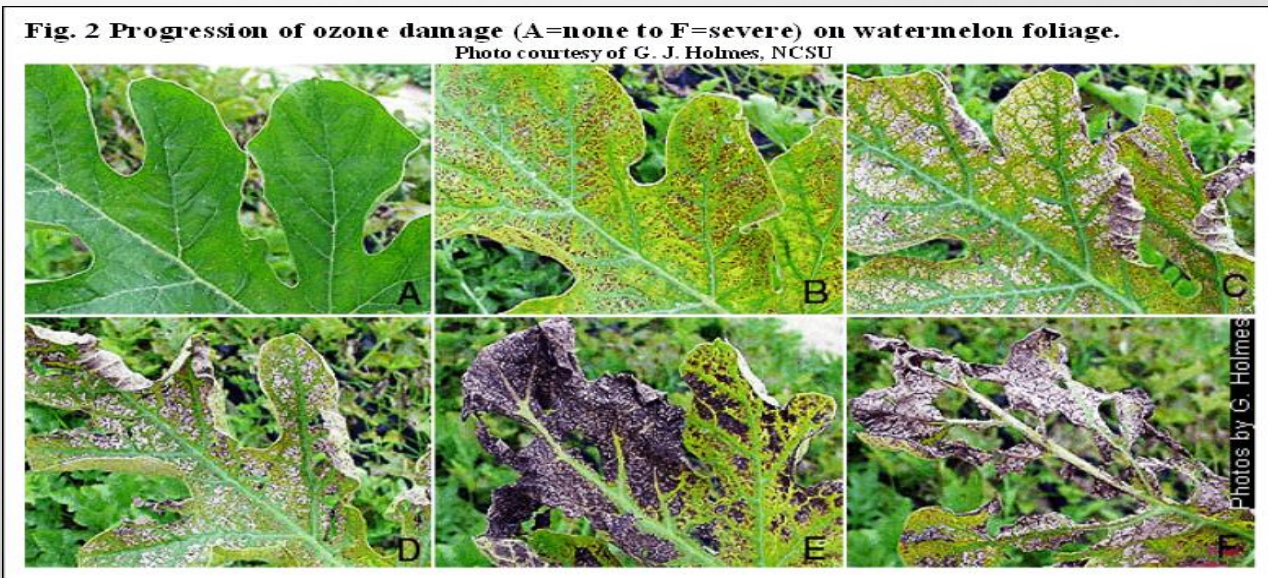
Vía aérea sana



Vía aérea inflamada



<http://www.cleanairtrust.org/ozone.html>



2. Contaminantes criterio

<http://mdvegetables.umd.edu/images/Air%20Pollution%20and%20Vegetables.pdf>

Gases



- Síntomas de confusión (Kampa y Castanas 2008).
- Dolores de cabeza, náuseas y mareos hasta etapa de coma y muerte (COHb).



- Irritación de nariz y garganta, bronco-constricción y disnea. Disminuye las defensas contra infecciones respiratorias (Kampa y Castanas 2008).

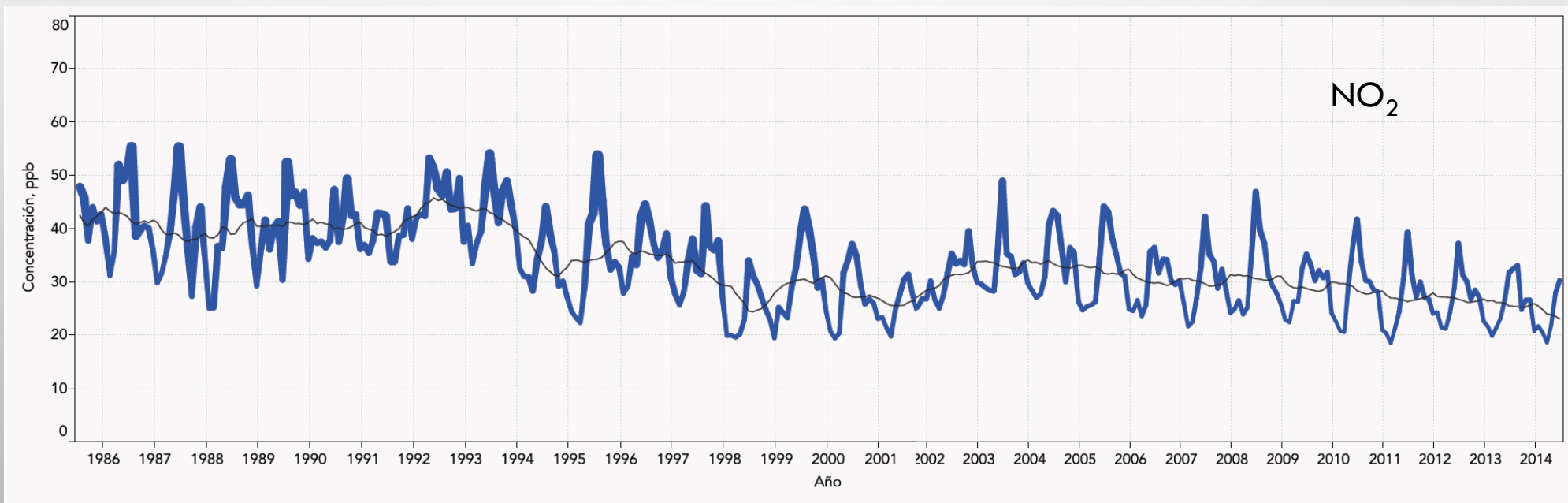
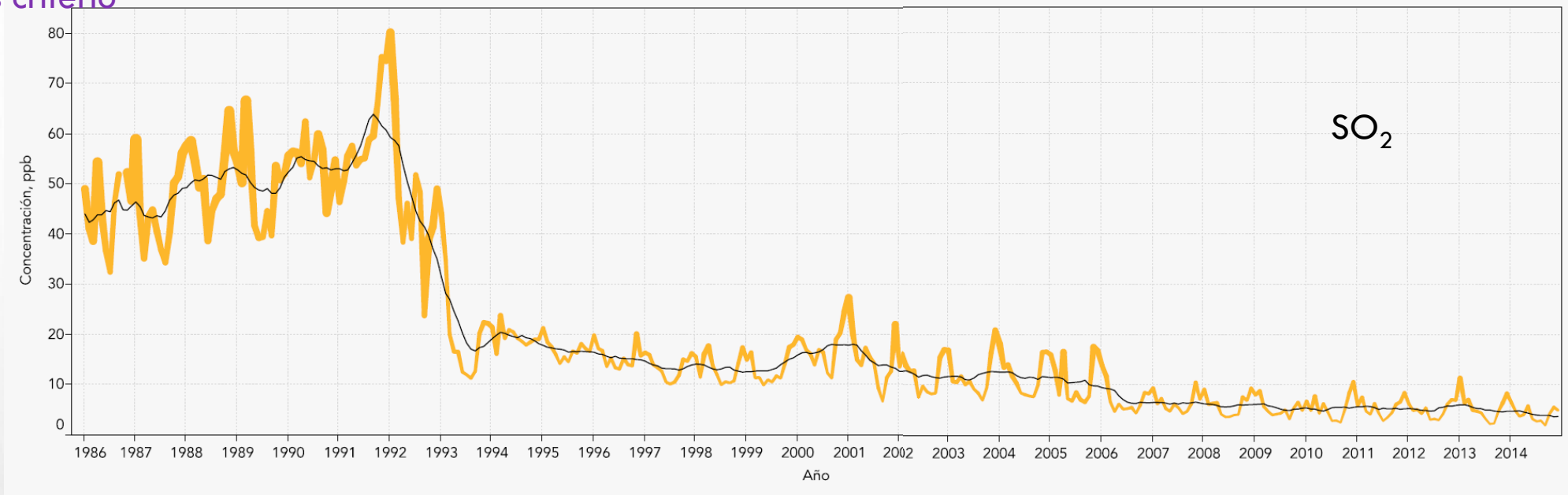


- Tos, irritación de nariz y garganta, seguidos de bronco-constricción y disnea (Kampa y Castanas 2008).

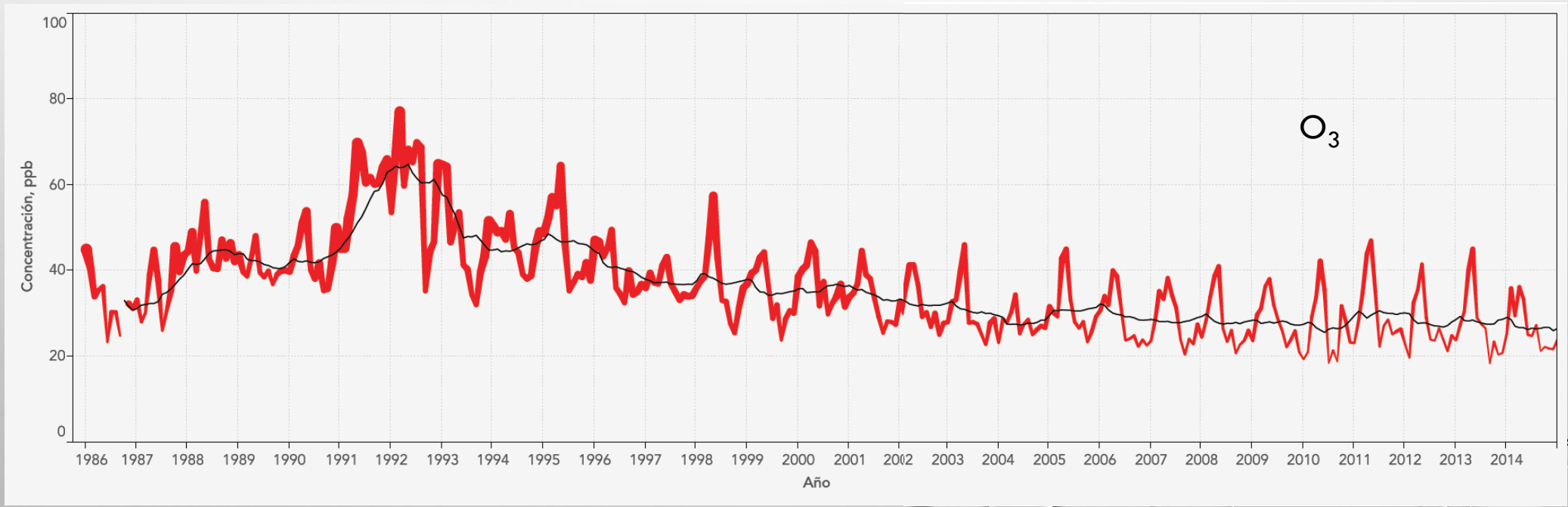
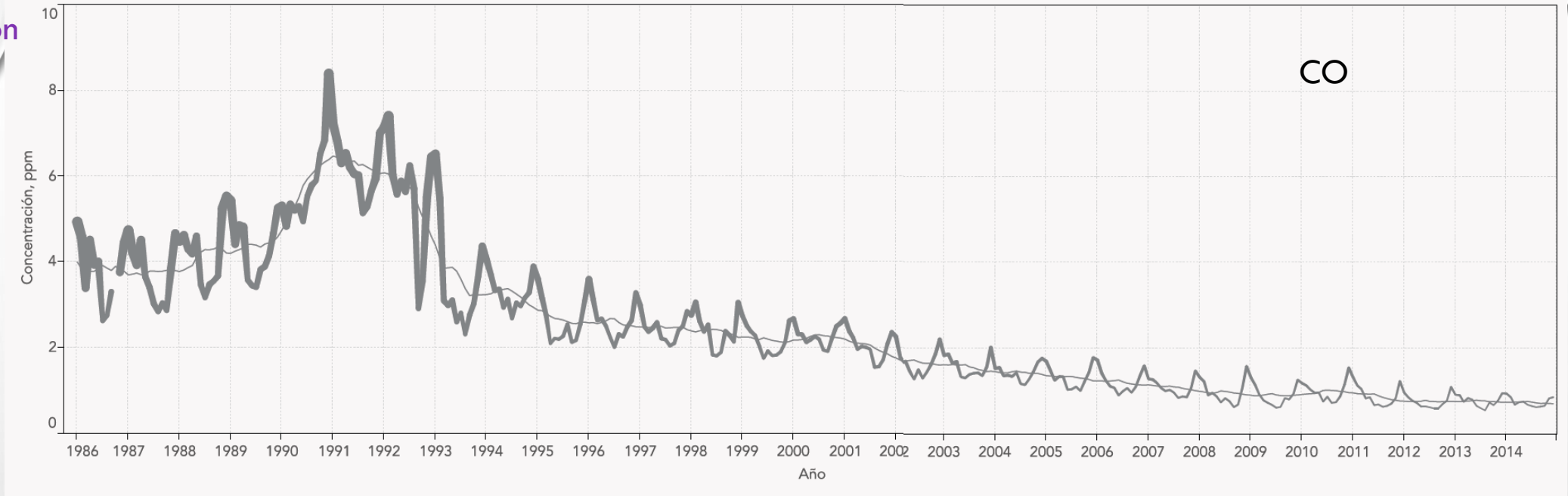
- Lluvia ácida

2. Contaminantes criterio

Tendencia histórica, AMCM



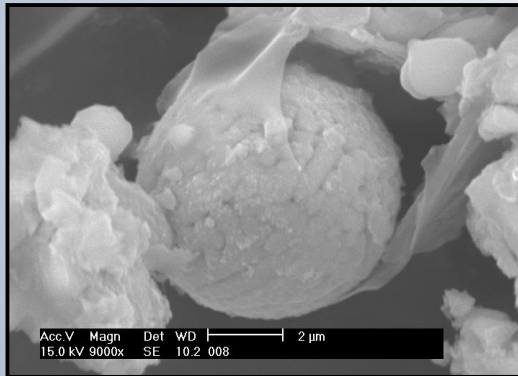
Tendencia histórica, AMCM



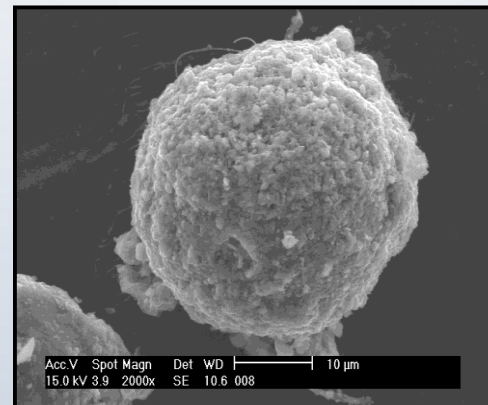
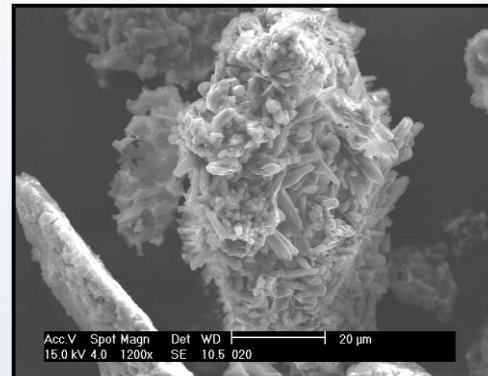
2. Partículas atmosféricas

3. Partículas atmosféricas

Oxidos de Hierro (Ferritas)

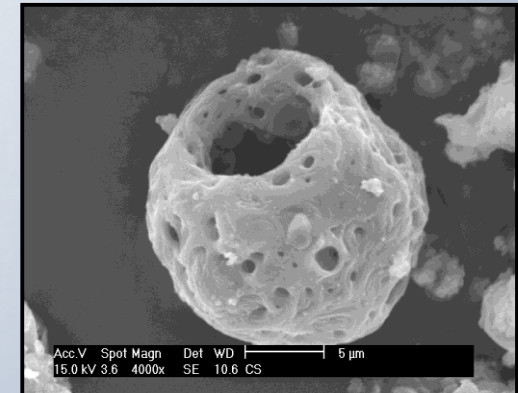
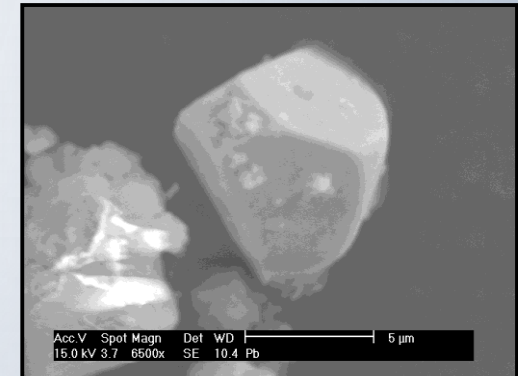


Sulfato de calcio



Fosfatos de Calcio

Oxido de plomo



Carbono-azufre

Cortesía Dr. Antonio Aragón, UASLP

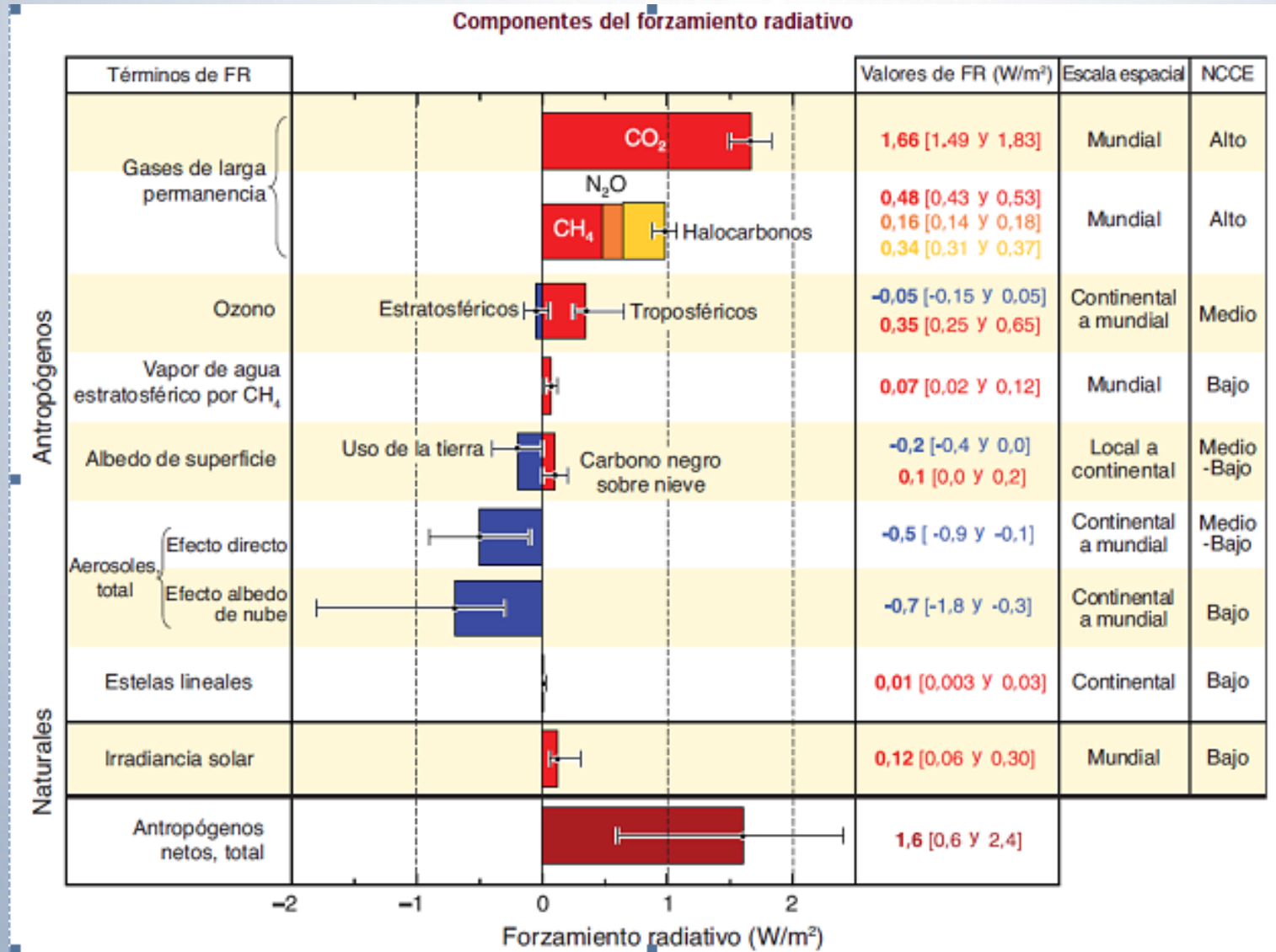
Marzo 2016, Día con viento (Baja presión)



Marzo 2016, Día sin viento (Alta presión)

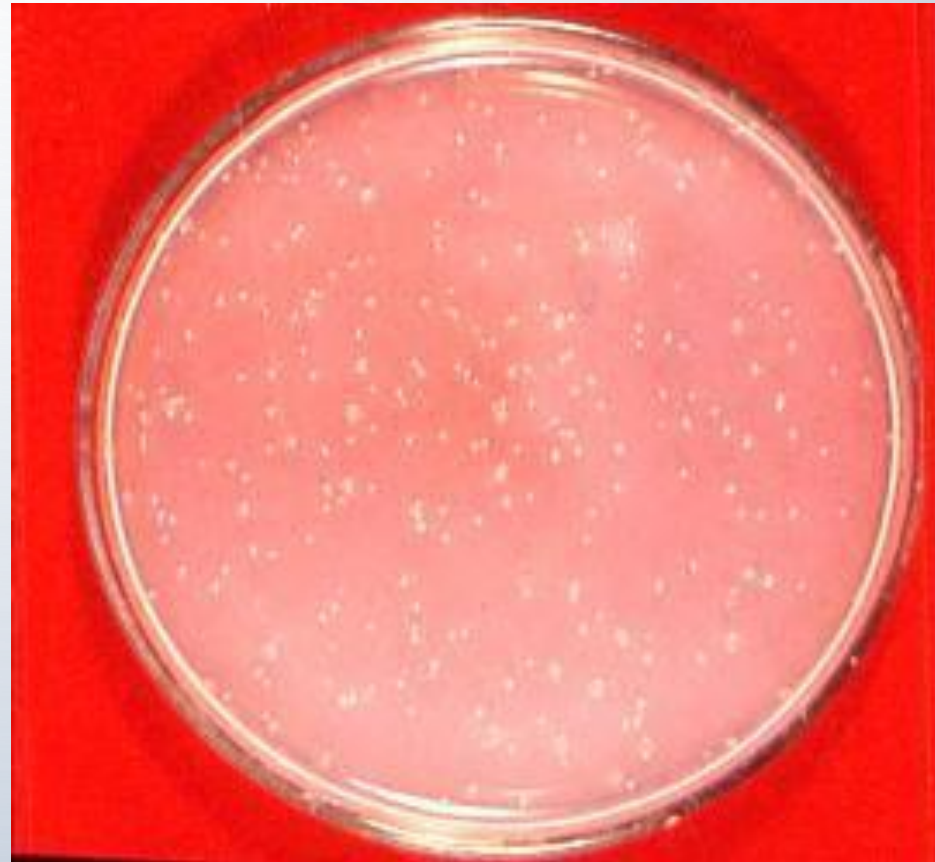
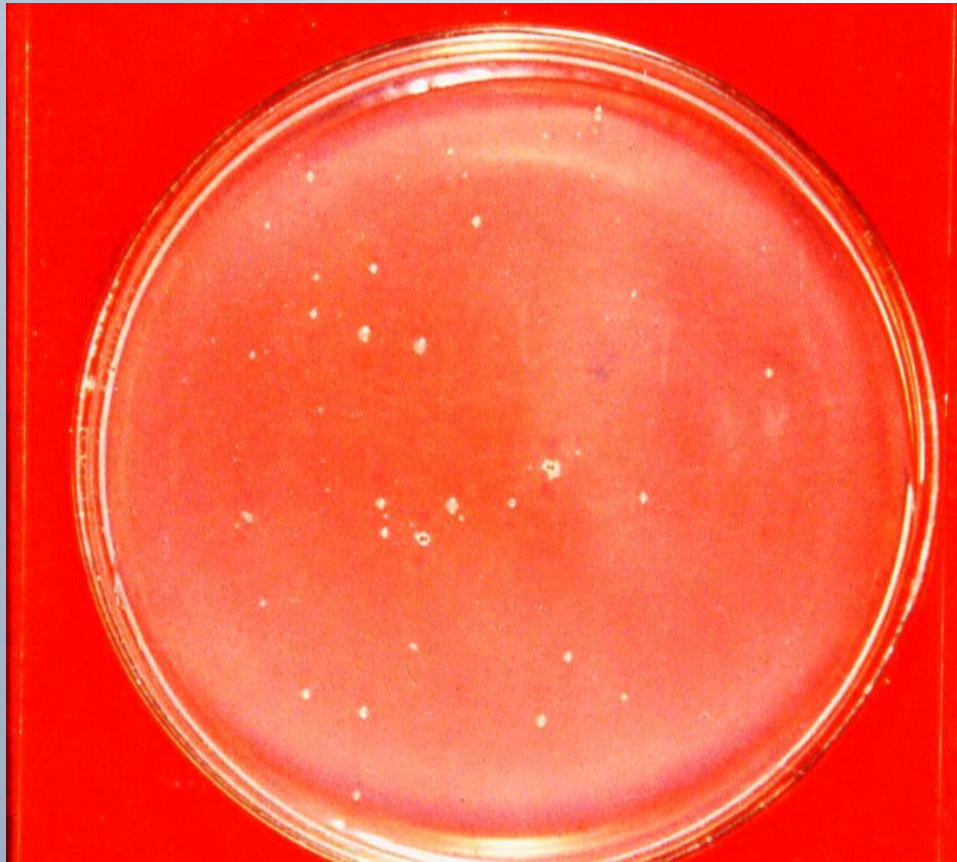


Forzamiento radiativo: Enfriamiento y calentamiento



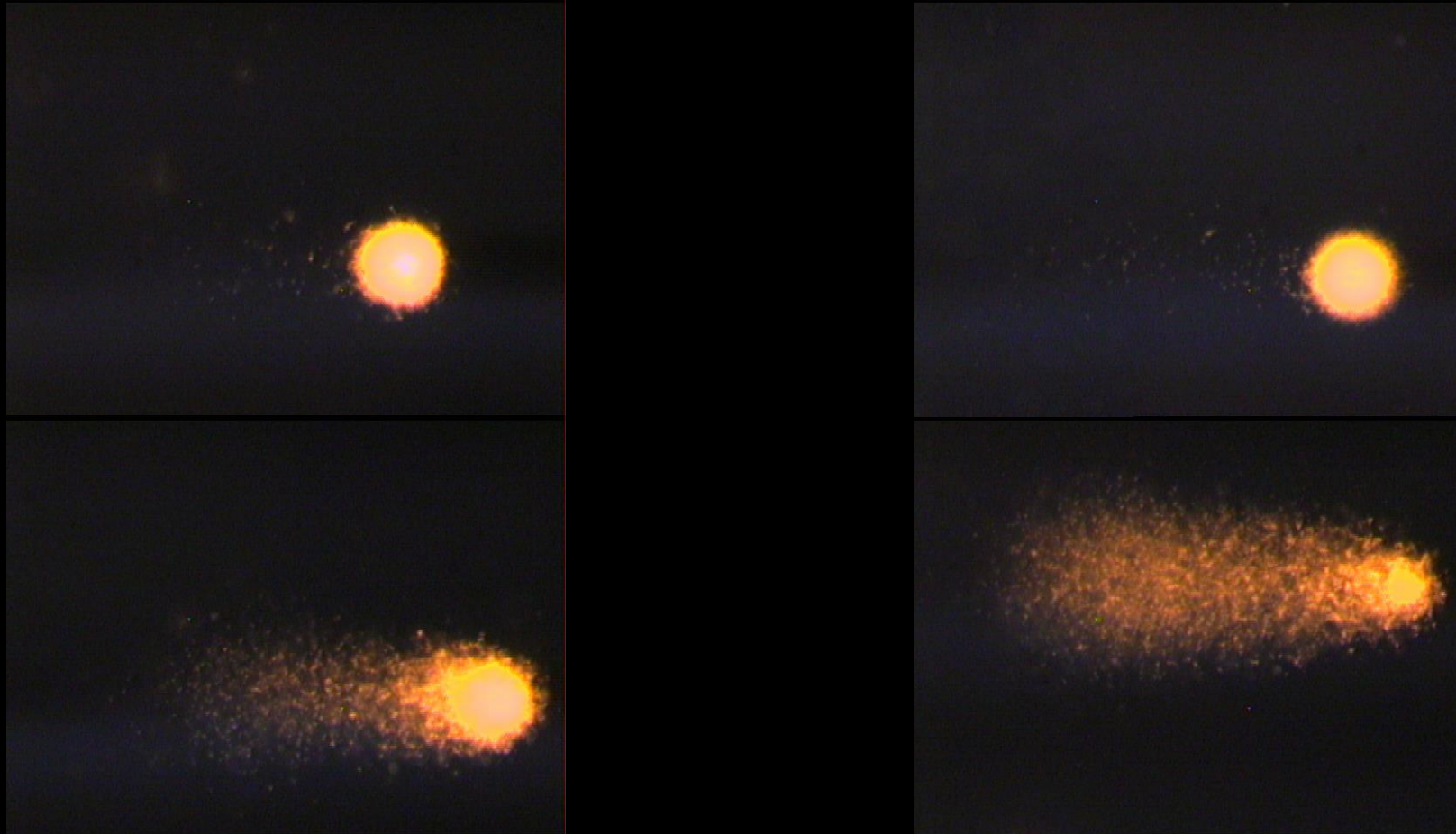
2.2 Efectos en organismos

Salmonella typhimurium, Prueba de Ames

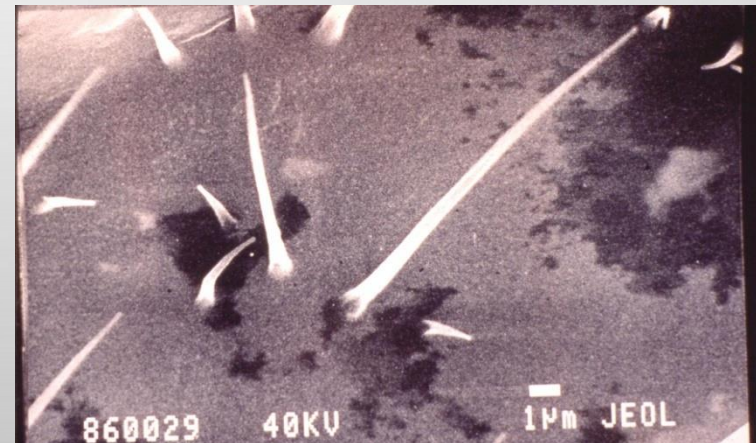
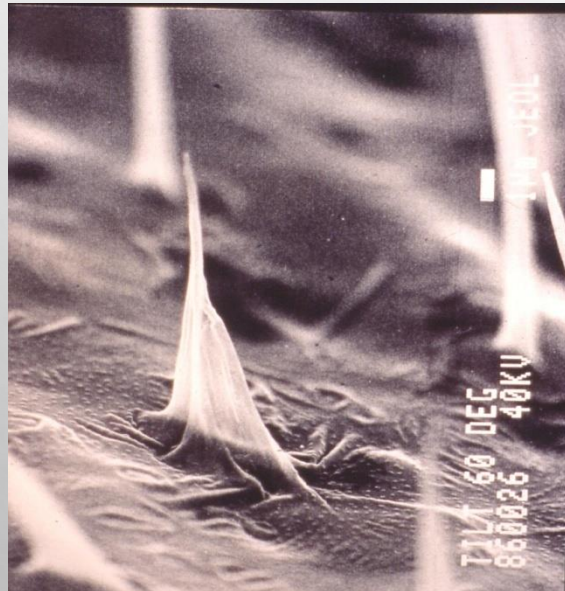
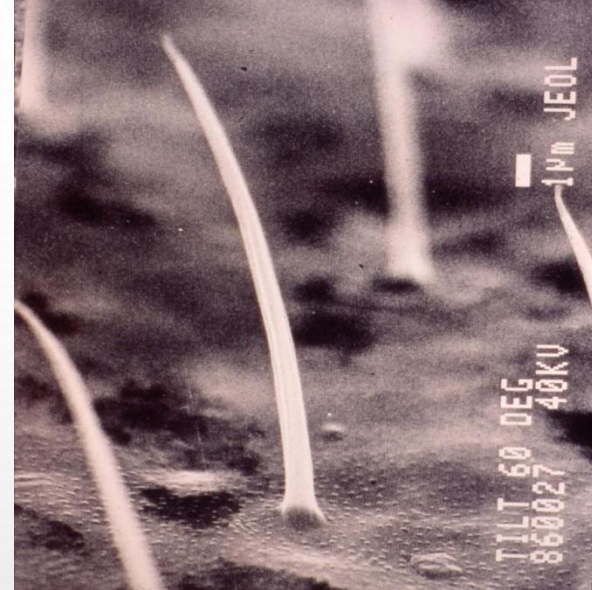


2.2 EFECTOS EN ORGANISMOS

Ensayo cometa con linfocitos humanos

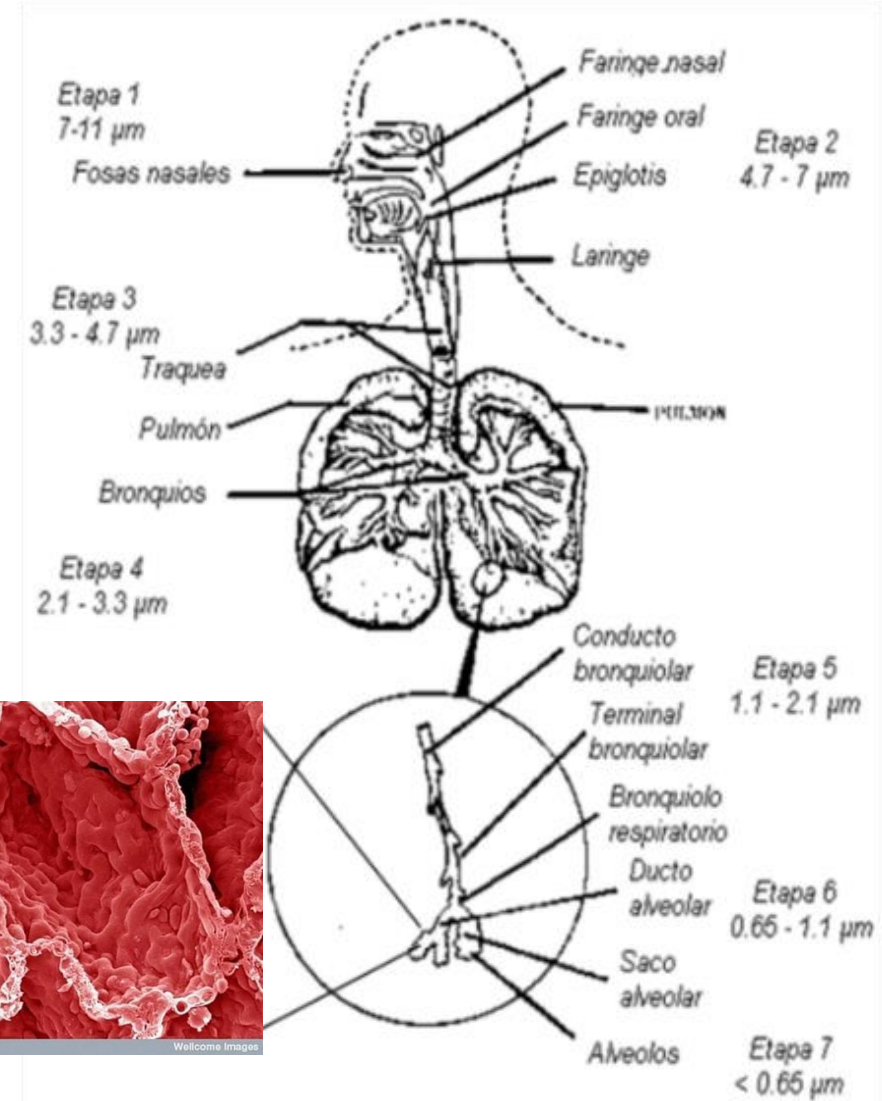
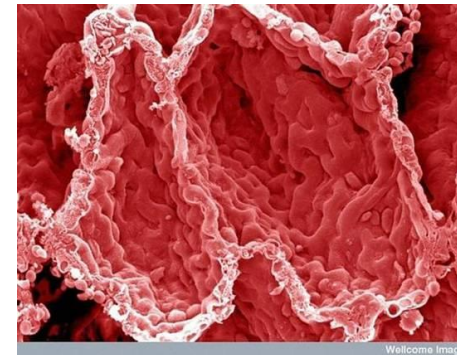
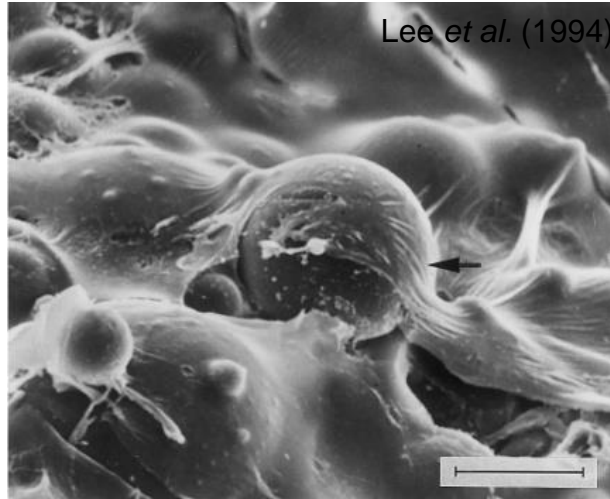
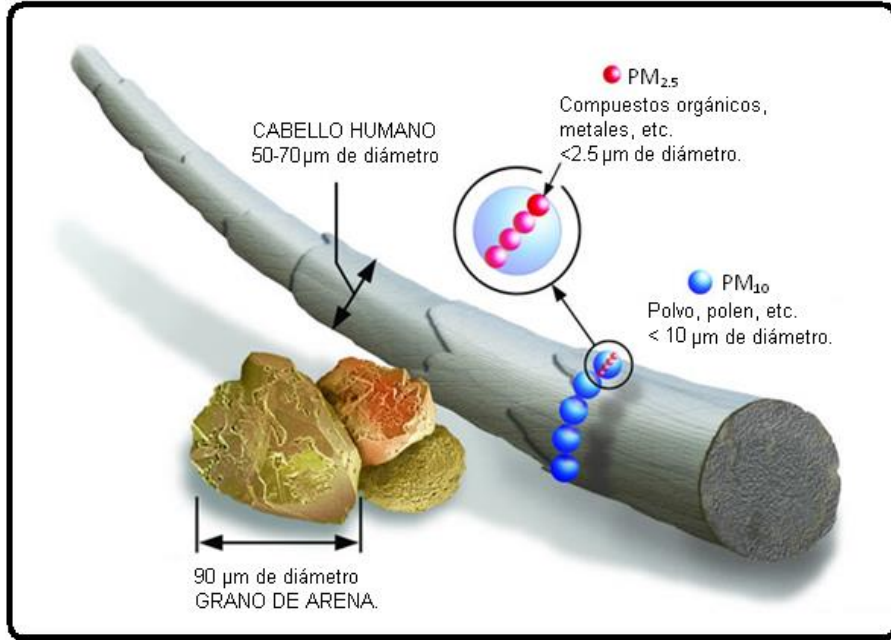


DROSOPHILA MELANOGASTER



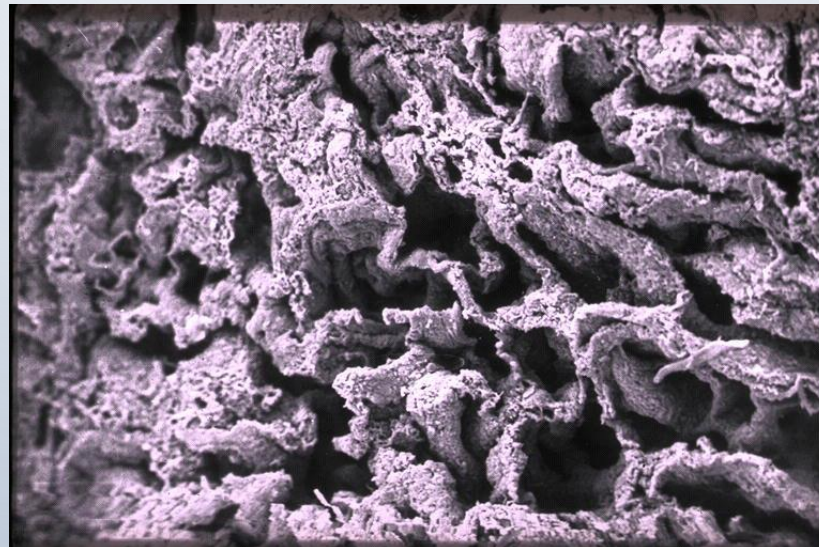
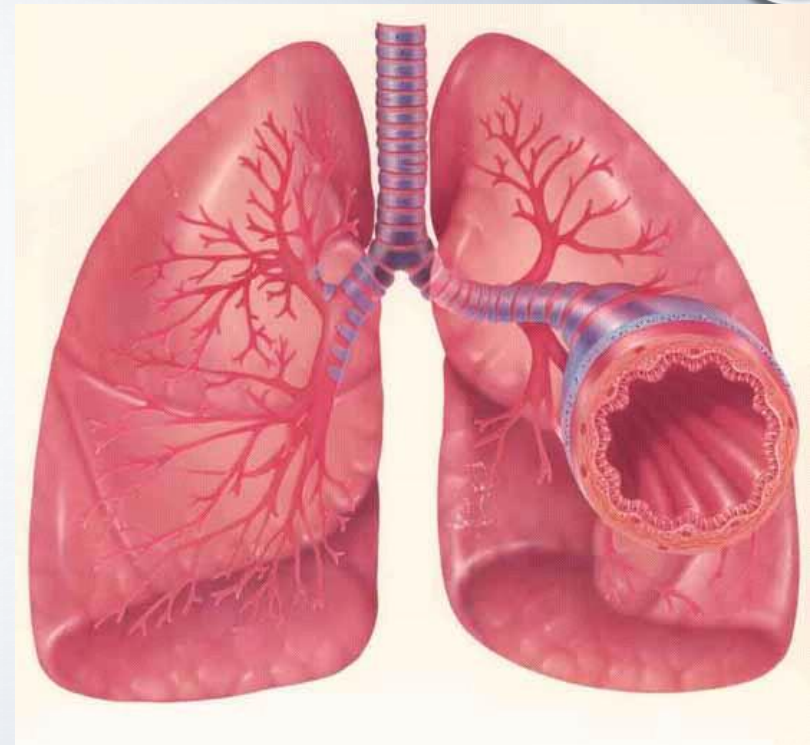
3. Partículas atmosféricas

DISTRIBUCIÓN EN EL CUERPO HUMANO DE LAS PARTÍCULAS



Modificado de Hinds W. (1982). Aerosol Technology. Properties, behavior and measurement of airborne particles. Wiley-Interscience, Nueva York, 424 p

EFECTOS EN SALUD



- Incremento de la mortalidad y la morbilidad debido a problemas cardiovasculares y respiratorios (Samet y Krewski 2007, Romieu *et al.* 2008).
- Efectos reproductivos y neurológicos, algunos tipos de cáncer (Curtis *et al.* 2006).
- Nacimientos prematuros, retraso en el crecimiento intrauterino, bajo peso al nacer, síndrome de muerte temprana y mortalidad infantil (Maisonet *et al.* 2004, Lacasana *et al.* 2005, Curtis *et al.* 2006, Wigle *et al.* 2007, Kampa y Castanas 2008)
- Efectos en la salud de grupos vulnerables como niños asmáticos (Barraza *et al.* 2008, Romieu *et al.* 2008, Hernández-Cadena 2009, Rojas-Martínez *et al.* 2007, Escamilla *et al.* 2008).

Barraza-Villarreal et al. (2008). Environ Health Perspect 116, 832-838. **Escamilla-Nuñez et al.** (2008). Respir. Res. 9, 74. **Curtis L. et al.** (2006). Environ. Int. 32, 815-830. **Hernández-Cadena L.M.M.** (2009). Chest 136, 1529–1536. **Kampa M. y Castanas E.** (2008). Environ. Pollut. 151, 362-367. **Lacasana et al.** (2005). Eur. J. Epidemiol. 20, 183-199. **Maisonet et al.** (2004). Environ. Res. 95, 106-115. **Rojas-Martínez et al.** (2007). Am. J. Respir. Crit. Care Med. 176, 377-384. Epub 2007 Apr 19. **Romieu I. et al.** (2008). Eur. Respir. J. 31, 179-197. **Samet J. y Krewski D.** (2007) J. Toxicol. Environ. Health A 70, 227-242. **Wigle et al.** (2007). J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev. 10,3-39.

METRÓPOLI

Editora Evangelina Hernández metropoli@eluniversal.com.mx Tel: 5709 1313 Ext: 4524 y 4521 www.eluniversal.com.mx/ciudad/

FOCOS ROJOS DEL METROBÚS

Al iniciar operaciones la Línea 4 del Metrobús, la zona centro tendrá dificultades cuando se realicen marchas, actividades deportivas, políticas, artísticas y hasta religiosas



Vecinos amagan con protestas

Avanza polémico plan para Santa Fe

Aprueban diputados construir más viviendas en el predio La Mexicana

Jonathan Villanueva y Geovana Royacelli
metropoli@eluniversal.com.mx

LA DISCORDIA

La Asamblea Legislativa del Distrito Federal (ALDF)

El 1 de enero de 2012 flotaron en esta zona $514 \mu\text{g m}^{-3}$

Las $\text{PM}_{2.5}$ se han ganado el sobrenombre de *polvo asesino* entre la comunidad científica

Severos daños a la salud, advierten investigadores

"Polvo asesino", azote de Toluca desde 2011

Partículas $\text{PM}_{2.5}$ llegan a 242 puntos en un día; exceden norma

Josué Huerta Corresponsal
edomex@eluniversal.com.mx

TOLUCA, Méx.— Lo llaman el *polvo asesino*. Las partículas $\text{PM}_{2.5}$ son 20 veces más pequeñas que el diámetro de un cabello humano, están integradas por compuestos orgánicos y metales que contribuyen al desarrollo del cáncer y los habitantes del valle de Toluca respiraron altas concentraciones de este contaminante durante 39 días de 2011.

Aunque esto no es lo peor, pues el 1 de enero de 2012 flotaron en esta zona 514 microgramos por metro cúbico de partículas $\text{PM}_{2.5}$, cifra nunca antes registrada por la Dirección General de Prevención y Control de Contaminación Atmosférica de la Secretaría de Medio Ambiente del gobierno del Estado de México.

Para dimensionar el problema, se puede señalar que la Norma Oficial Mexicana (NOM) establece como máximo que debe haber en el aire de cualquier ciudad 65 microgramos por metro cúbico de $\text{PM}_{2.5}$; la ciudad de México no rebasó en el año 2011 este parámetro.

El doctor en Ciencias Químicas e integrantes del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, Omar Amador, ha estudiado la presencia de estas partículas y los efectos en la salud.

Las partículas $\text{PM}_{2.5}$ se han ganado el sobrenombre de *polvo asesino* entre la comunidad científica.

"Son producidas generalmente por procesos de combustión incompleta y reacciones fotoquímicas en la atmósfera; esas son sus fuentes principales, ricas en contaminantes orgánicos y metales que llegan a alvéolos pulmonares."

"Están asociadas con la morbilidad y la mortalidad de la población en función de su diámetro, entre más pequeñas, más peligrosas; y por su composición química", señala Amador.

La titular del Departamento de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana del valle de Toluca, Alejandra López Tinoco, reveló que 39 días de 2011 superaron el índice que establece como máximo la NOM.

Enero de ese año tuvo ocho días de niveles máximos de contaminantes, destacando el 1 de enero con 242. Mientras que febrero tuvo cuatro

días, el día 21 se registró la medición más alta con 76.

Diciembre fue el segundo mes del año pasado con la mayor cantidad de $\text{PM}_{2.5}$; de junio a octubre de 2011 no se superó el nivel máximo de estas partículas en el valle.

Aunque en la Ciudad de México las $\text{PM}_{2.5}$ se rastrean y estudian desde hace aproximadamente seis años, Alejandra López Tinoco indicó que en el caso del Edomex, éstas empezaron a buscarse desde 2011.

De ahí que no se tenga un antecedente para determinar si el 1 de enero de 2012, cuando hubo 514 microgramos por metro cúbico de este contaminante en el valle de Toluca, fue el más alto de toda la historia.

Omar Amador Muñoz del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM refiere que el valle de Toluca tiene características especiales que lo hacen proclive a acumular más partículas $\text{PM}_{2.5}$.

Señala que en primer lugar está el clima frío, la industria y "muy probablemente" un viejo parque vehicular, por lo que señaló que el gobierno del Estado de México debe implementar medidas en los tres puntos anteriores, especialmente en el último.

Las partículas $\text{PM}_{2.5}$ son 20 veces más finas que un cabello y por su composición contribuyen al desarrollo de cáncer

Universidad capacitará a los choferes de transporte público

Antonio Miranda Corresponsal
edomex@eluniversal.com.mx

TOLUCA, Méx.— Para evitar anomalías o sobornos al momento de expedir la licencia de conducir a los choferes del transporte público, el gobierno estatal firmó un convenio con la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) para capacitar a los transportistas.

Existían muchas escuelas 'patito' en donde según ellos les brindaban la capacitación pero eso no era cierto y, debido a eso, las paramos"



Jaime Barrera Velázquez, secretario de Transporte del

Dicha capacitación estará validada por la UAEM, así que al momento de solicitar la licencia ya no se tendrá que realizar otro examen.

La idea es que se capacite a los operadores en cualquiera de los 15 campus que tiene la UAEM; se está trabajando para que la duración de la misma no sea de 10 a 15 días sino que sean muy prácticas "como lo hacen en otros paí-

Efectos en salud

- La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que en todo el mundo 1.34 millones de personas murieron prematuramente debido a los altos niveles de contaminación en 2008.
- En América Latina, más de 100 millones de personas están expuestas a niveles de concentración superiores a los límites recomendados por la OMS.

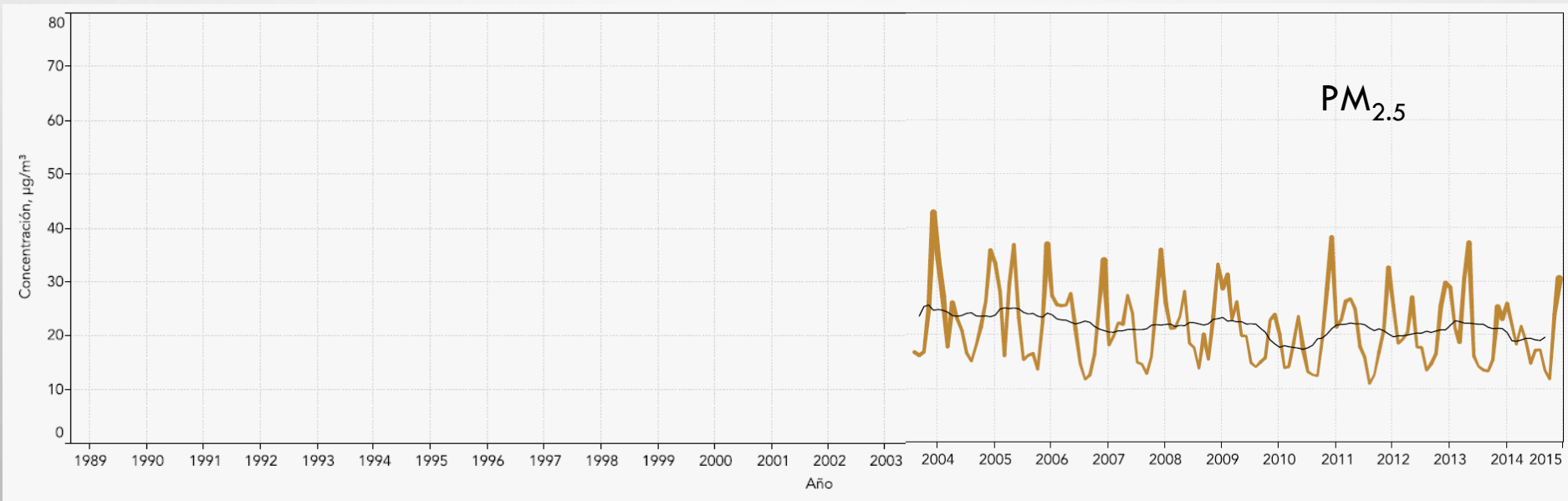
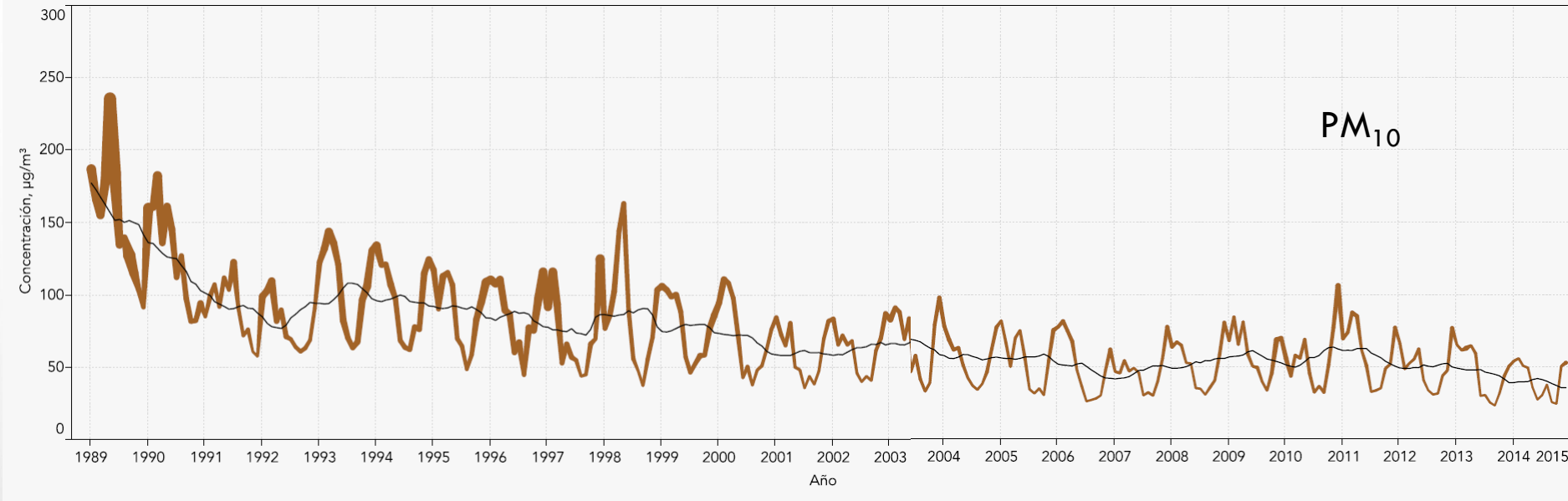
Estimación de muertes prematuras

El número de muertes prematuras derivadas de la exposición a material particulado, pasará de más de 1 millón a aproximadamente 3.6 millones en el año 2050 (OCDE 2012).

Costos de la contaminación atmosférica

Los programas para controlar la contaminación ahorrarían entre 2 y 6 mil millones de dólares por año en “el costo social de la enfermedad” en América Latina y el Caribe (banco mundial 2005).

Tendencia histórica, AMCM



METAS DEL PROAIRE II

		2001		2010	¿Se alcanzó la meta?
OZONO 		Se registraron		Se registraron	¿Se alcanzó la meta?
		47 horas con concentraciones mayores a 200 IMECA	META 1: Eliminar las concentraciones mayores a 200 IMECA	Ninguno	Si
		271 días con concentraciones entre 101 y 200 IMECA	META 2: Reducir los días con concentraciones entre 101 y 200 IMECA	149 días con concentraciones entre 101 y 200 IMECA	Si , se alcanzó una reducción del 33%
	69 días con concentraciones dentro del límite de la NOM	META 3: Aumentar los días con concentraciones dentro de la NOM	216 días con concentraciones dentro del límite de la NOM	Si , se alcanzó una reducción del 40%	
PARTÍCULAS MENORES A 10 MICRÓMETROS 		316 días con concentraciones dentro del límite de la NOM	META 1: Aumentar los días con concentraciones dentro de la NOM	271 días con concentraciones dentro del límite de la NOM	No
		95 µg/m ³ , concentración promedio anual	META 2: Reducir la concentración promedio anual	104 µg/m ³ , concentración promedio anual	No
MONÓXIDO DE CARBONO 		Un día con concentración que excede el límite de 9.0 ppm	META 1: Eliminar las concentraciones que exceden el límite de 9.0 ppm	Ninguno	Si
		9.1 ppm, concentración máxima del promedio de 8 h	META 2: Reducir la concentraciones actuales	7.5 ppm, concentración máxima del promedio de 8 h	Si , se alcanzó una reducción del 18%
DIÓXIDO DE AZUFRE 		297 ppb, promedio diario	META 1: Reducir las concentraciones promedio diarias	76 ppb, promedio diario	Si , se alcanzó una reducción del 75%
		36 ppb, concentración promedio anual	META 2: Reducir la concentración promedio anual	10 ppb, concentración promedio anual	Si , se alcanzó una reducción del 74%
		93 incrementos extraordinarios	META 3: Evitar la ocurrencia de picos extraordinarios asociados con el uso indebido de combustibles de alto contenido de azufre	11 incrementos extraordinarios	Si , se alcanzó una reducción del 88%

Efectos en salud

TENDENCIA MUNDIAL DE LAS PARTÍCULAS

1. Norte-América y Europa¹:

1.1. Disminución de PM_{2.5}, PM₁₀ y sulfato: 1.5-4 % / año (1990-2013).

1.2. Disminución de carbón en partículas: 2.5-7.5 %/año (Norte-América).

2. China, India, Latino América y Africa²:

2.1. Han aumentado.

2.2. En enero de 2013³, PM_{2.5} = 500 µg m⁻³ (20 veces el límite en 24 h de la OMS⁴, 25 µg m⁻³).

¹ Hartmann *et al.* (2013). Observations: Atmosphere and Surface. In Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the IPCC (Stocker *et al.* Eds.) Cambridge University Press: Nueva York; ² Boys *et al.* (2014). ES&T, 48,11109; ³ Wang *et al.* (2014). Sci. China Earth, 57, 14; ⁴ http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf

Efectos en salud

- Relacionados con:
 - Diámetro
 - Masa
 - Composición: Inorgánica y Orgánica

Efectos en salud

La **Complejidad de la composición química** y las propiedades físicas del aerosol que varían en tiempo y en espacio complican la comprensión de la contaminación del aire y sus efectos sobre la salud, lo que dificulta:

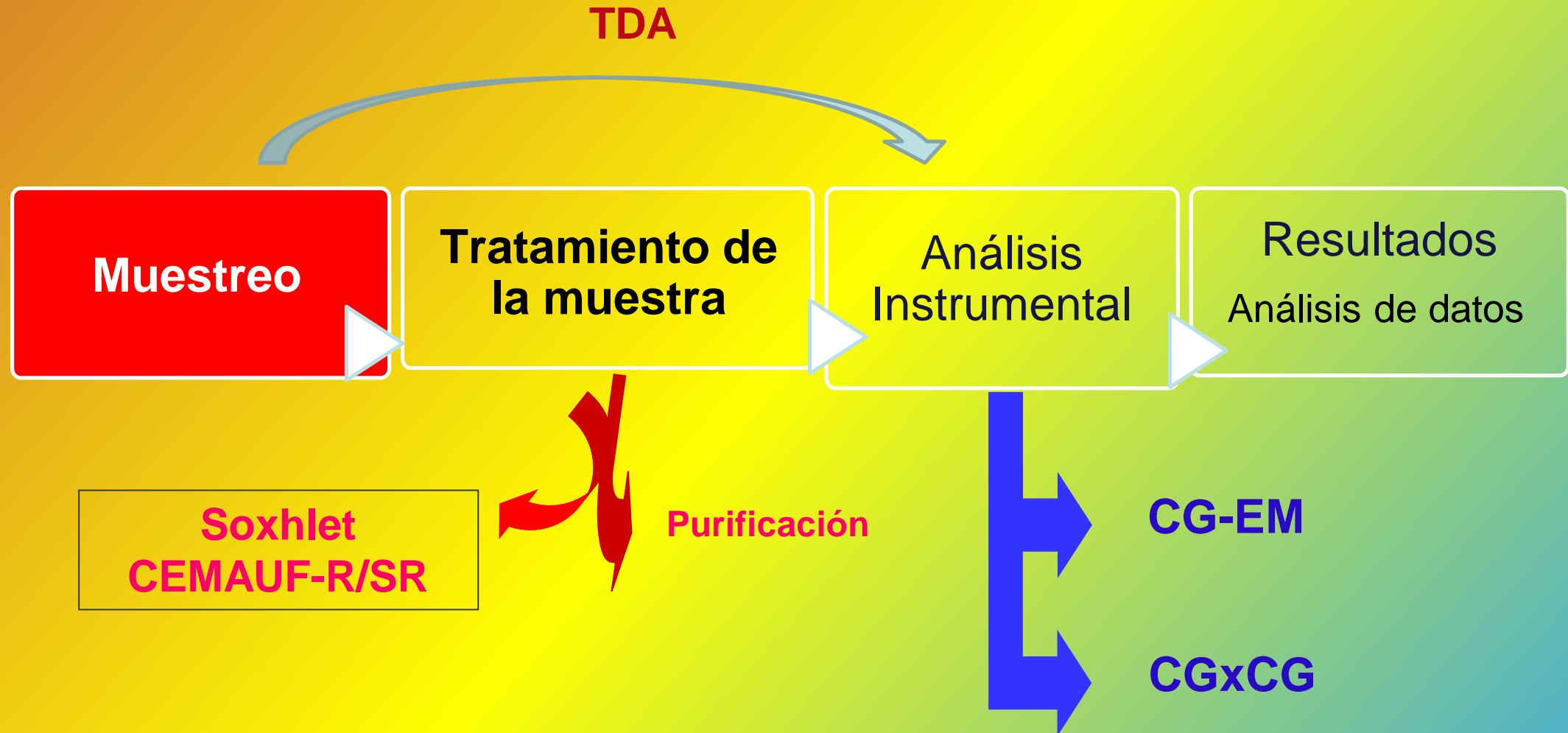
- el adecuado manejo para el control de la contaminación^{7,8}
- la generación de políticas públicas
- la protección de la salud pública^{7,8}

⁷ West *et al.* (2016). *ES&T*, 50, 4895; ⁸ Dominici *et al.* (2010). *Epidemiology*, 21, 187.

CÓMO ANALIZAMOS LA COMPOSICIÓN ORGÁNICA DE LAS PARTÍCULAS?

4. Muestreo de partículas atmosféricas

Proceso para determinar orgánicos en partículas suspendidas

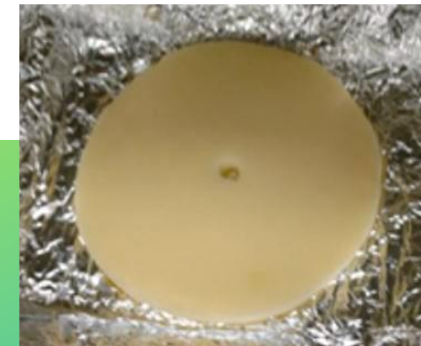
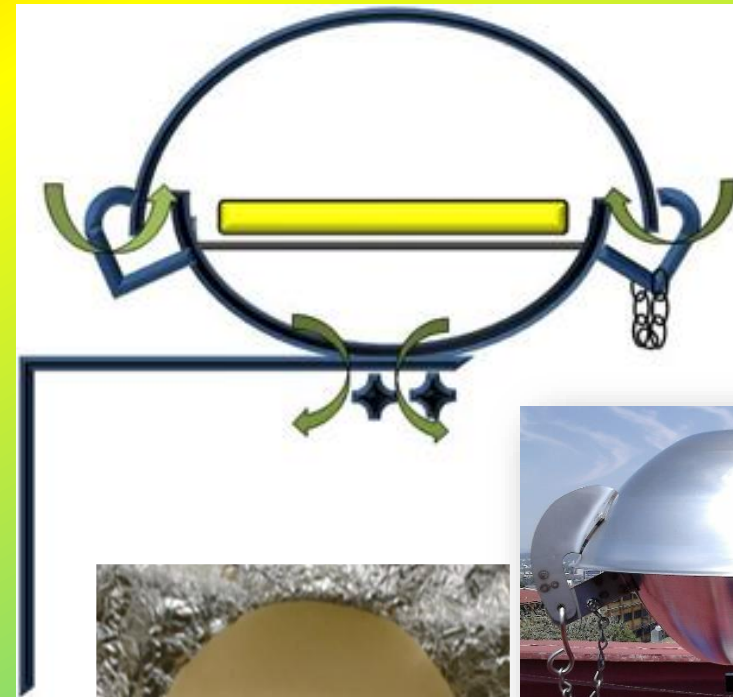


3.1 Colecta de partículas

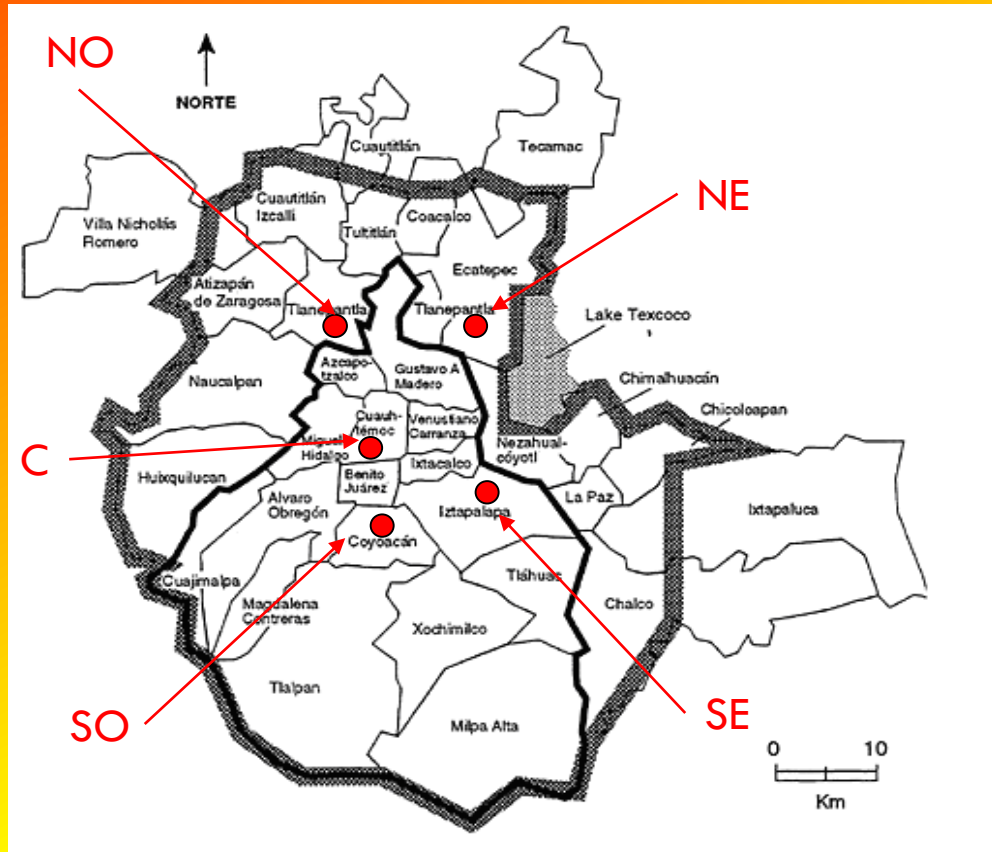
- **Activos:**
- PM_{10} , $PM_{2.5}$
- Altos y bajos volúmenes



- **Pasivos:**
- Aerosol
- Difusión



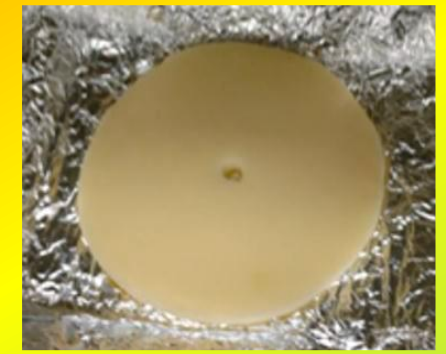
Muestreo activo para la colecta de partículas



Filtros con partículas



Muestreo pasivo para la colecta del aerosol



Altzomoni,
Edo. Mexico



Juriquilla
Queretaro



Los Tuxtlas
Veracruz



CCA-UNAM



Coyoacán, México, D.F.



Tlaxcala

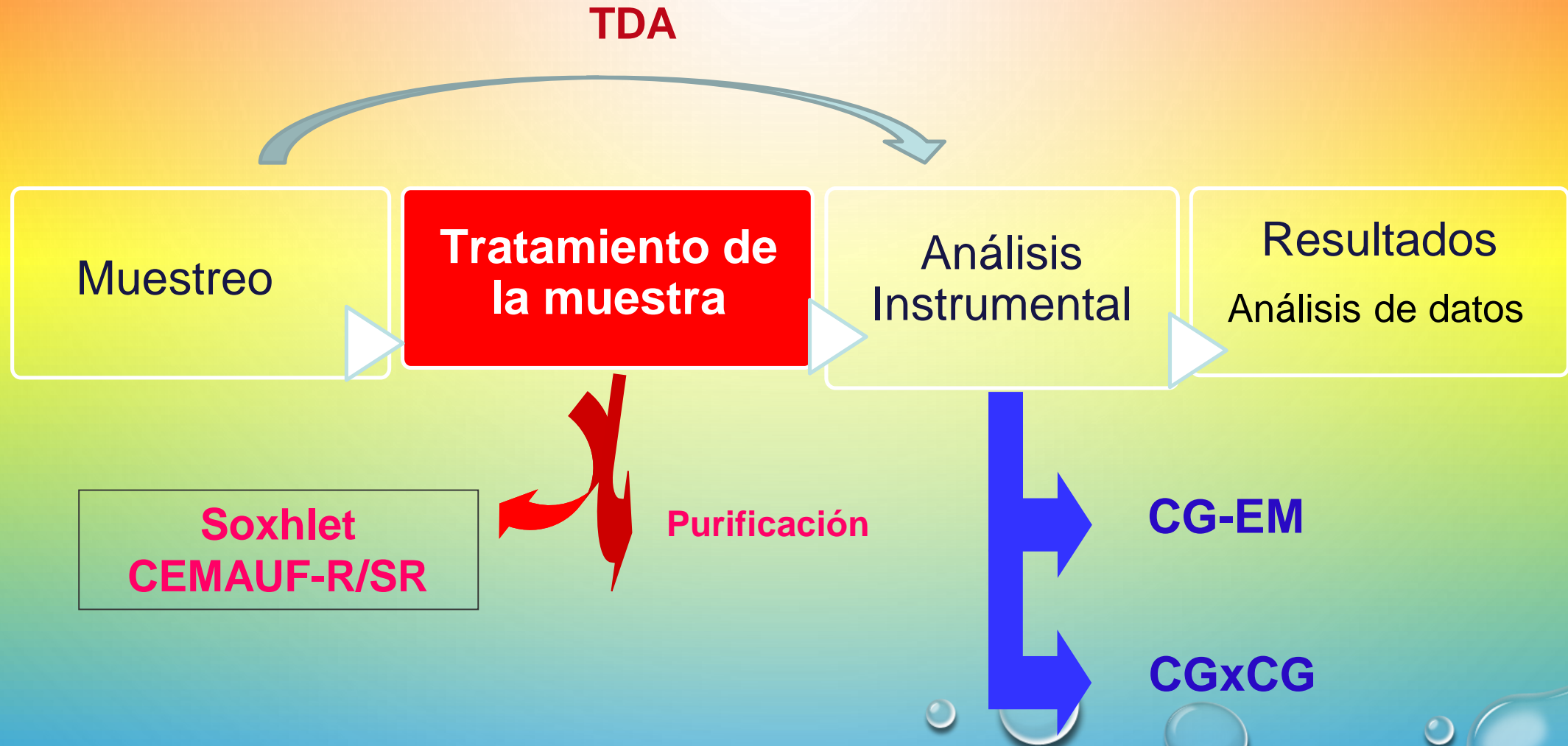


Cuernavaca, Morelos



5. Composición Orgánica de las Partículas Atmosféricas

Tratamiento de muestra



Parámetros de Calidad



Optimización e Innovación en los sistemas de extracción

Soxhlet, 18 h, 300 mL (700 mL c/EPU)¹



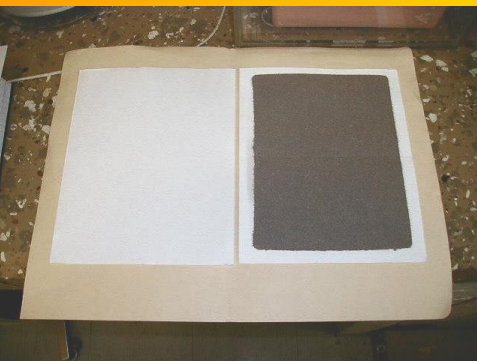
Ultrasonido con reflujo
60 min, 60 ml, 60°C³



Celda a microescala con reflujo
10 min, 10 ml, 60°C⁴



Ultrasonido sin reflujo
90 min, 90 mL, 25°C²



¹ USEPA (1999), Method TO-13A, EPA/625/R-96/010b; ² Villalobos-Pietrini et al. (2006), Atmos. Environ. 40, 5845; ³ Valle-Hernández et al. (2010). STOTEN, 408, 5429; ⁴ Amador-Muñoz et al. (2014). IMPI, Título de Patente: 325624

QUÍMICA VERDE (QV)

- **Introducción del término en 1991 por Anastas, en la presentación de un programa de la EPA.¹**
- **Química Analítica Verde:**
 - **Cambiar las metodologías actuales por otras ambientalmente favorables. Promueve el uso de procedimientos analíticos que generan menos residuos y son más seguros para la salud humana y el ambiente².**

¹ **Wardencki et al.** (2005). Green chemistry-current and future issues review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, 389; **Anastas P. T.** (1999). *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 29, 167

Nueva Tecnología Verde. Patente No. 325624 (Amador-Muñoz *et al.* 2014)

De 30 a 50 veces menos disolvente
De 18 h a 10 min de extracción

SE SECRETARÍA DE ECONOMÍA

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial IMPI

TÍTULO DE PATENTE NO. 325624

Titular(es):	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO	
Domicilio:	9° Piso de la Torre de Rectoría S/N, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510, Distrito Federal, MÉXICO	
Denominación:	CELDA DE EXTRACCIÓN A MICROESCALA, ASISTIDA POR ULTRASONIDO, CON Y SIN REFLUJO, ACOPLADA A UN SISTEMA DE FILTRACIÓN.	
Clasificación:	Int.Cl.8: B01D3/00; B01D33/00; G01N1/00	
Inventor(es):	OMAR AMADOR MUÑOZ; GRACIELA LIZETT SANTOS MEDINA; ARÓN JAZCILEVICH DIAMANT; BRENDA LÍZ VALLE HERNÁNDEZ	

Número: MX/a/2012/000790	Fecha de presentación: 17 de enero de 2012	Hora: 12:15
País:	Fecha:	Número:

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 17 de enero de 2032

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial. De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Amador-Muñoz O., Santos-Medina G., Jazcilevich-Diamant A., Valle-Hernández B. (2014). Celda de extracción a microescala, asistida por ultrasonido, con y sin reflujo, acoplada a un sistema de filtración, IMPI, Título de Patente 325624.

Beristain-Montiel *et al.* (2016). Green Chemistry, *Enviado*.
Arias-Loaiza *et al.* (2016). *En preparación*.


Proceso para extraer, filtrar, concentrar y recuperar compuestos orgánicos en matrices sólidas a microescala

10 mL, 10 min, 60 °C

Amador-Muñoz *et al.* (2014).
IMPI, Título de Patente: 325624



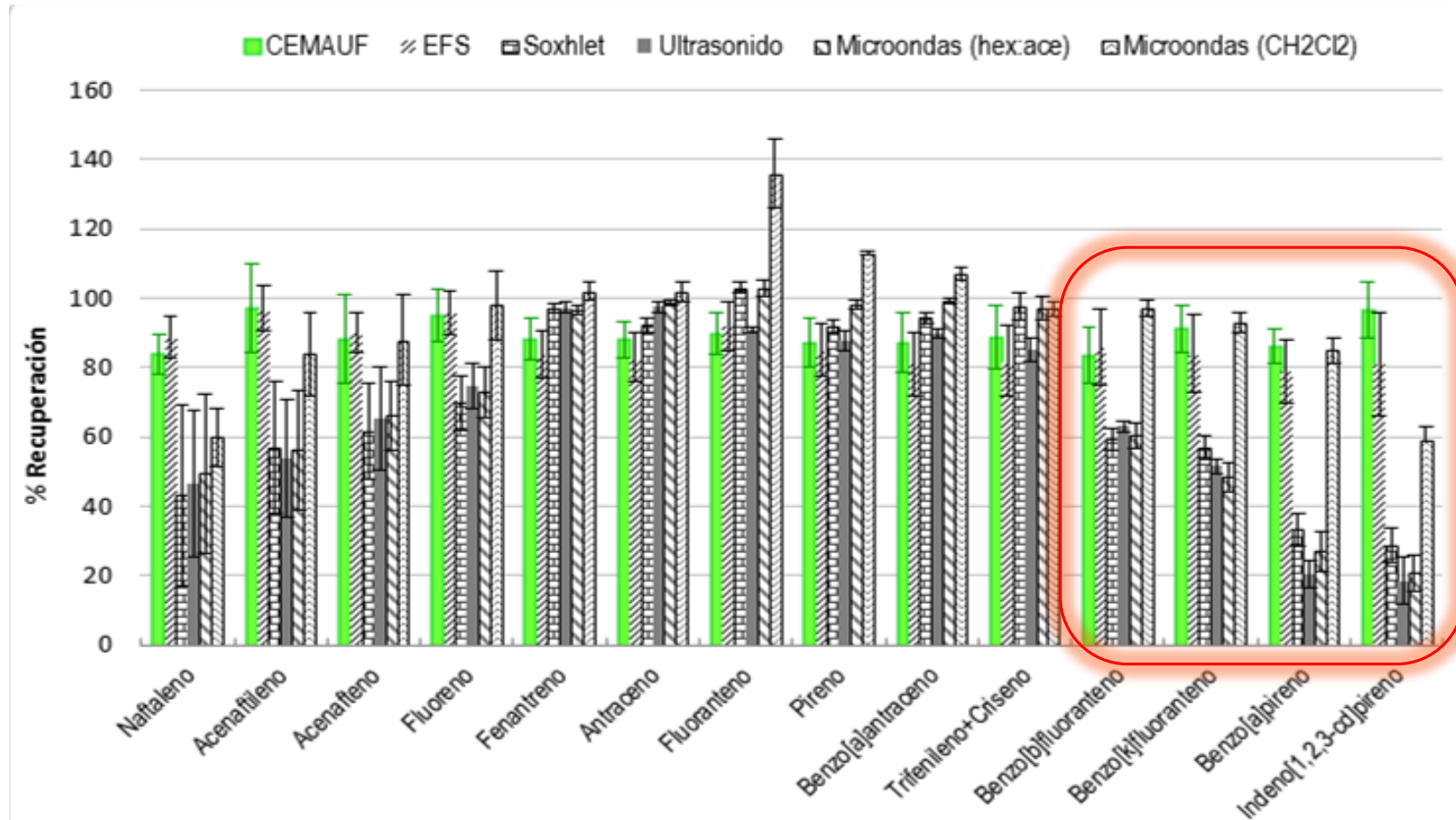
Amador-Muñoz *et al.* (2014).
IMPI, Título de Patente: 325625



Amador-Muñoz *et al.* (2014).
IMPI, Título de Patente: 325626

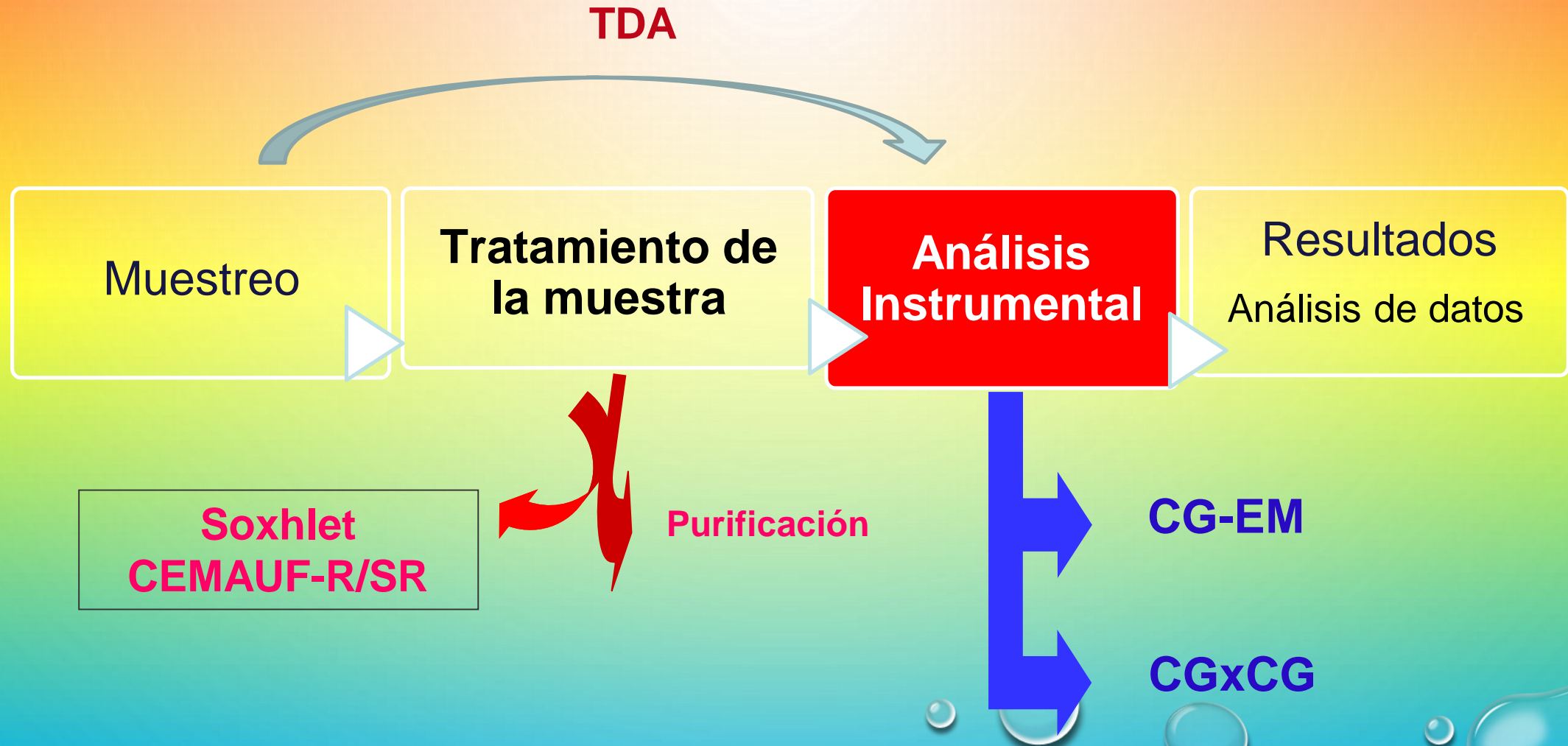
CG-EM/IE

Intervalo 5 - 900 ng, HAP en partículas de diesel



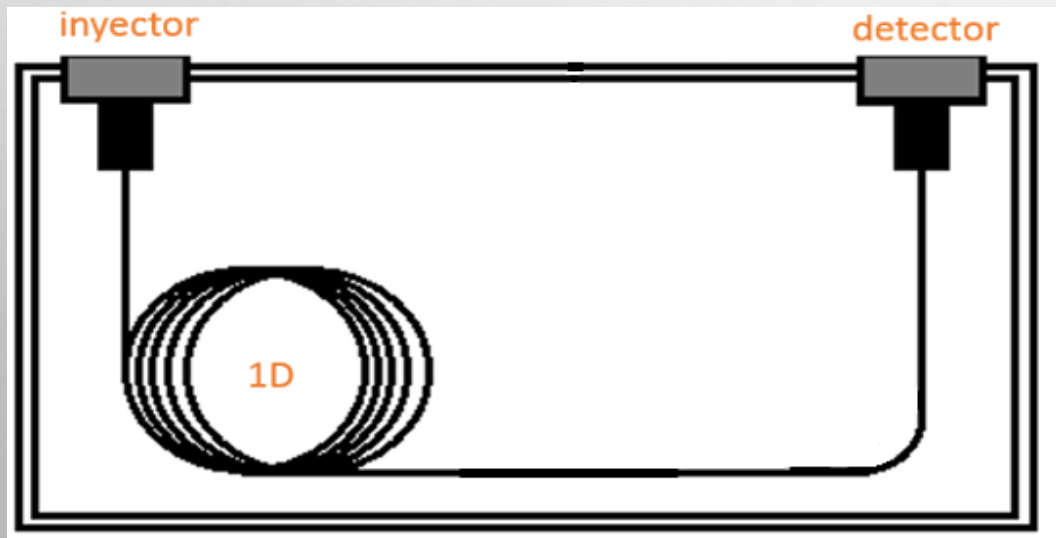
Recuperación de HAP en partículas emitidas por la combustión de diesel entre la CEMAUF y otras técnicas reportadas en la literatura: extracción por fluidos supercríticos 50 ng mg⁻¹ partícula (EFS) (Portet-Koltalo *et al.* 2009), Soxhlet, ultrasonido y microondas 15 -100 ng mg⁻¹ de partícula (Piñeiro-Iglesias *et al.* 2002).

Proceso para determinar orgánicos en partículas suspendidas

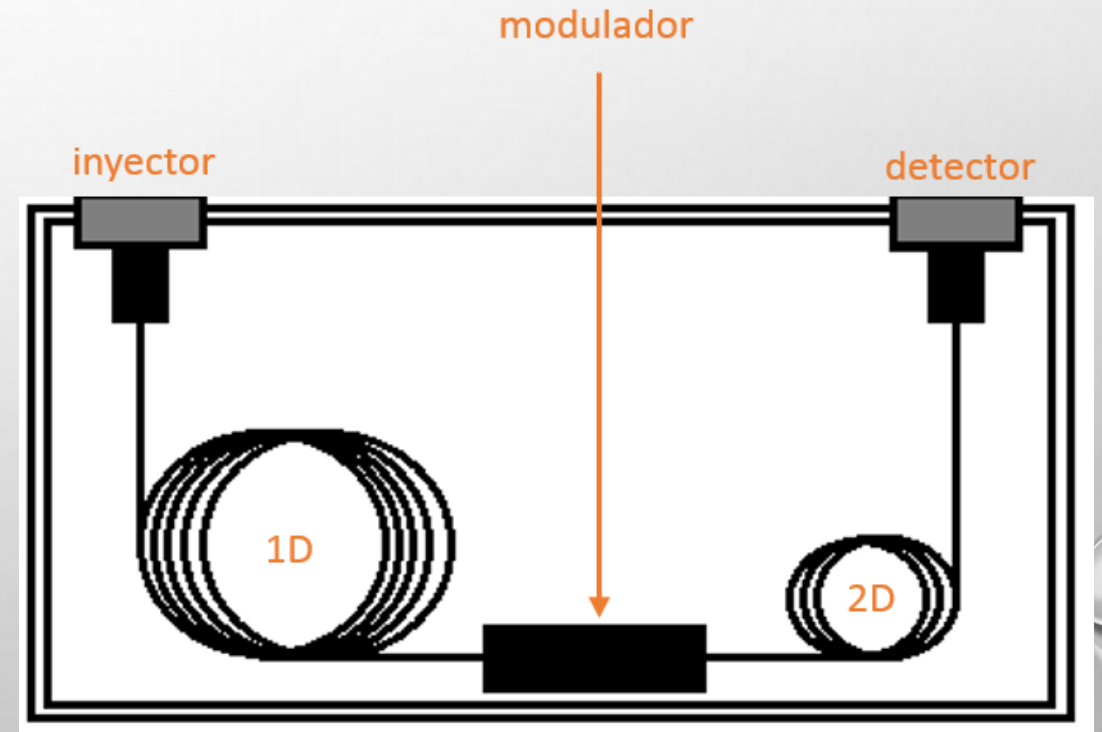


Cromatografía de gases uni y bidimensional

Cromatografía de gases Unidimensional

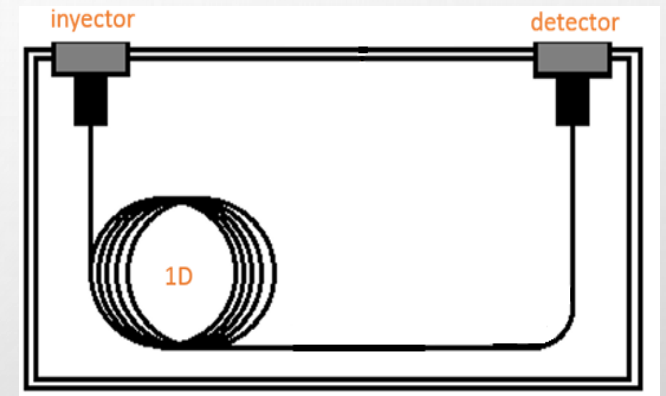


Cromatografía de gases Bidimensional



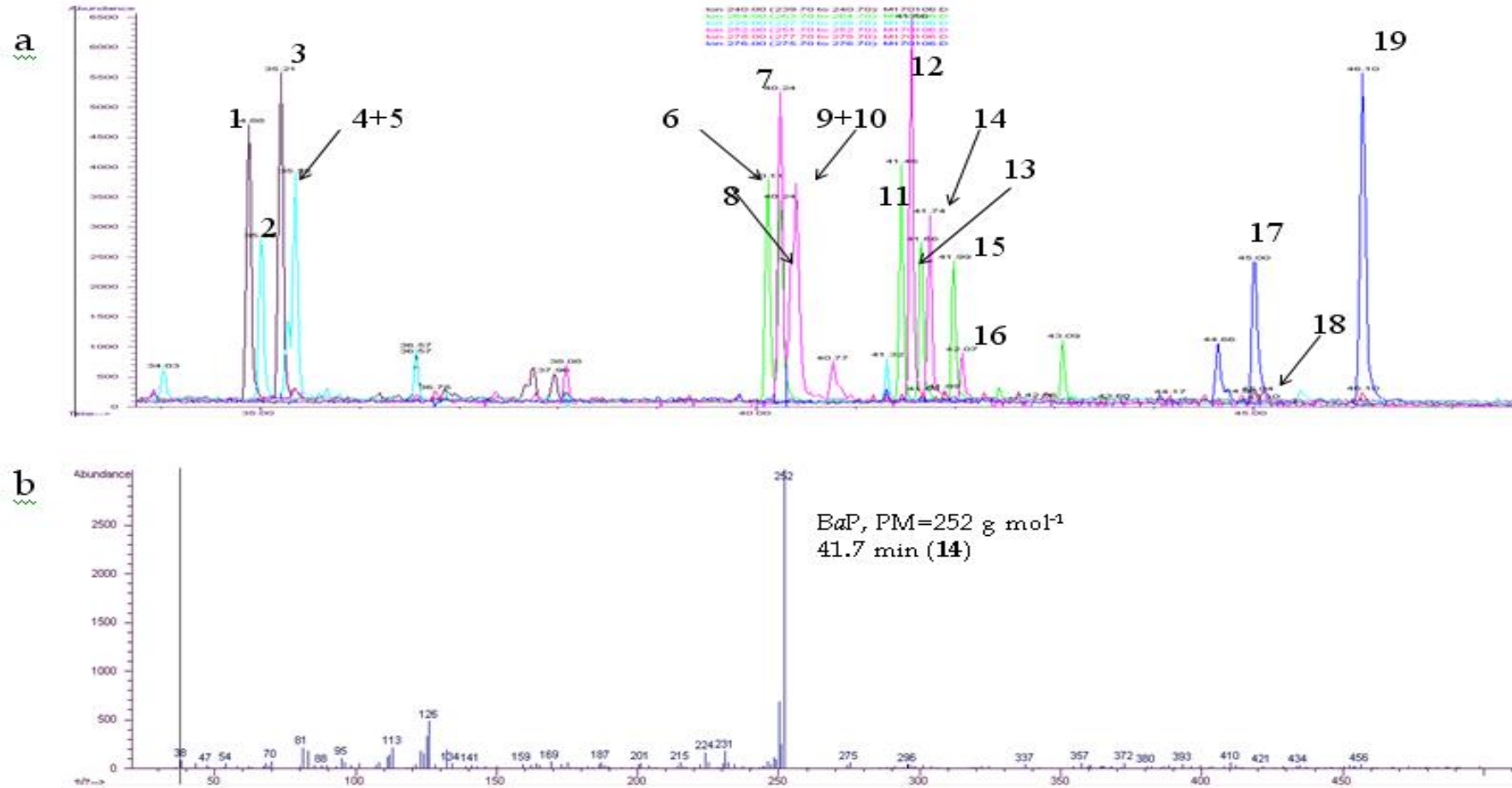
Cromatografía de gases unidimensional

- Es un método físico de separación (Ettre 1993a,b)
- Los compuestos se reparten entre dos fases:
 - Una estacionaria con gran área superficial
 - Otra móvil: es un gas que se difunde a través de la fase estacionaria
- Los compuestos se separan en base a sus presiones de vapor relativas y afinidades por la fase estacionaria



5. Composición Orgánica de las Partículas Atmosféricas
Análisis instrumental: CG y CGxCG

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) POR DILUCIÓN ISOTÓPICA

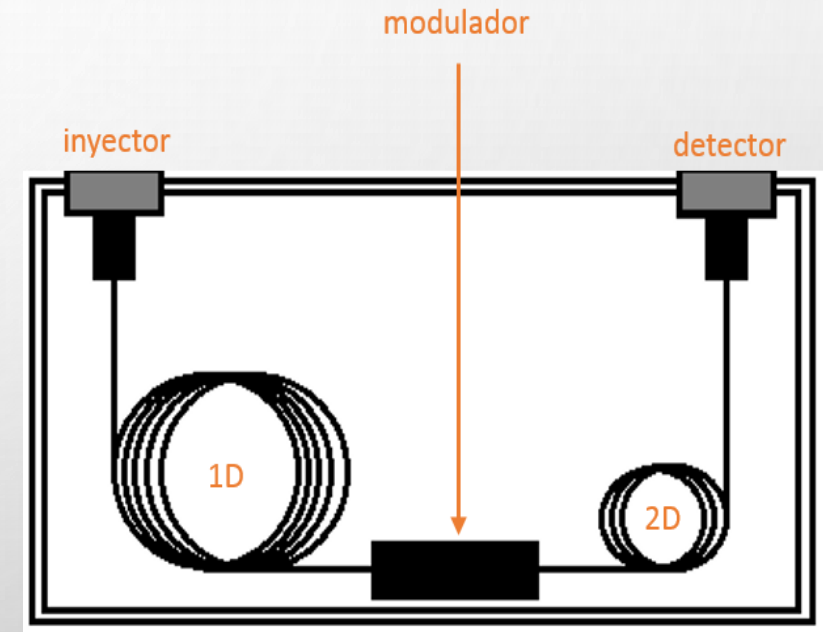


a. Cromatograma iónico de HAP ≥ 228 g mol⁻¹ y de sus deuterados en la MOE de las PM_{2.5} colectada el 17 de enero de 2006 en la Zona Centro del AMCM. **1.** Benzo[a]antraceno-d₁₂ (240 m/z), **2.** Benzo[a]antraceno (228 m/z), **3.** Criseno-d₁₂ (240 m/z), **4+5.** Criseno+trifenileno (228 m/z), **6.** Benzo[b]fluoranteno-d₁₂ (264 m/z), **7.** Benzo[b]fluoranteno (252 m/z), **8.** Benzo[k]fluoranteno-d₁₂ (264 m/z), **9+10.** Benzo[j]fluoranteno + Benzo[k]fluoranteno (252 m/z), **11.** Benzo[e]pireno-d₁₂ (264 m/z), **12.** Benzo[e]pireno (252 m/z), **13.** Benzo[a]pireno-d₁₂ (264 m/z), **14.** Benzo[a]pireno (252 m/z), **15.** Perileno-d₁₂ (264 m/z), **16.** Perileno (252 m/z), **17.** Indeno[1,2,3-cd]pireno (276 m/z), **18.** Dibenzo[a,h]antraceno (278 m/z) y **19.** Benzo[ghi]perileno (276 m/z).

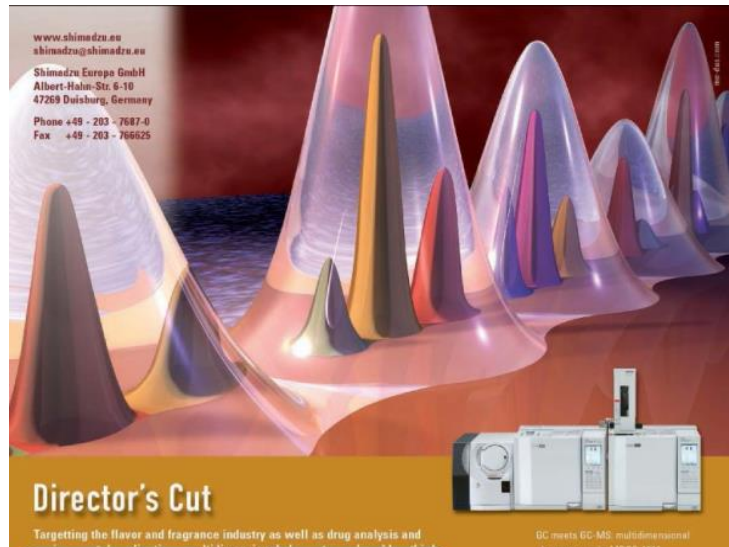
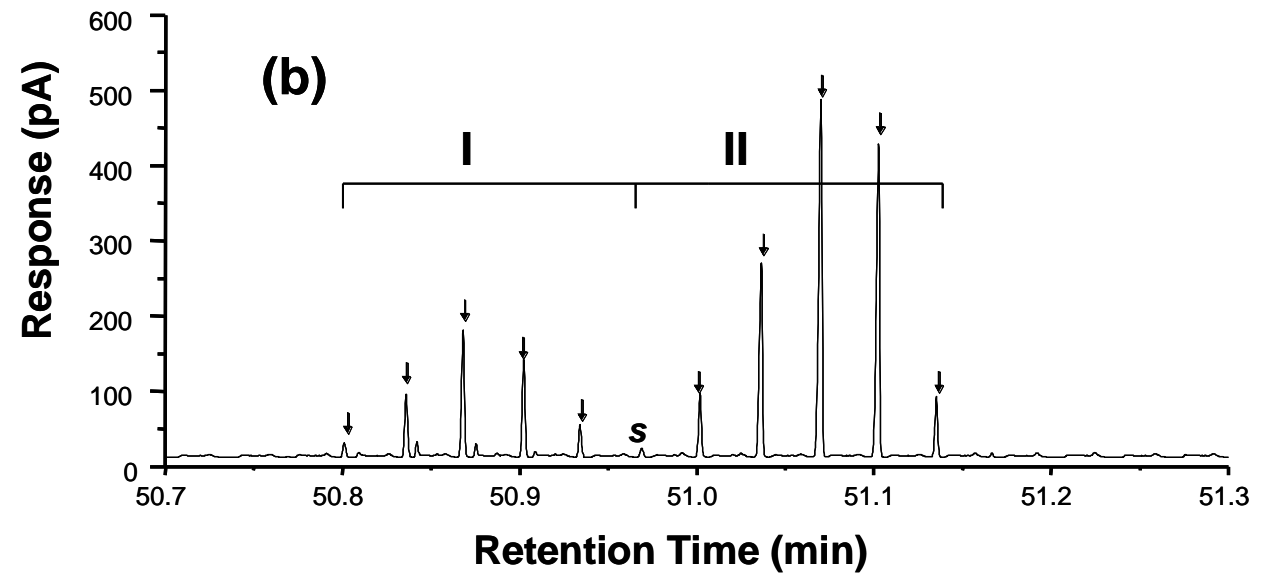
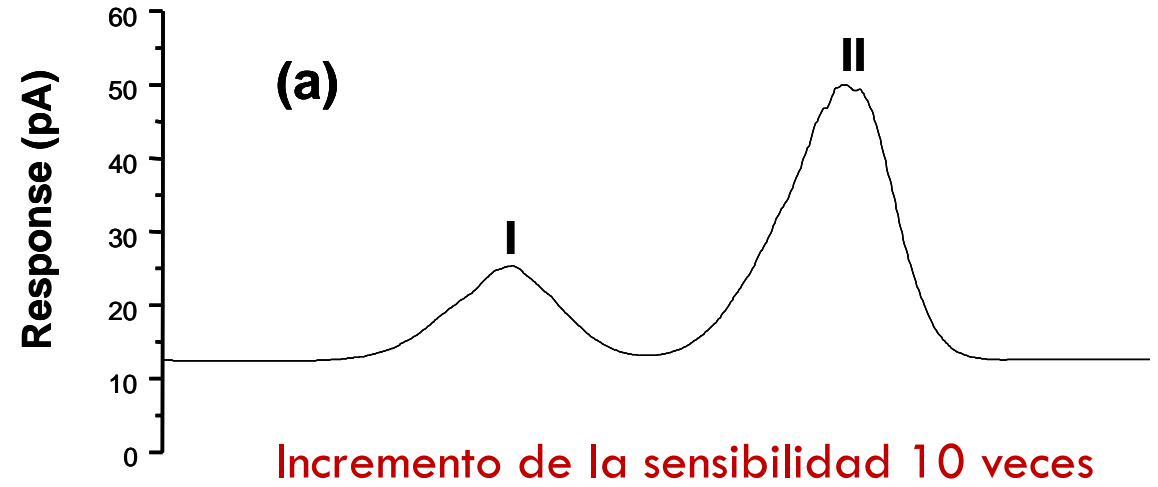
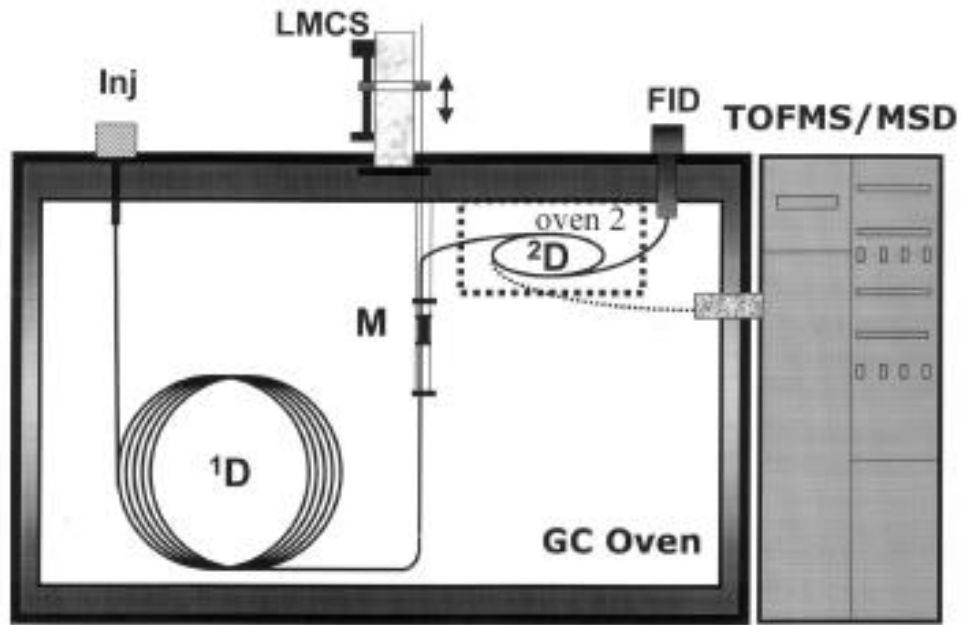
Amador-Muñoz, et al. (2011). *Sci. Tot. Environ.* 409, 1453.

Cromatografía de gases bidimensional (CGxCG)

La CGxCG es una CMDT, desarrollada en 1990 (Liu y Phillips 1991) como una técnica innovadora para minimizar el tratamiento de las muestras, al ofrecer mayor resolución y sensibilidad que la cromatografía de gases convencional, por lo que está destinada principalmente al análisis de compuestos orgánicos en mezclas complejas.



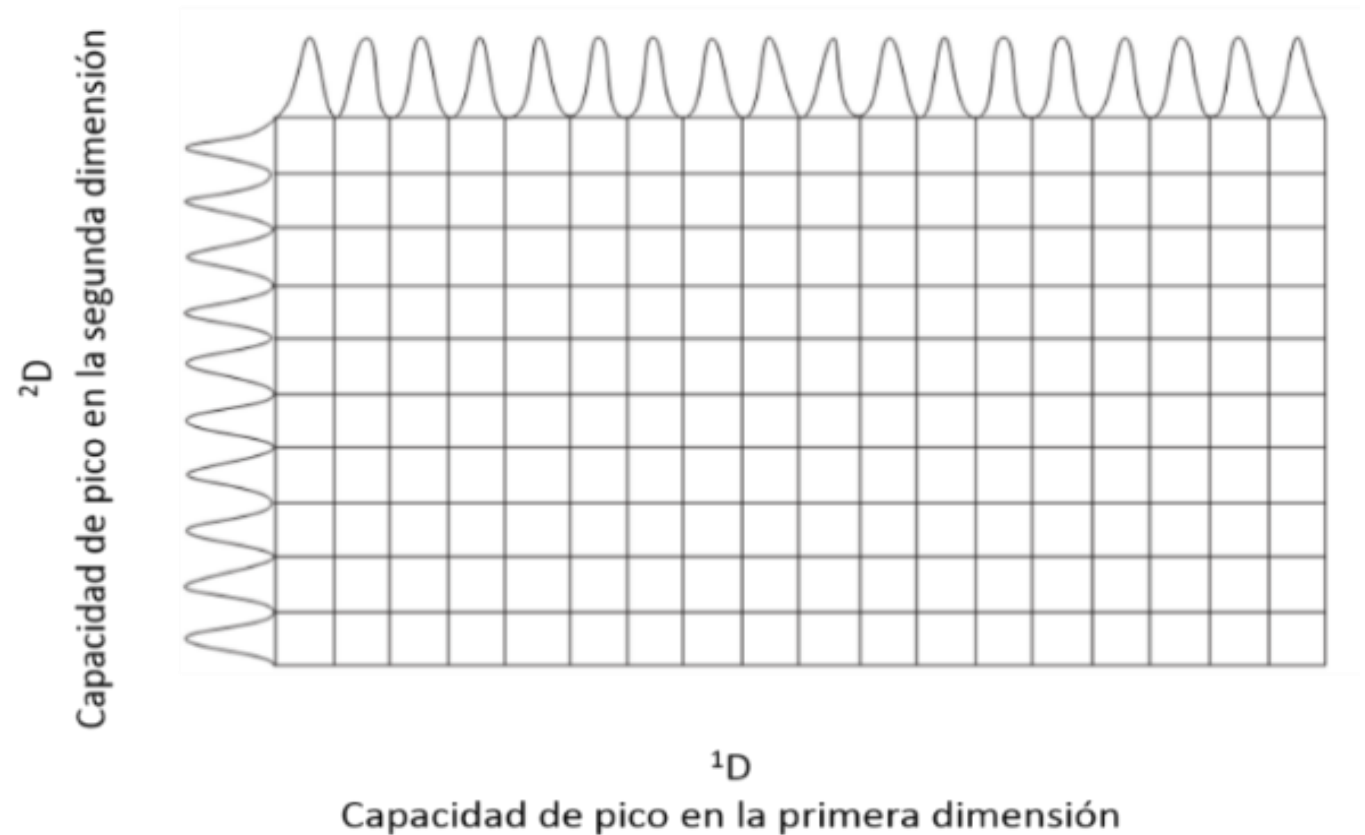
5. Composición Orgánica de las Partículas Atmosféricas
Análisis instrumental: CG y CGxCG



Capacidad de separación (teórica)

Cromatografía de gases
Bidimensional
(180 compuestos)

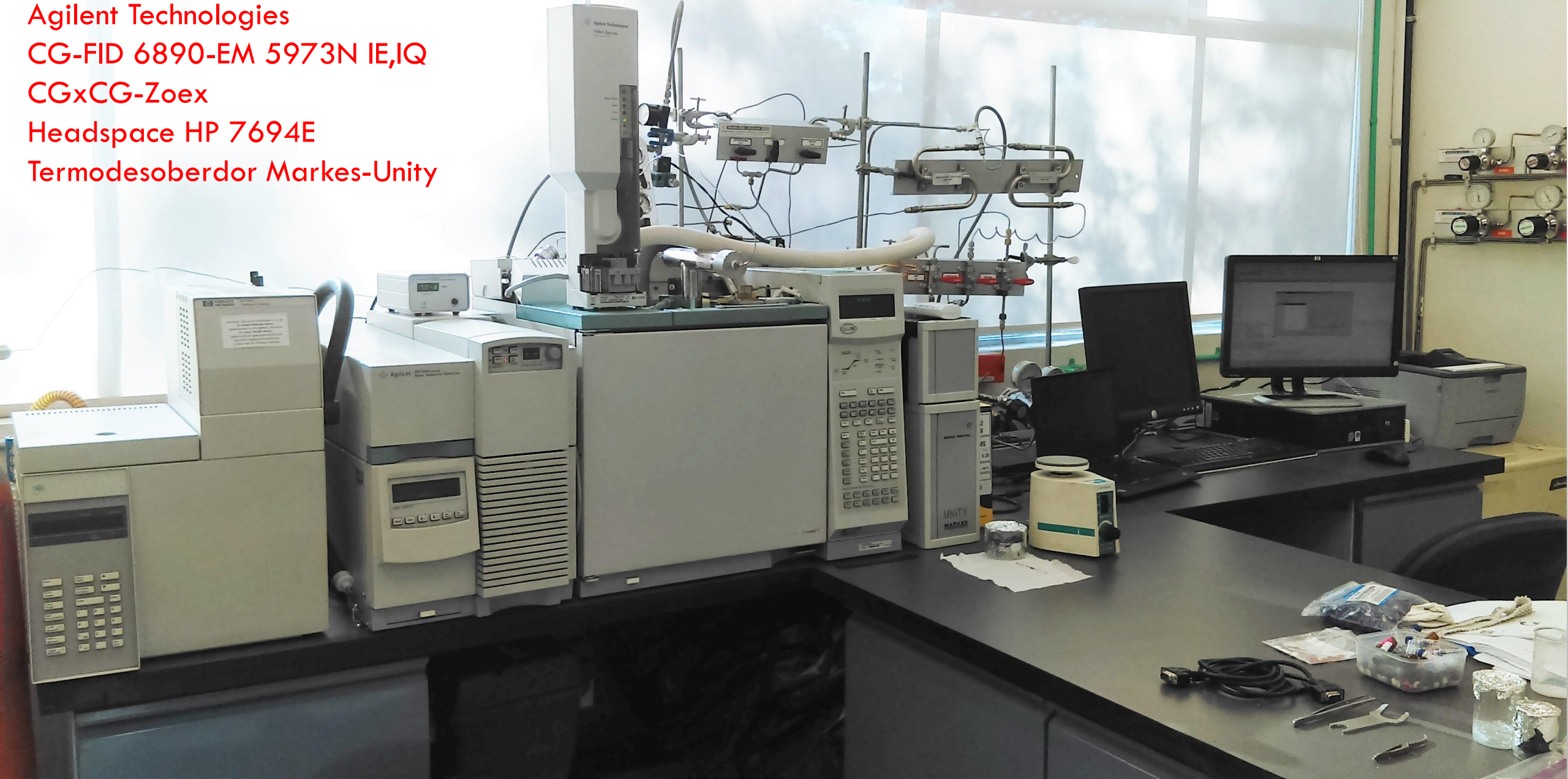
Cromatografía de gases
Unidimensional (18 compuestos)



5. Composición Orgánica de las Partículas Atmosféricas
Análisis instrumental: CG y CGxCG

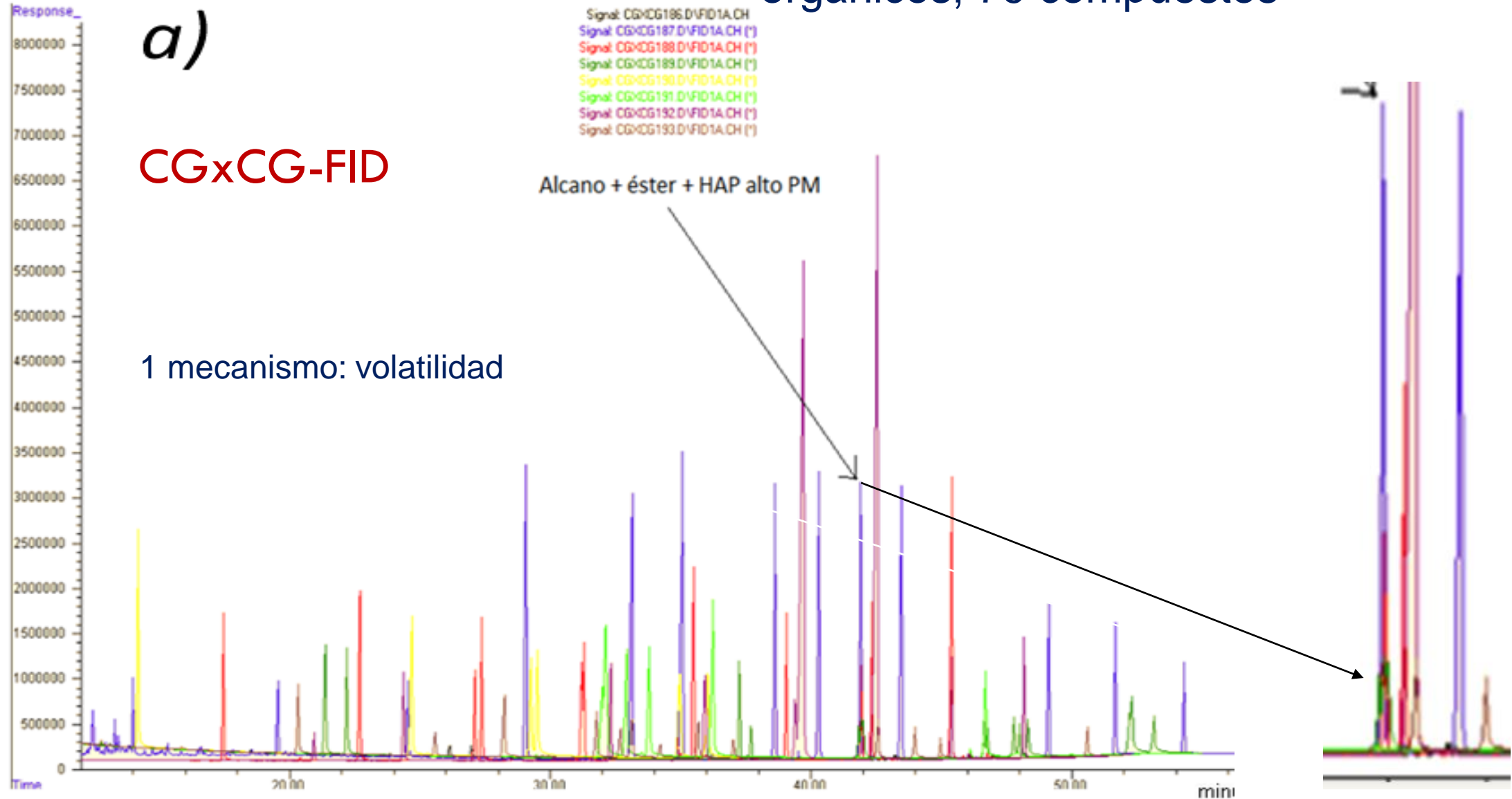
Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos
CCA-UNAM

Agilent Technologies
CG-FID 6890-EM 5973N IE,IQ
CGxCG-Zoex
Headspace HP 7694E
Termodesoberdor Markes-Unity



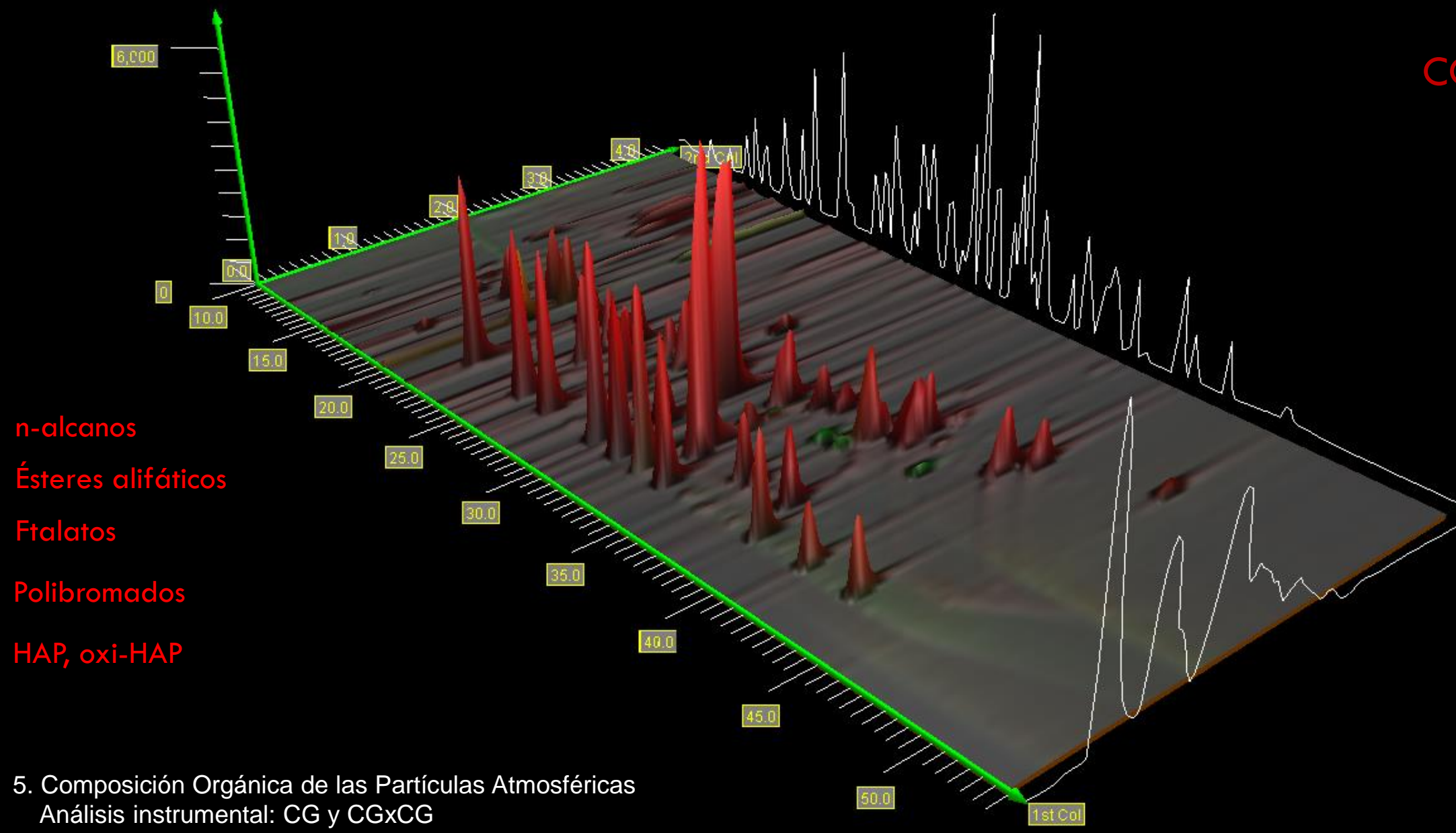
5. Composición Orgánica de las Partículas Atmosféricas
Análisis instrumental: CG y CGxCG

Mezcla de seis familias de compuestos orgánicos, 79 compuestos





CGxCG-FID



n-alcános

Ésteres alifáticos

Ftalatos

Polibromados

HAP, oxi-HAP

5. Composición Orgánica de las Partículas Atmosféricas
Análisis instrumental: CG y CGxCG

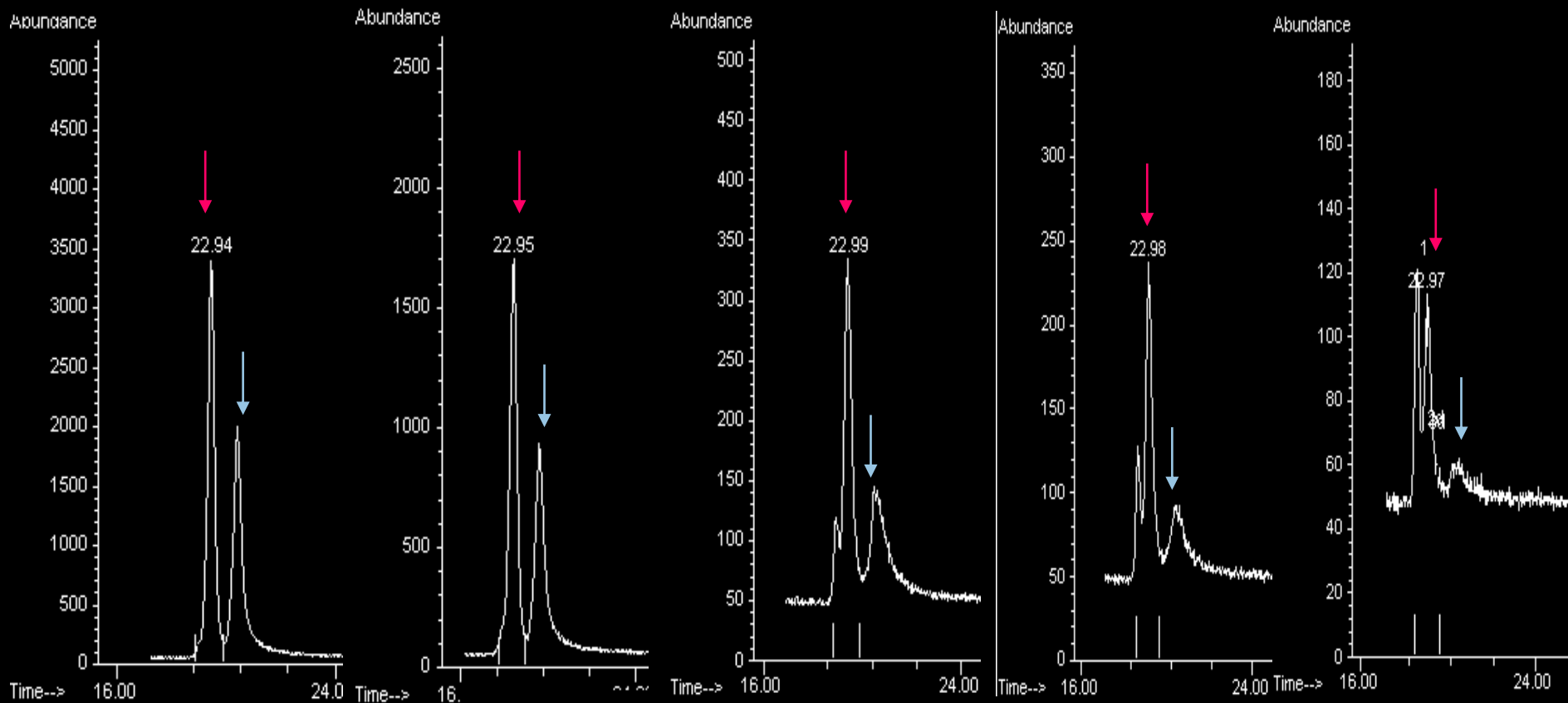
CGxCG-FID

PM_{2.5}

Centro de la Ciudad de
México, Merced

Abril 2011

Límites de detección y cuantificación del fenantreno y antraceno 178 m/z

pg/ μ L

21

10.5

5.3

2.7

0.75

Fenantreno

Antraceno

LD: 4 pg/ μ L, LC: 14 pg/ μ LLD: 15 pg/ μ L, LC: 51 pg/ μ L

6. Estudios de caso

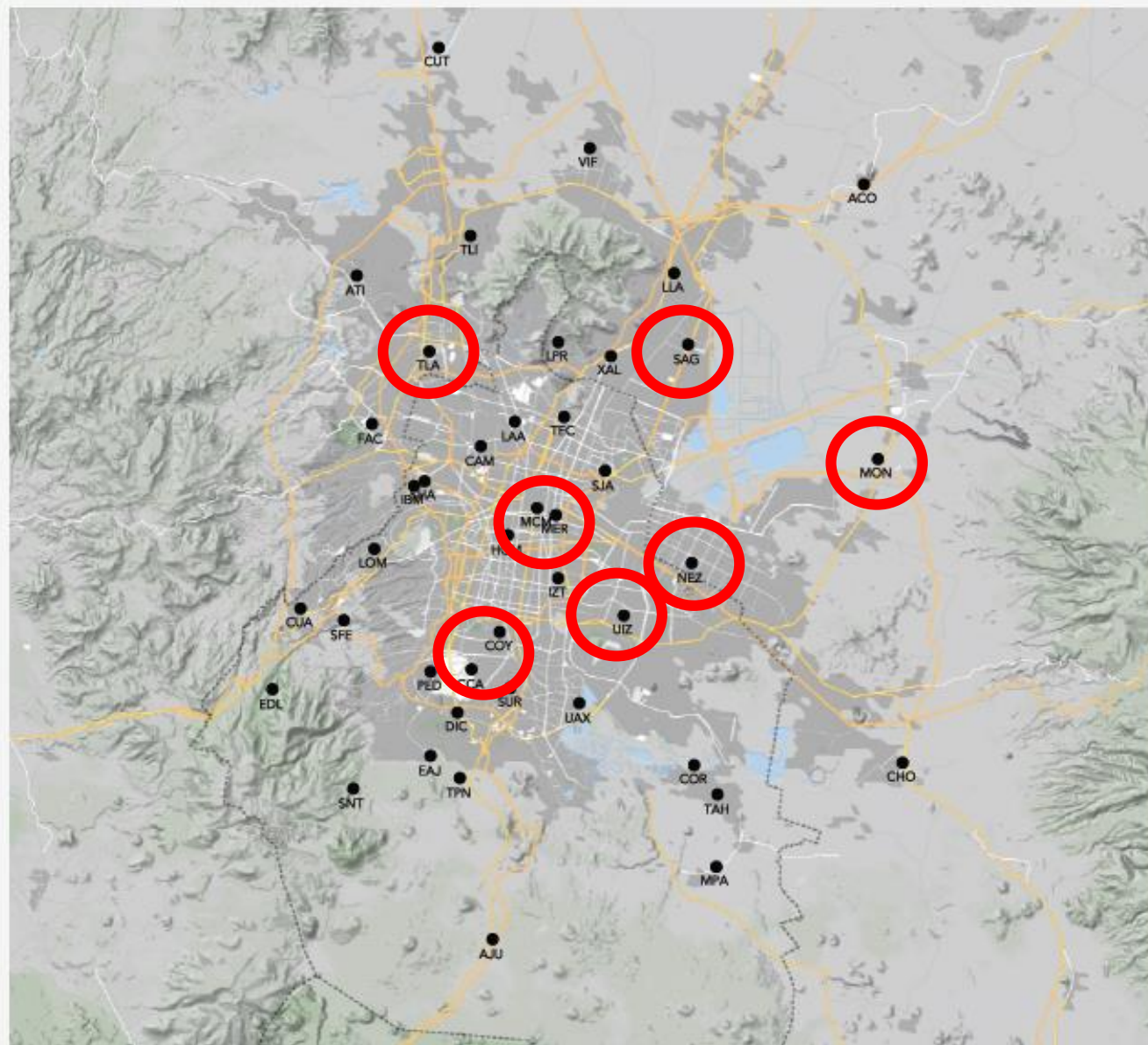
PREGUNTAS CIENTÍFICAS

- Qué componentes y/o características específicos(as) de la contaminación del aire son responsables de los efectos en la salud?
- Habrá otros indicadores de la contaminación atmosférica que:
 - Representen mejor su complejidad?
 - Sean más efectivos para tomar mejores decisiones en el manejo de la calidad del aire ?

6. Estudios de caso

Sistema de Monitoreo Atmosférico del Área Metropolitana de la Ciudad de México

Medición de contaminantes criterio
Medición de parámetros meteorológicos



Área: 148 655 ha
Población: 21.1 millones
Hogares: 7.8 millones
Industria: 70 mil
Consumo de energía: 193 mil GW/h

Vehículos: 5.3 millones
-autos particulares: 80.3%
-transporte público: 6.4%
Comercios y servicios: 884 500
Comercios: 450 700

Consumo de combustible ($\times 10^6 \text{ m}^3$)
-gasolina: 7.3
-diesel: 2.0
-LPG: 4.24
-GNC: 5936.3

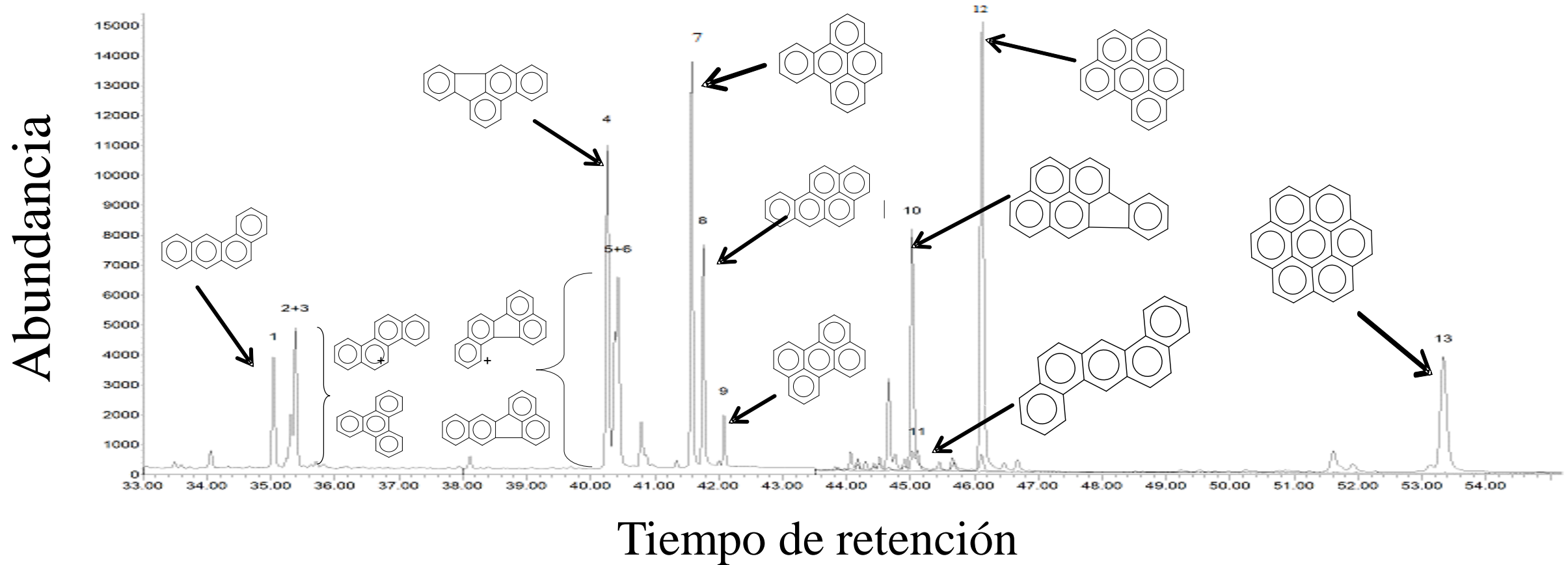
6. Estudios de caso

Mutagénicos y
cancerígenos
(IARC 2009)

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

HP-5 (J&W) 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm . He, 1.2 mL min⁻¹, 1 μL sin division, 300 °C

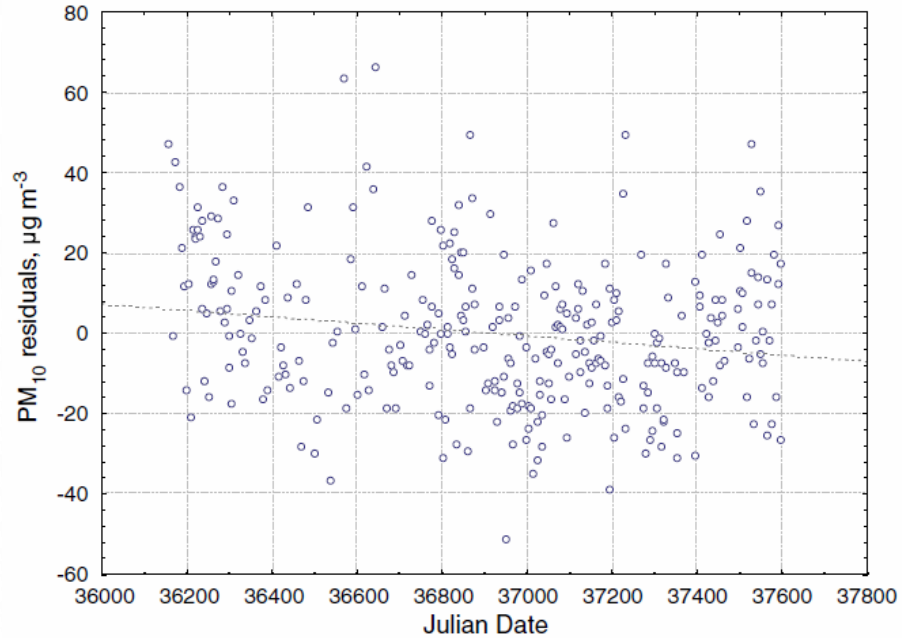
Horno: 80 °C (2'), 5 °C min⁻¹, 300 °C (10'). LT 280 °C, EM, FI 230°C, Cuadropolo 150 °C.



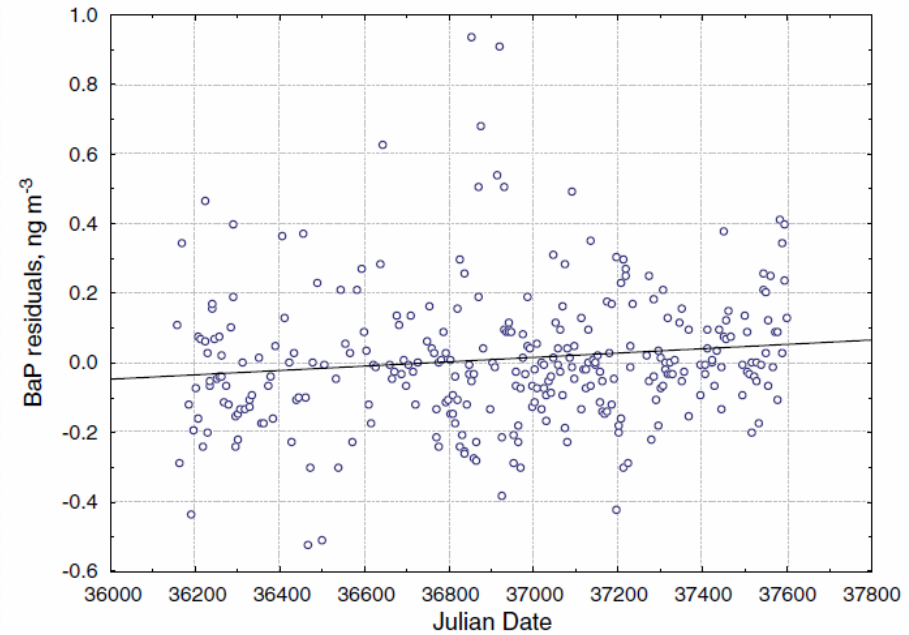
CG-EM-IE

6. Estudios de caso

PM₁₀



Benzo[a]pireno



Linear increase of total PAH mass concentration from January 1999 to December 2002. p-Level values for linear slopes and lack of fit with ANOVA analyses are indicated.

PAH	Total mass concentration increase $\mu\text{g m}^{-3}$	p (slopes)	p (lack of fit)
Phenanthrene	29	<0.04	0.31
Fluoranthene	88	<0.01	0.28
Benzo[a]pyrene	88	<0.02	0.78
Benzo[ghi]perylene	438	<0.002	0.18

Atmospheric Research 122 (2013) 199–212



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Atmospheric Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmos



Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM₁₀: Health risk and sources in southwest Mexico City

Omar Amador-Muñoz^a, S. Bazán-Torija^a, S.A. Villa-Ferreira^a, Rafael Villalobos-Pietrini^{a,*}, José Luis Bravo-Cabrera^a, Zenaida Munive-Colín^a, Leonel Hernández-Mena^b, H. Saldarriaga-Noreña^c, M.A. Murillo-Tovar^b

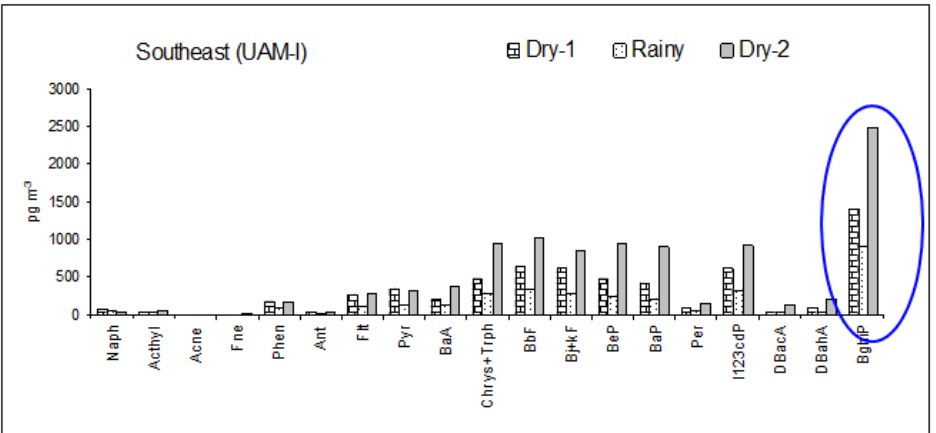
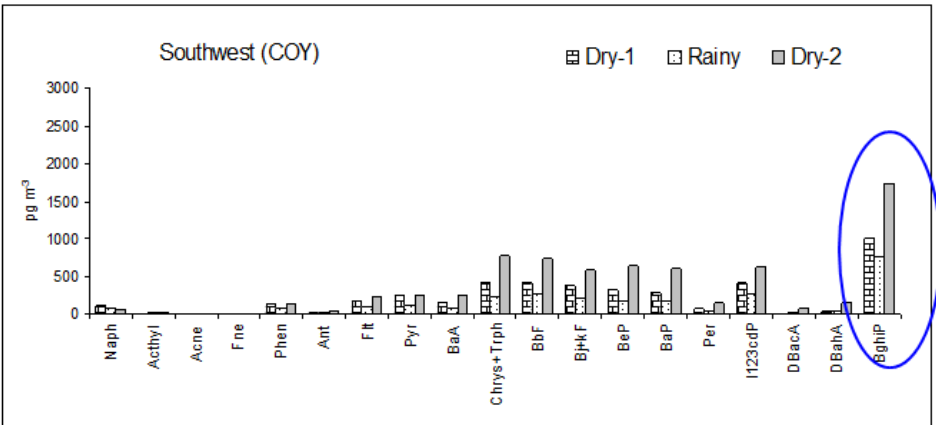
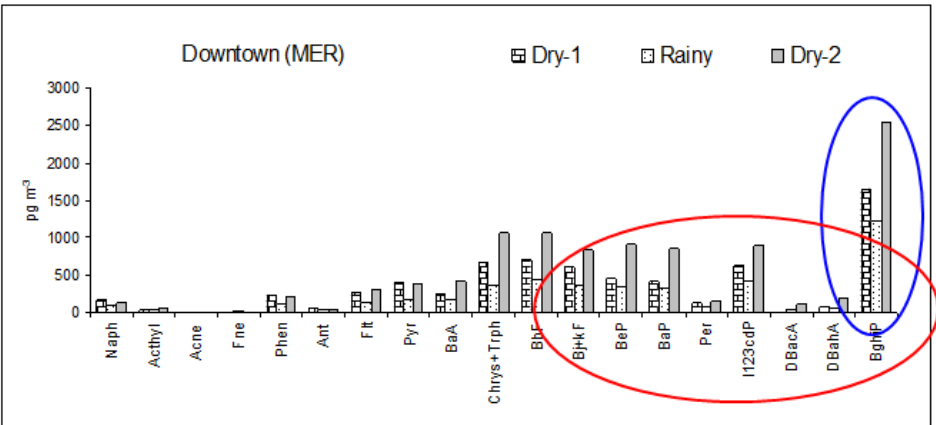
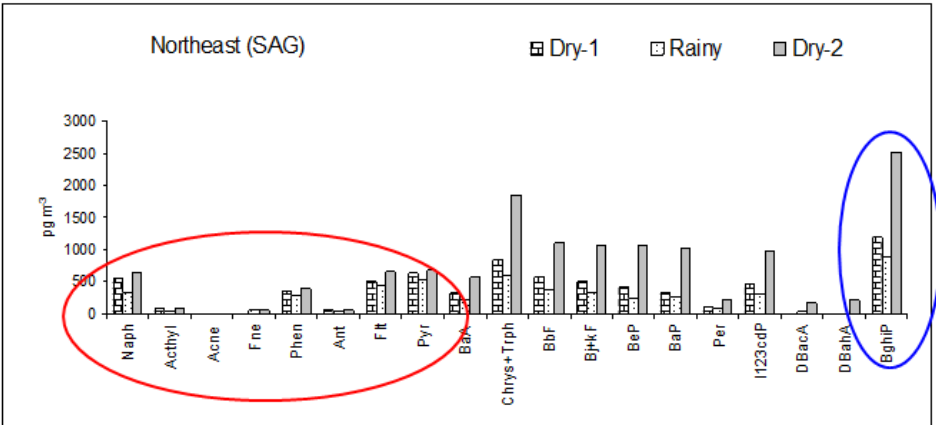
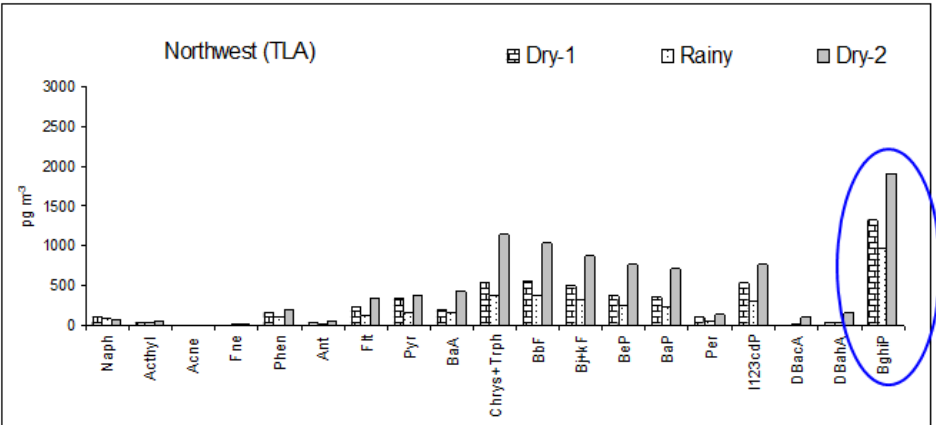
^a Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Distrito Federal, México

^b Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, Av. Normalistas 800, Guadalajara, Jalisco 44270, México

^c Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés S/N Col. República Ore, CP. 25280, Saltillo, Coahuila

6. Estudios de caso

HAP en el AMCM





Science of the Total Environment 409 (2011) 1453-1465

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

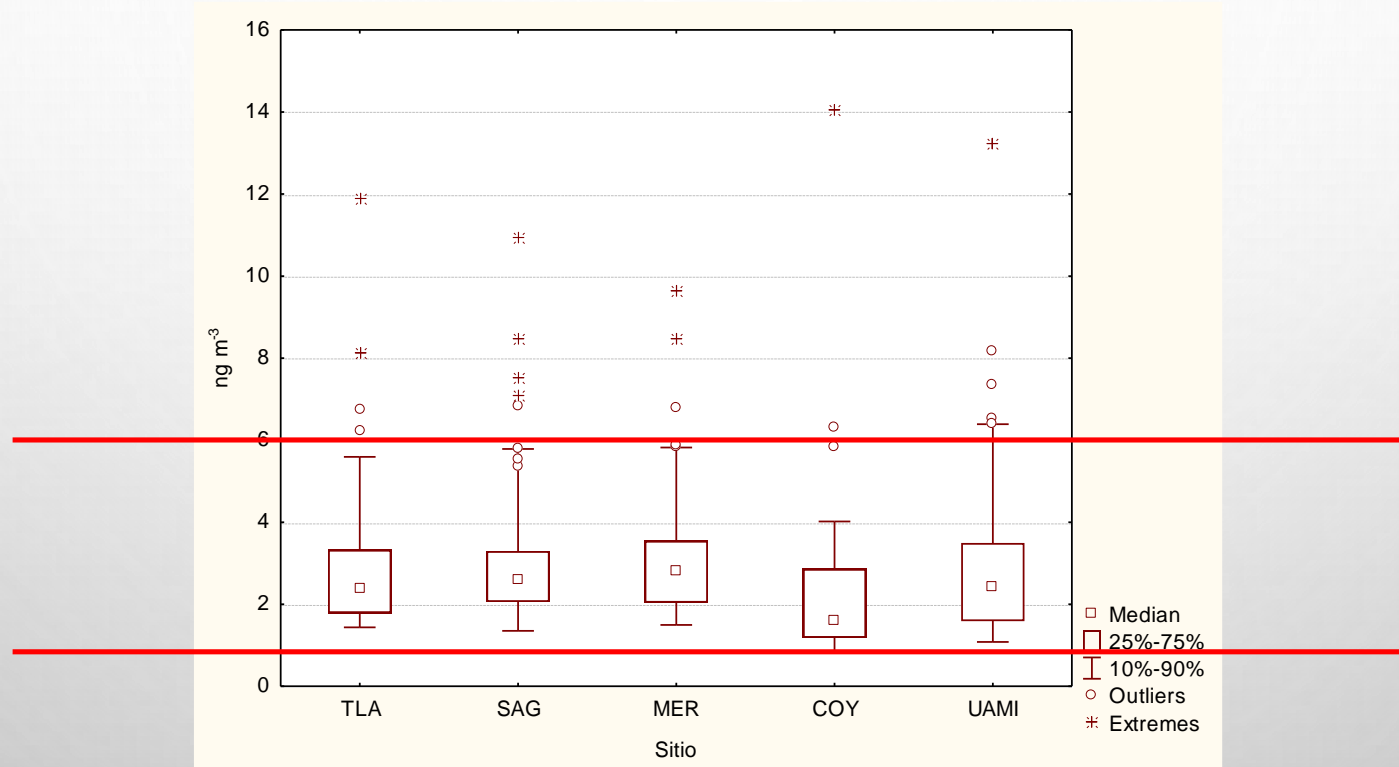
Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources

O. Amador-Muñoz^{a,*}, R. Villalobos-Pietrini^a, J. Miranda^b, L.E. Vera-Avila^c

^a Sección de Mutagénesis Ambiental, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Distrito Federal, Mexico
^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Distrito Federal, Mexico
^c Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Distrito Federal, Mexico

Impacto en salud

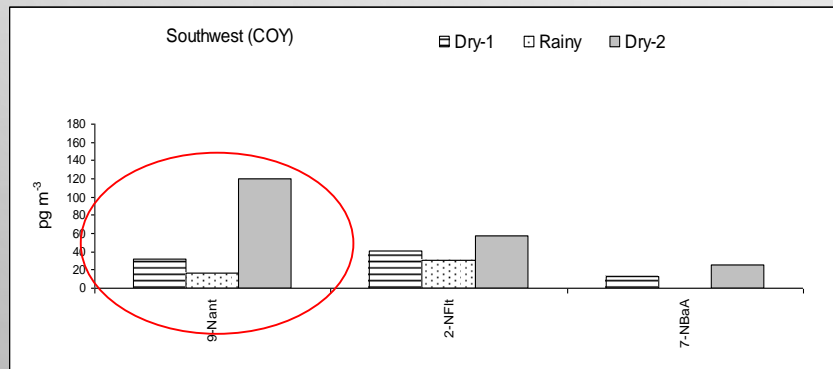
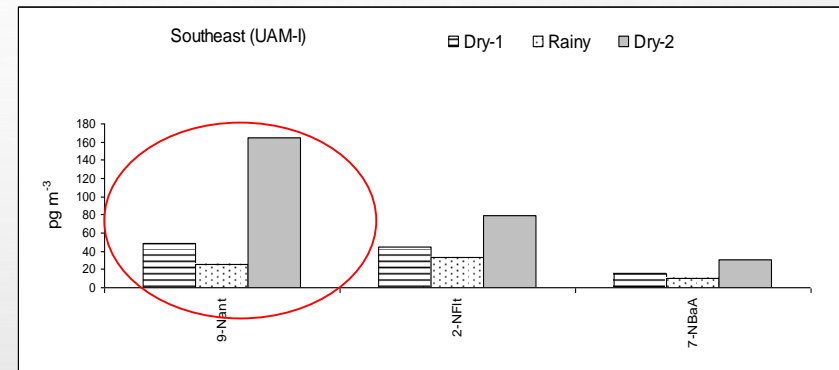
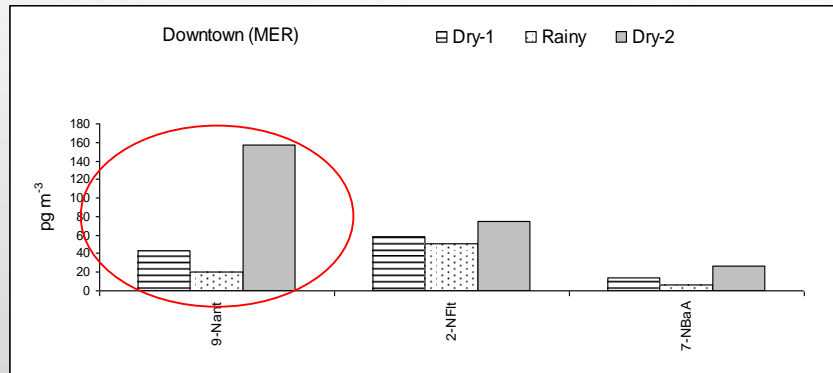
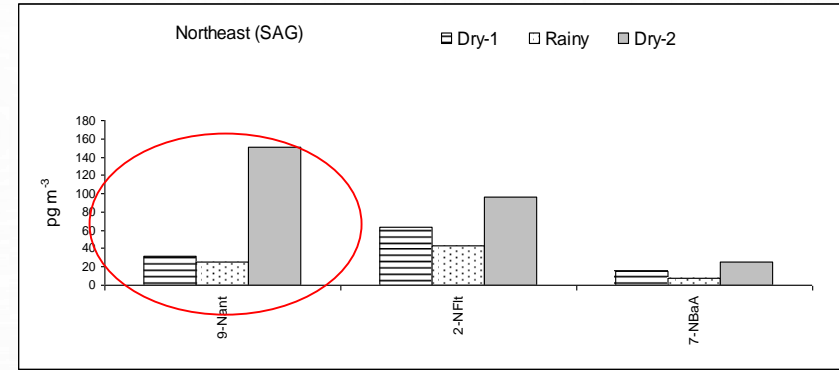
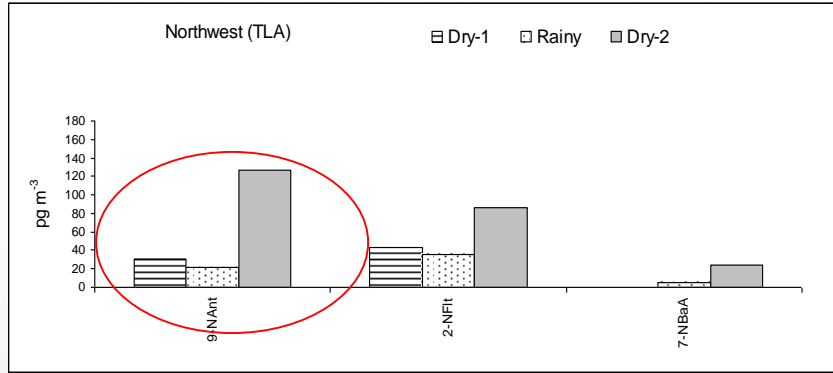
2.26-17.96 ng m⁻³ de 7 HAP-Canc. Reducción de 3.8 a 4.67 puntos en el QI
(Perera *et al.* 2009, Edwards *et al.* 2010)



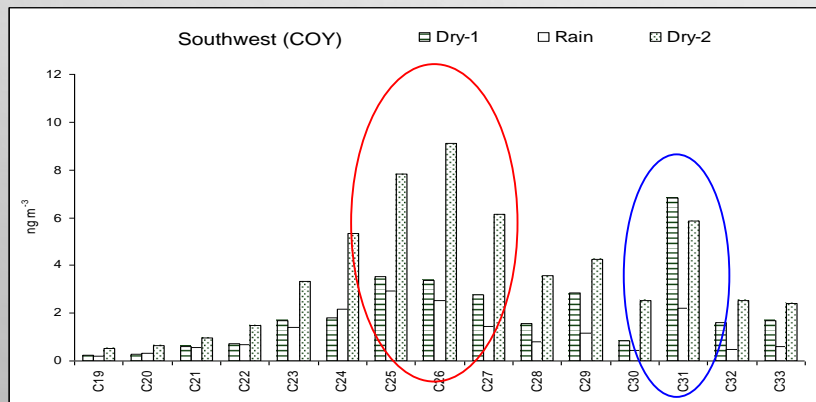
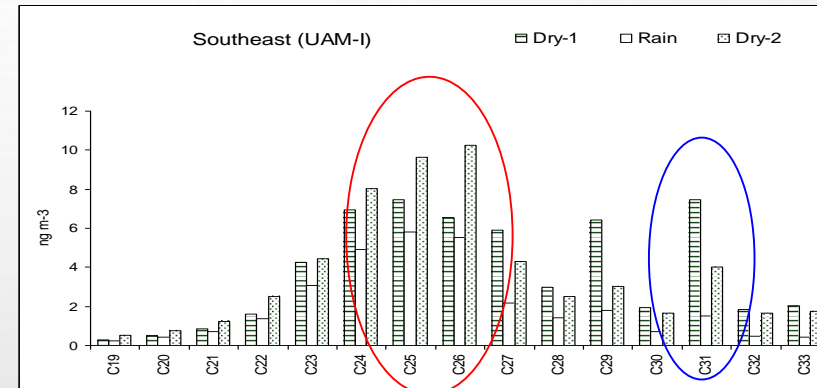
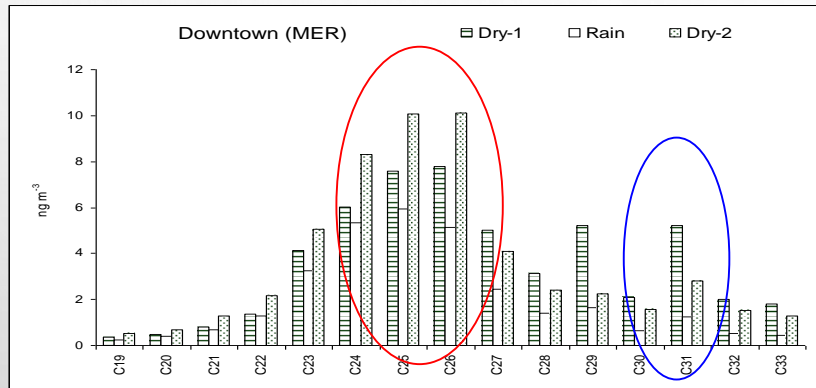
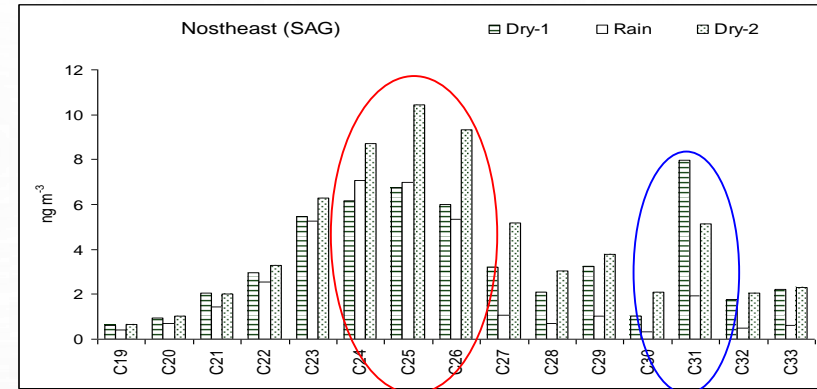
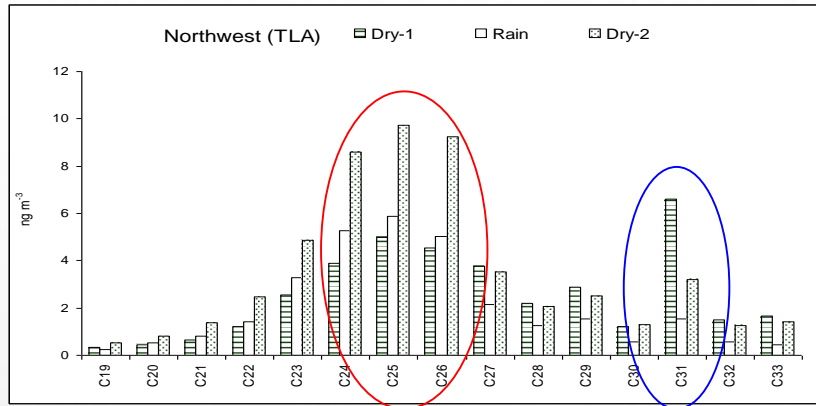
Amador-Muñoz *et al.* (2011). *Sci. Tot. Environ.* 409, 1453.

nitro-HAP

6. Estudios de caso



n-alkanos



6. Estudios de caso

AF-ACP-Varimax

Primarios

Secundarios e industria

Sitio	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Total VE, %
NO ^a	Mezcla: Pirólisis y combustión, aerosol secundario HAP individuales $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (0.7-1.0) 9-NAnt(0.8) 2-NFlt(0.6) PM _{2.5} (0.5)	Biogénico C ₂₇ -C ₃₃ (0.9-1.0)	Petrogénico C ₁₉ -C ₂₆ (0.7-0.9) NO _x (0.6)	Aerosol secundario O ₃ (0.9) 7-NBaA(0.6)	Industria SO ₂ (-0.9)	Aerosol secundario MOE(0.6)	Combustión de gasolina NO ₂ (0.7) CO(0.6)	87.9
% VE	42.7	19.6	10.1	5.9	3.9	2.9	2.8	87.9
NE ^b	Mezcla: Pirólisis y combustión, aerosol secundario HAP individuales $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (0.7-0.9) 7-NBaA(0.8) 2-NFlt(0.5)	Petrogénico C ₁₉ -C ₂₆ (0.8-1.0) C ₂₇ -C ₃₃ (0.6)	Biogénico y combustión de diesel C ₂₇ -C ₃₃ (0.6-0.7) 9-NAnt(0.5)	Biogénico C ₁₉ -C ₂₆ (0.7-0.8) PM _{2.5} (0.6)	Aerosol secundario MOE(0.8) O ₃ (0.5)	Combustión de gasolina CO y NO _x (0.6)	-	86.0
% VE	51.5	15.9	7.0	5.1	3.8	2.7	-	86.0
Centro ^c	Pirólisis y combustión HAP individuales $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (0.7-0.9) NO _x (0.6) CO(0.5)	Biogénico C ₂₇ -C ₃₃ (0.7-0.9)	Petrogénico C ₁₉ -C ₂₂ (0.8-0.9)	Aerosol secundario MOE(0.8) 7-NBaA(0.5)	Petrogénico, biogénico y aerosol secundario C ₂₇ -C ₃₃ (0.6) 9-NAnt(0.5)	Aerosol secundario PM _{2.5} y O ₃ (0.8) 2-NFlt y NO ₂ (0.7)	Industria SO ₂ (0.9)	87.2
% VE	47.3	14.3	8.0	6.8	4.3	3.9	2.6	87.2
SO ^d	Pirólisis y combustión HAP individuales $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (0.7-0.9) 9-NAnt(0.5)	Biogénico C ₂₇ -C ₃₃ (0.9)	Petrogénico C ₁₉ -C ₂₆ (0.8-0.9) C ₂₇ -C ₃₃ (0.6-0.7)	Aerosol secundario O ₃ (0.9) PM _{2.5} (0.8) 2-NFlt y 7-NBaA(0.7) MOE(0.6) 9-NAnt(0.5)	Combustión de gasolina NO _x (0.9) CO(0.8) NO ₂ (0.7)	Industria SO ₂ (0.9)	-	84.6
% VE	45.5	17.3	10.2	5.3	3.5	2.8	-	84.6
SE ^e	Pirólisis y combustión HAP individuales $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ (0.7-0.9) PM _{2.5} (0.7)	Biogénico C ₂₇ -C ₃₃ (0.9)	Petrogénico C ₁₉ -C ₂₂ (0.9)	Aerosol secundario e Industria 7-NBaA(0.8) 9-NAnt, 2-NFlt y NO ₂ (0.7) SO ₂ (0.5)	Biogénico y petrogénico C ₂₇ -C ₃₃ (0.7-0.8)	Aerosol secundario MOE(0.8) O ₃ (0.6)	Combustión de gasolina CO y NO _x (0.8)	87.6
% VE	45.4	14.1	8.4	7.0	5.6	4.4	2.7	87.6

VÍAS DE FORMACIÓN DE NITRO-HAP

Mutágenos directos al ADN (Feilberg *et al.* 2001)

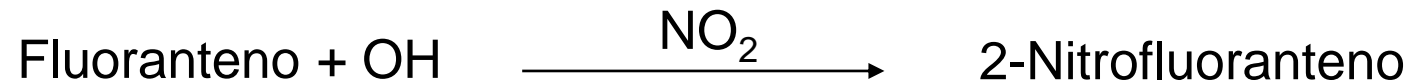
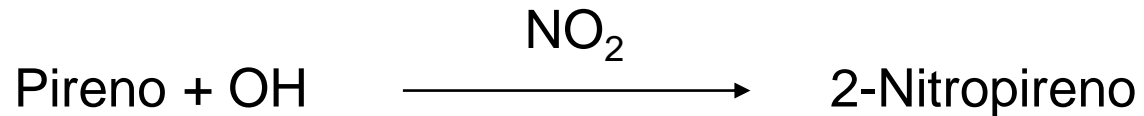
Primarios

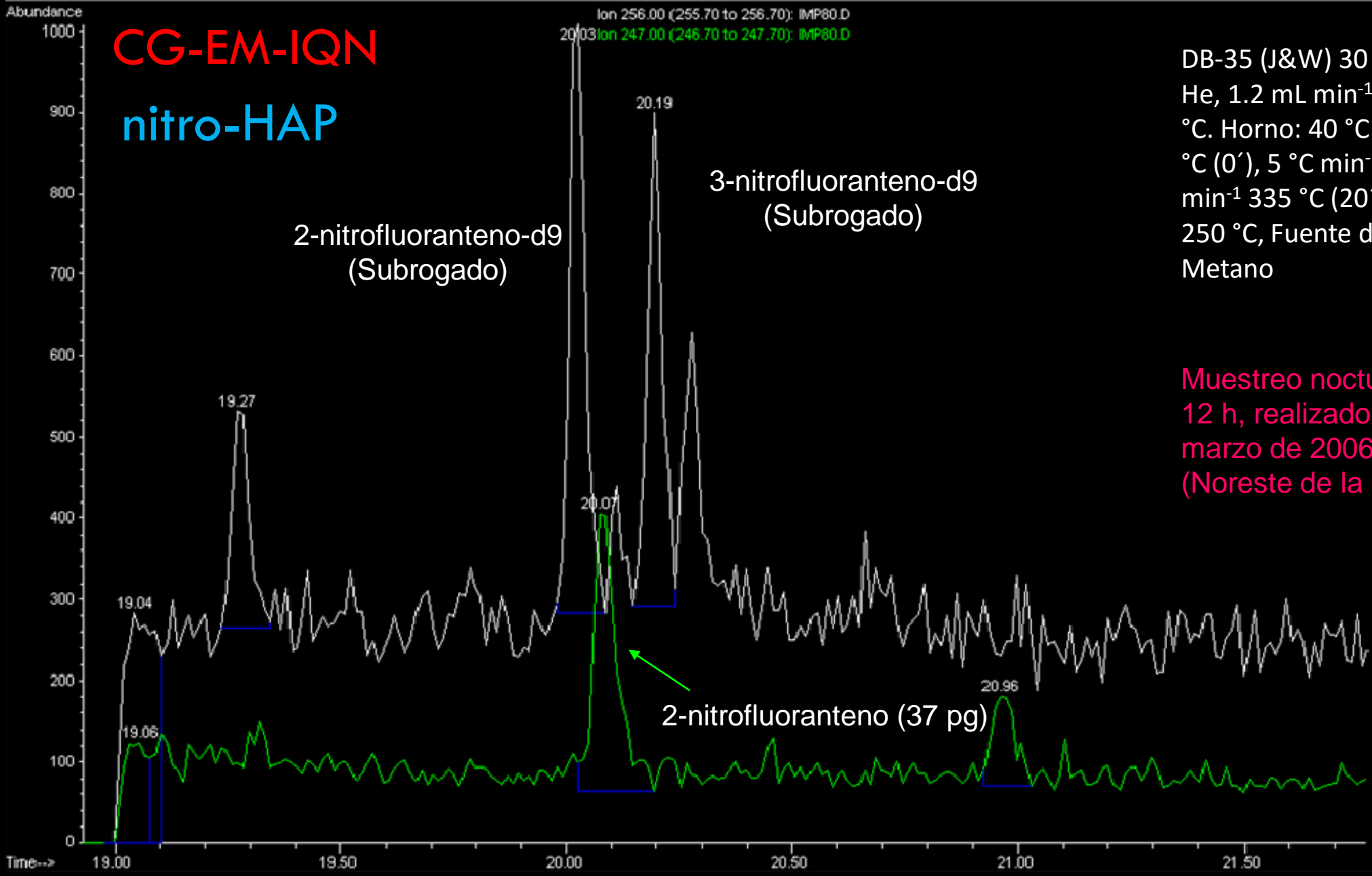
1-Nitropireno
3-Nitrofluoranteno



- Escapes de diesel
- Vía reacciones heterogéneas de nitración

Secundarios





DB-35 (J&W) 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m.
 He, 1.2 mL min⁻¹, 1 μ L sin división, 300 °C. Horno: 40 °C (1'), 50 °C min⁻¹ - 110 °C (0'), 5 °C min⁻¹, 303 °C (0'); 20 °C min⁻¹ 335 °C (20'). Masas, cuadrupolo 250 °C, Fuente de iones 150 °C. Metano

Muestreo nocturno de PM_{2.5}
 12 h, realizado del 1 al 2 de marzo de 2006 en el IMP (Noreste de la Ciudad de México)

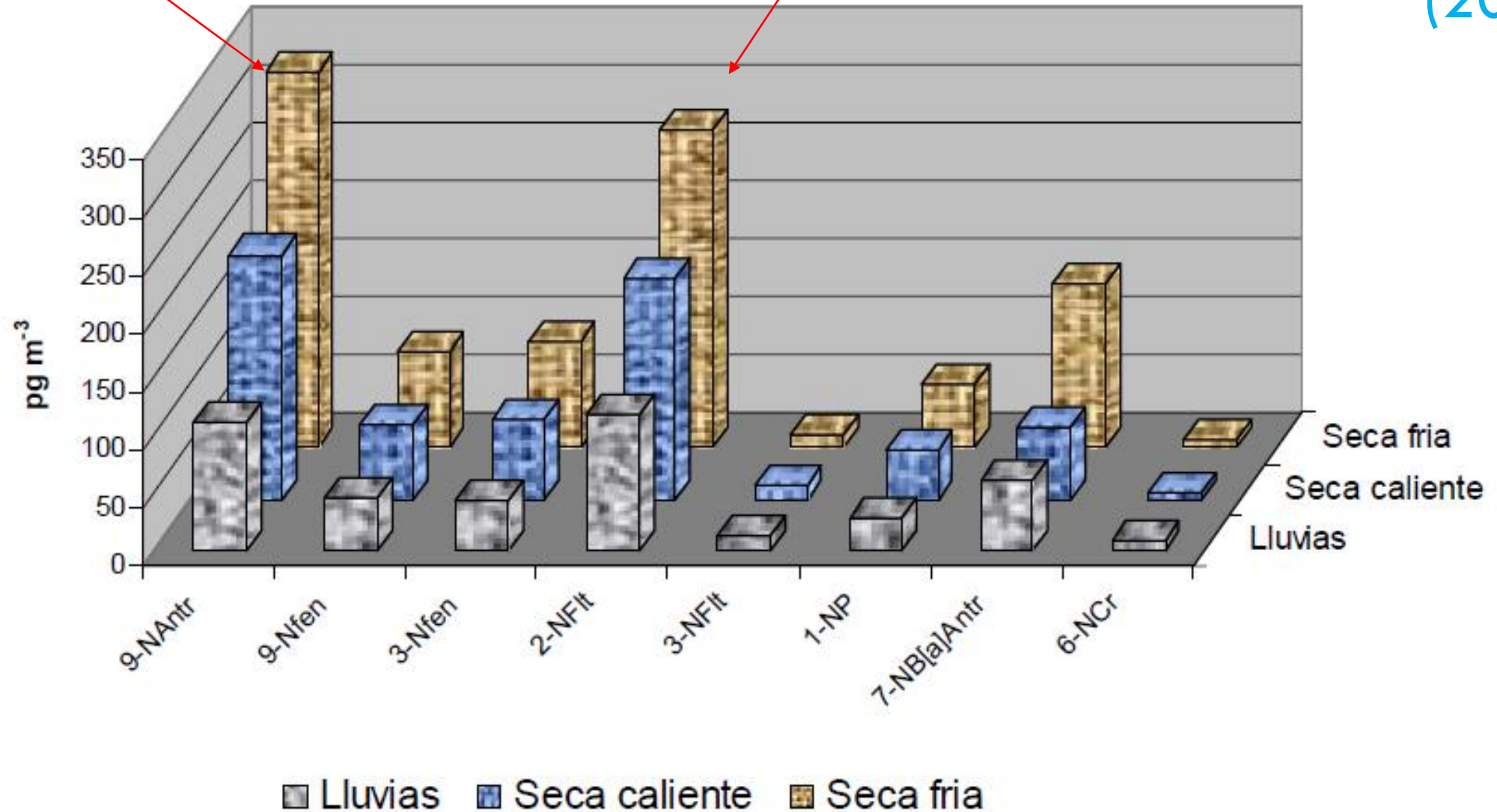
6. Estudios de caso

6. Estudios de caso

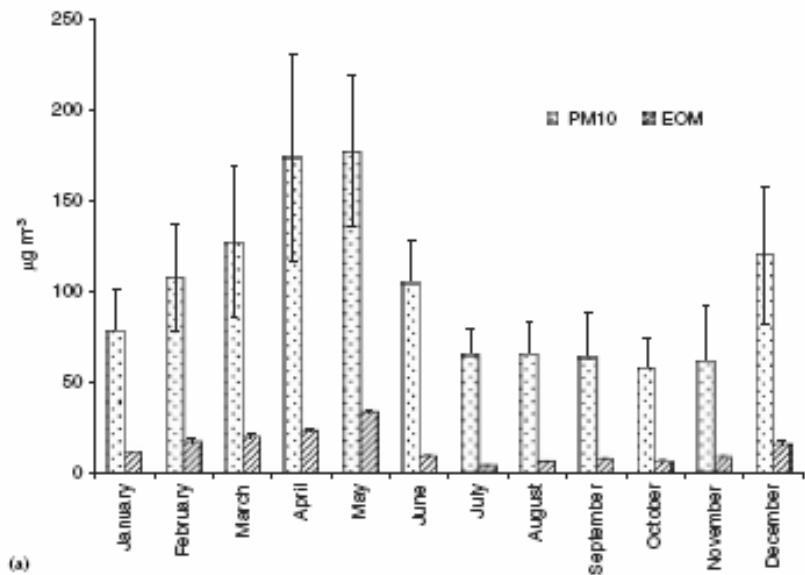
Emisión primaria

Formación secundaria

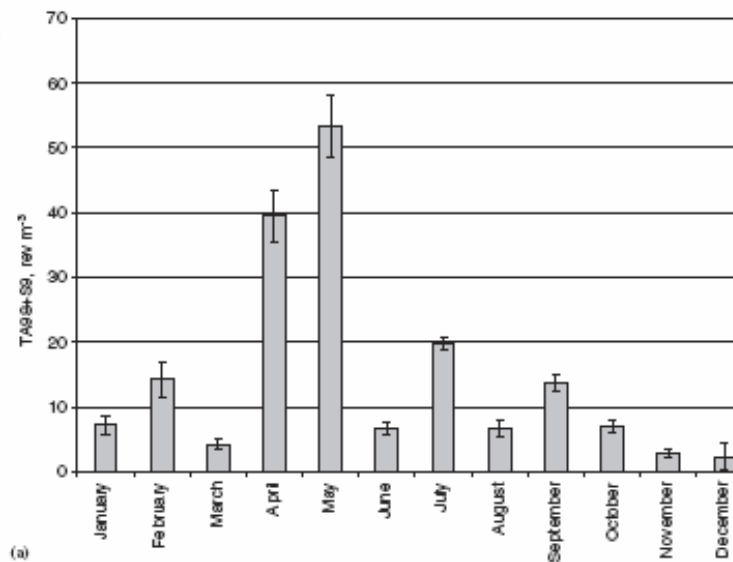
nitro-HAP
(2008)



6. Estudios de caso



(a)



(a)

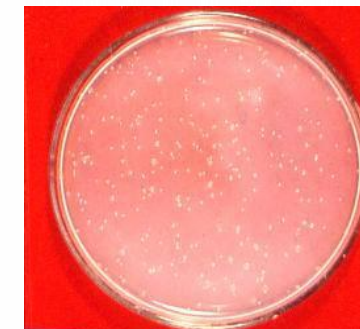
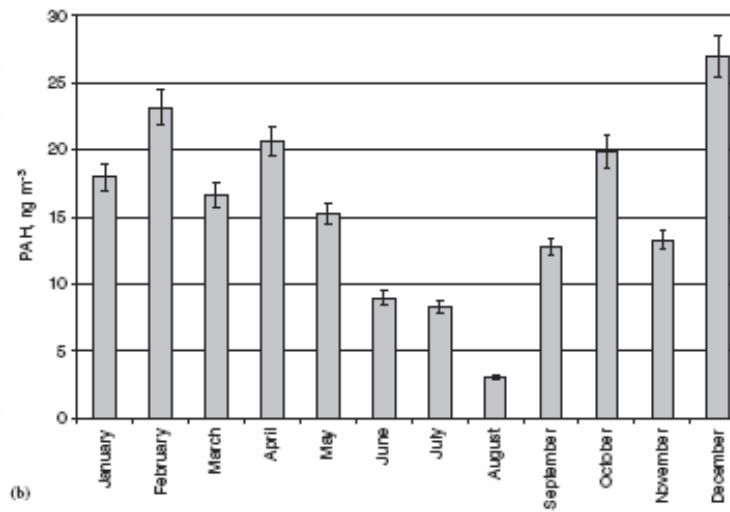


Table 2
Fire/without fire ratios of PAH^a

Phenanthrene	1.5	Benzo[<i>a</i>]pyrene	1.7
Fluoranthene	2.0	Perylene	0.5
Pyrene	1.5	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	1.1
Retene	10.9	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	1.2
Benz[<i>a</i>]anthracene	1.8	Coronene	0.5
Benzo[<i>e</i>]pyrene	1.4	PAH sum	1.4

^aIn some cases the ratios of acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, anthracene and dibenz[*a,h*]anthracene were not calculated because zero values appeared.



(b)

6. Estudios de caso

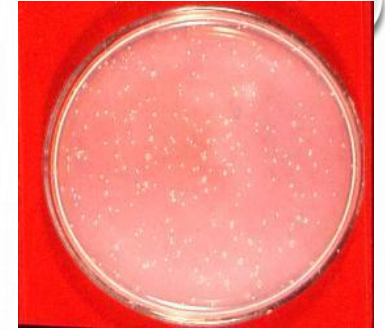
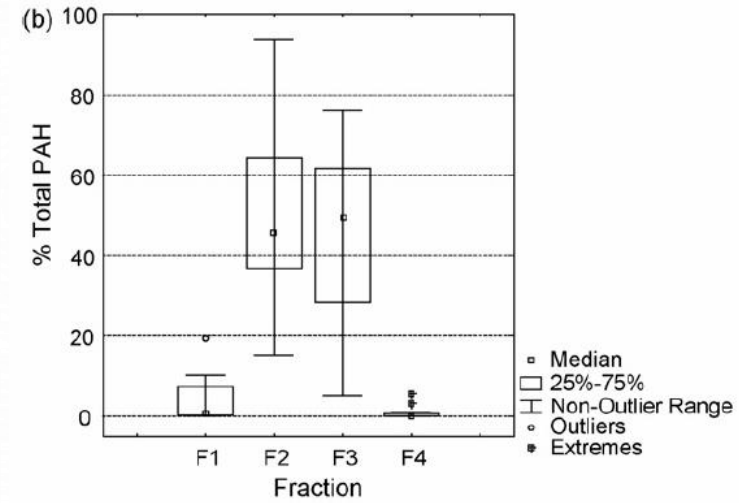
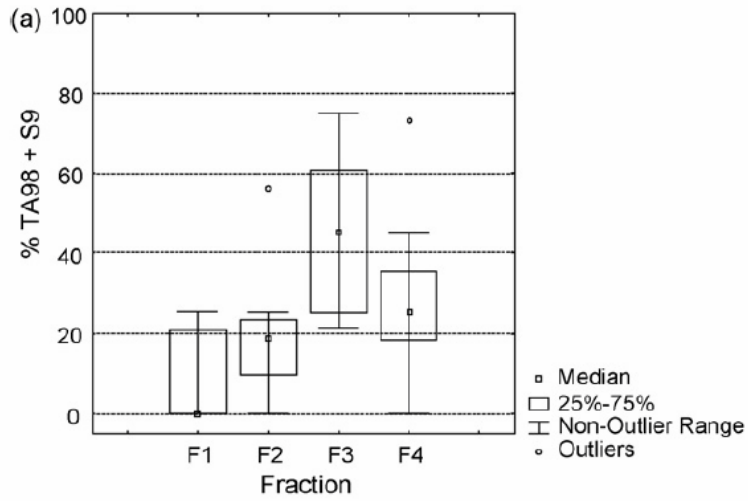


Table 3

Spearman correlation coefficients between TA98 + S9 and PAH ($n=48$), indirect acting mutagenicity of each PAH in *Salmonella typhimurium*

PAH ^a	MW (g mol ⁻¹)	TA98 + S9 ^a	<i>S. typhimurium</i> ^b
Naphthalene	128	-0.044	n.a.
Acenaphthylene	152	-0.075	n.a.
Acenaphthene	154	-0.290	n.a.
Fluorene	166	0.028	(-)
Phenanthrene	178	0.169	(-)
Anthracene	178	0.192	n.a.
Fluoranthene	202	0.220	(+)
Pyrene	202	0.133	(+)
Retene	234	0.061	n.a.
Benz[<i>a</i>]anthracene	228	0.320	(+)
Chrysene + Triphenylene	228	0.298	(+) and (+)
Benzo[<i>e</i>]pyrene	252	0.369	(+)
Benzo[<i>a</i>]pyrene	252	0.304	(+)
Perylene	252	0.295	(+)
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	276	0.421	(+)
Dibenzo[<i>a,h</i> + <i>a,c</i>]anthracenes	278	0.376	(+) and (+)
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	276	0.319	(+)
Coronene	278	0.406	(+)
Total PAH	-	0.299	-

Bold values: $p < 0.05$, n.a.: not available.

^a The correlations were done with the percentage values of each variable.

^b (+) mutagenic and (-) not mutagenic (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>).

6. Estudios de caso

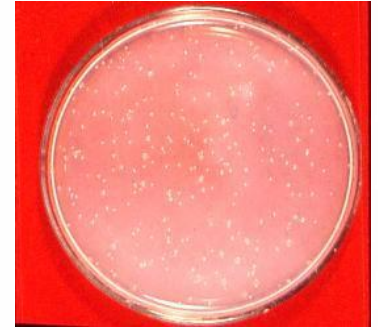
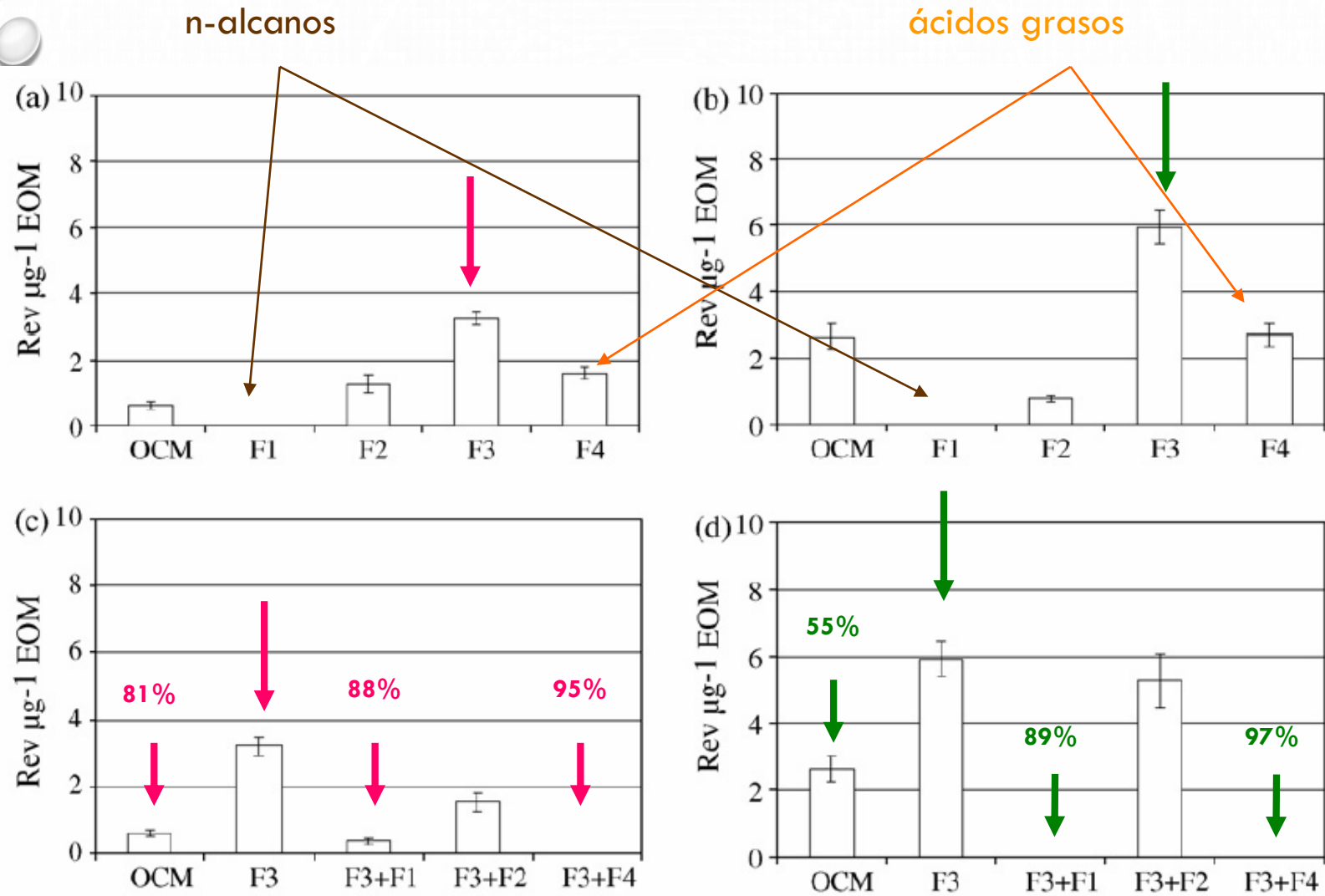
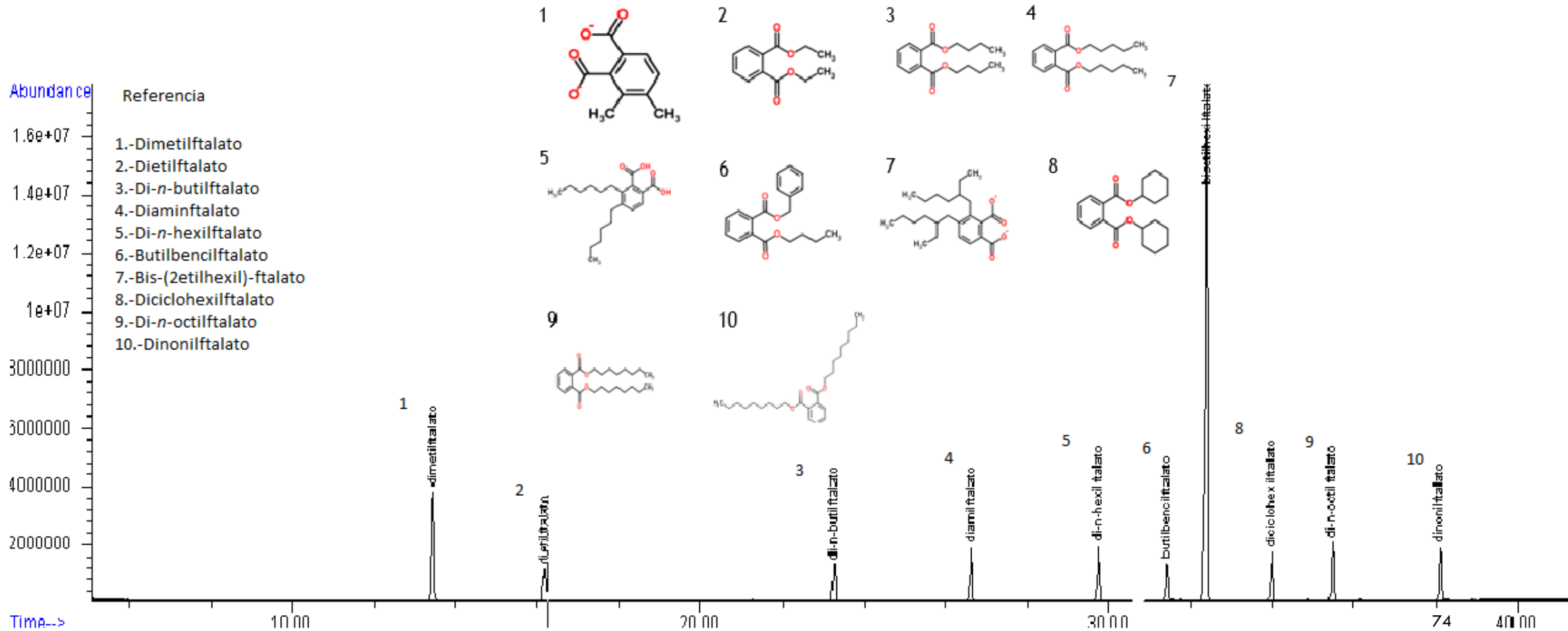


Fig. 3. Mutagenic potency of extracted organic matter (EOM) of January 1998 in the OCM and in its fractions (a) with TA98 + S9 and (b) with YG1021; and the mutagenic response caused by the combinations of F3 with F1, F2 and F4 in TA98 + S9 (c) and YG1021 (d).

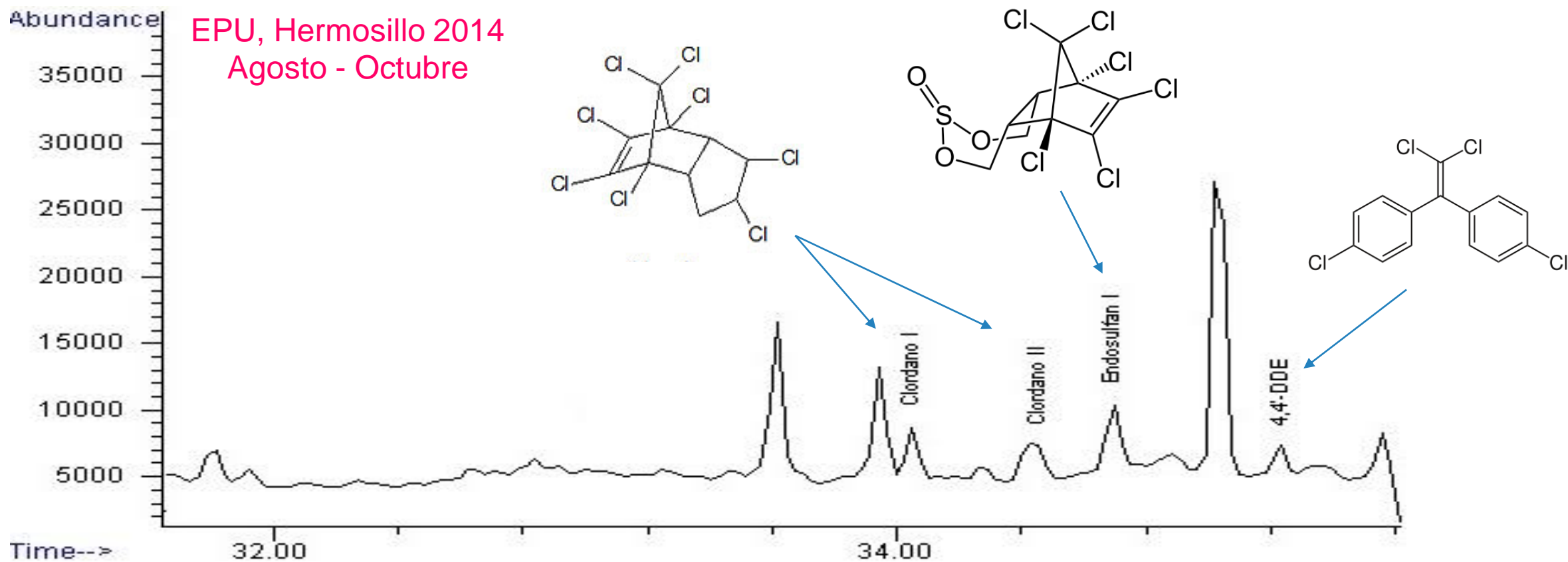
Ftalatos (Industriales)

(Disruptores endócrinos, Hoyer 2001)



Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) en Muestreadores Pasivos

CG-EM-IQN



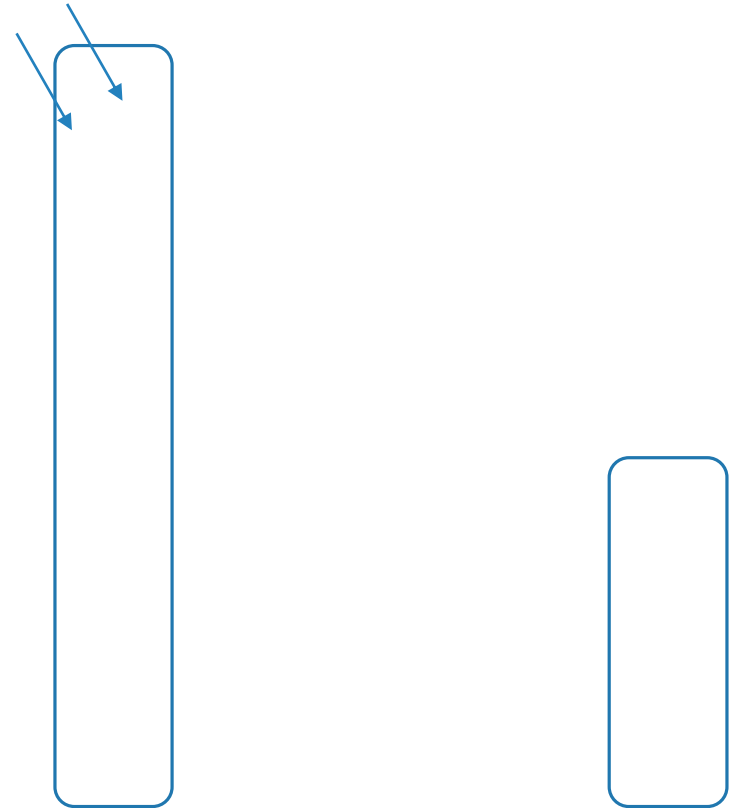
Eliana Arias Loaiza, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM

6. Estudios de caso

Organoclorados en el aerosol atmosférico Muestreadores Pasivos, 2014, 1° y 2° trimestres



Altzomoni 3985 msnm



HAP y nitro-HAP en diesel y biodiesel de origen animal (B5, B10 y B17)

Experimentos en campo



Experimentos en laboratorio



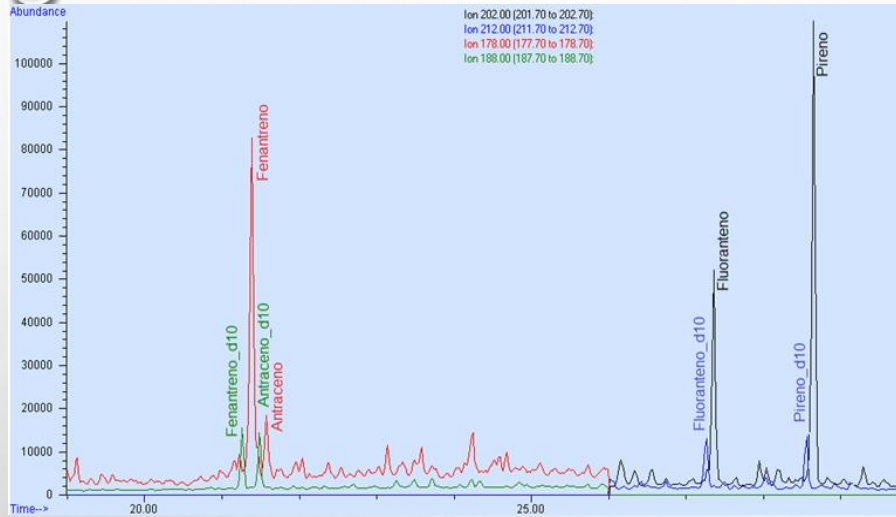
Motor Mercedes Benz (diferentes rpm)



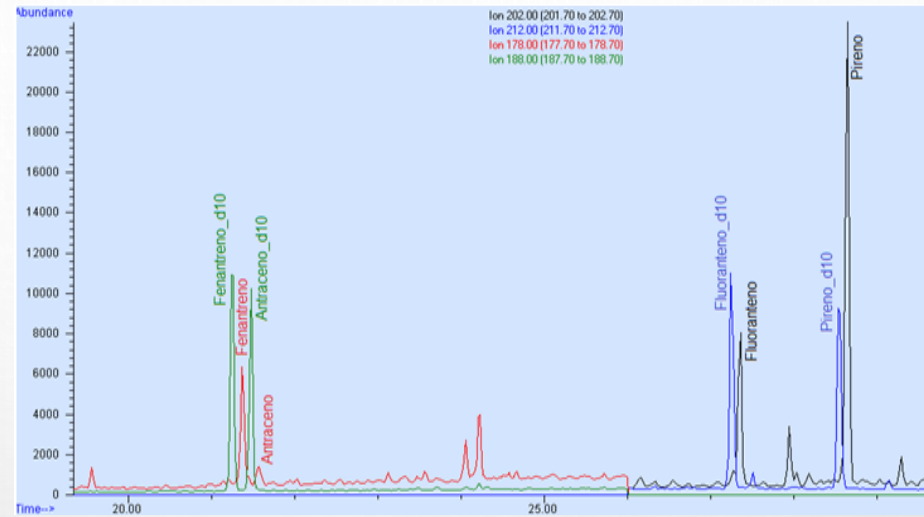
Colecta de partículas

HAP y nitro-HAP en diesel y biodiesel de origen animal (B5, B10 y B17)

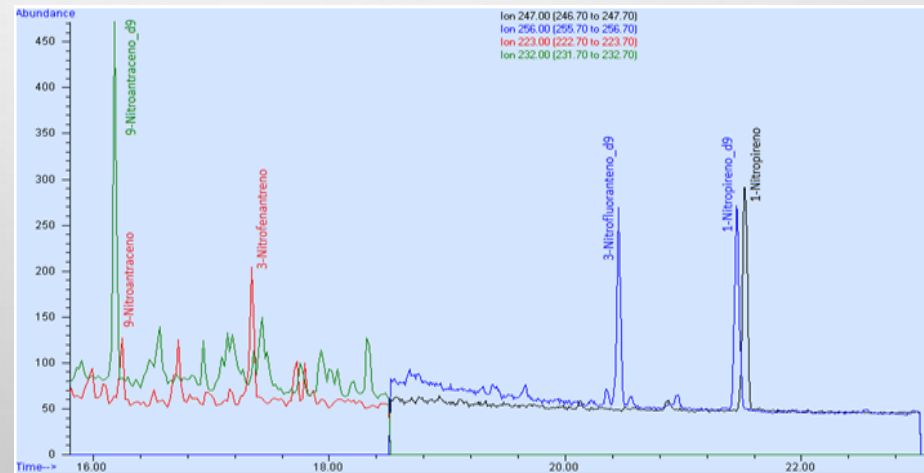
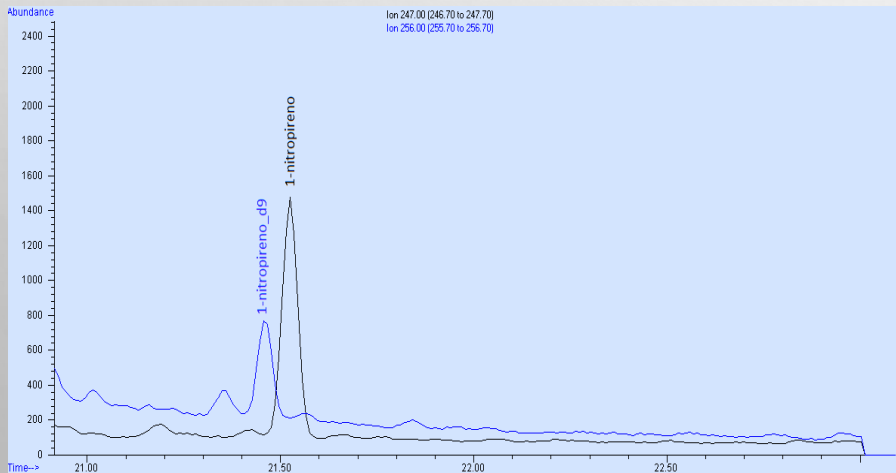
Diesel (106 Nm y 1684 RPM)



B5 (100 Nm y 1784 RPM)



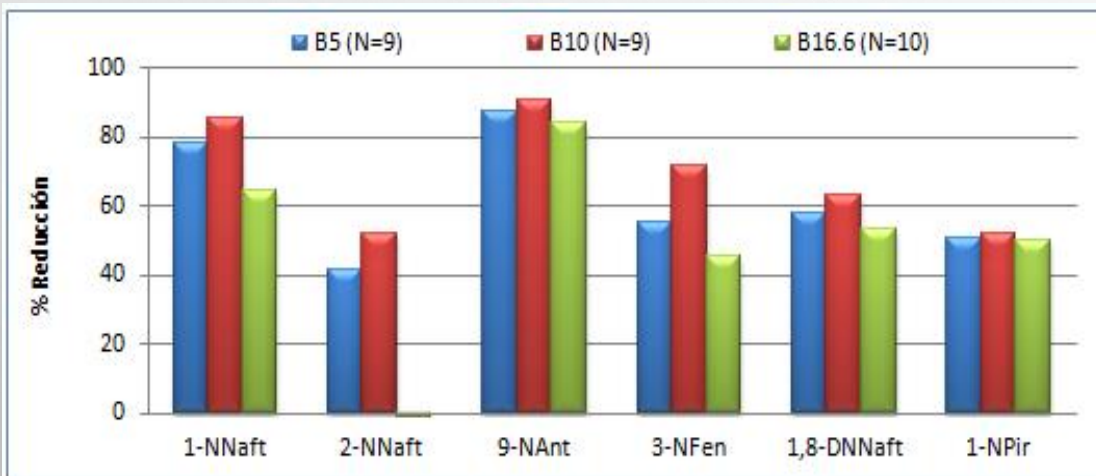
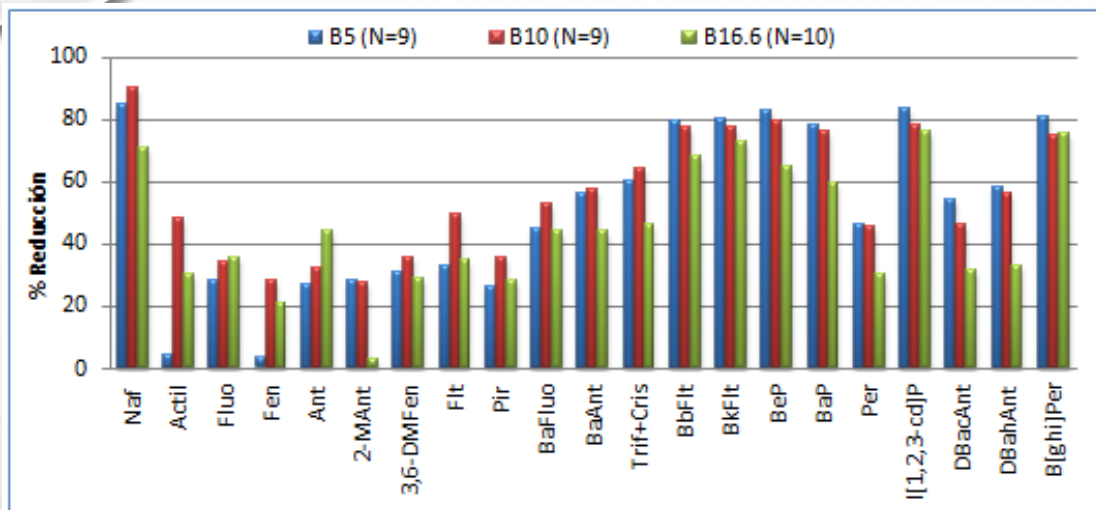
CG-EM-IE



CG-EM-IQN

6. Estudios de caso

Porcentajes de reducción de HAP y nitro-HAP



Abreviaturas

- 1: Cancerígeno en humanos
- 2A: Probable carcinogénico en humanos
- 2B: Posible carcinogénico en humanos
- 3: Cancerígeno en animales de experimentación

MED (P10-P90)

- B5: 54 % (26-83 %)
- B10: 53 % (32-78 %)
- B17: 44% (28-73 %)

MED (P10-P90)

- B5: 56 % (46-82 %)
- B10: 67 % (52-88 %)
- B17: 51 % (22-74 %)

Evidencia de carcinogenicidad de HAP (IARC 1983, 1987, 1998)

HAPs	Cancerígeno
Fenantreno	3
Pireno	3
Benzo[a]antraceno	2A
Benzo[b]fluoranteno	2B
Benzo[k]fluoranteno	2A
Benzo[a]pireno	1
Dibenzo[a,h]antraceno	2A
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2B
Dibenzopirenos	2A

nitro-HAPs	Carcinogenicidad
1-Nitronaftaleno	3
2-Nitronaftaleno	3
9-Nitroantraceno	3
5-Nitroacenafteno	2B
2-Nitrofluoreno	2B
3,9-Dinitrofluoranteno	2B
1-Nitropireno	2B
4-Nitropireno	2B
1,6-Dinitropireno	2B
1,8-Dinitropireno	2B
6-Nitrocriseno	2B

7. Generación de nuevo conocimiento: Aerosol Atmosférico Orgánico Secundario

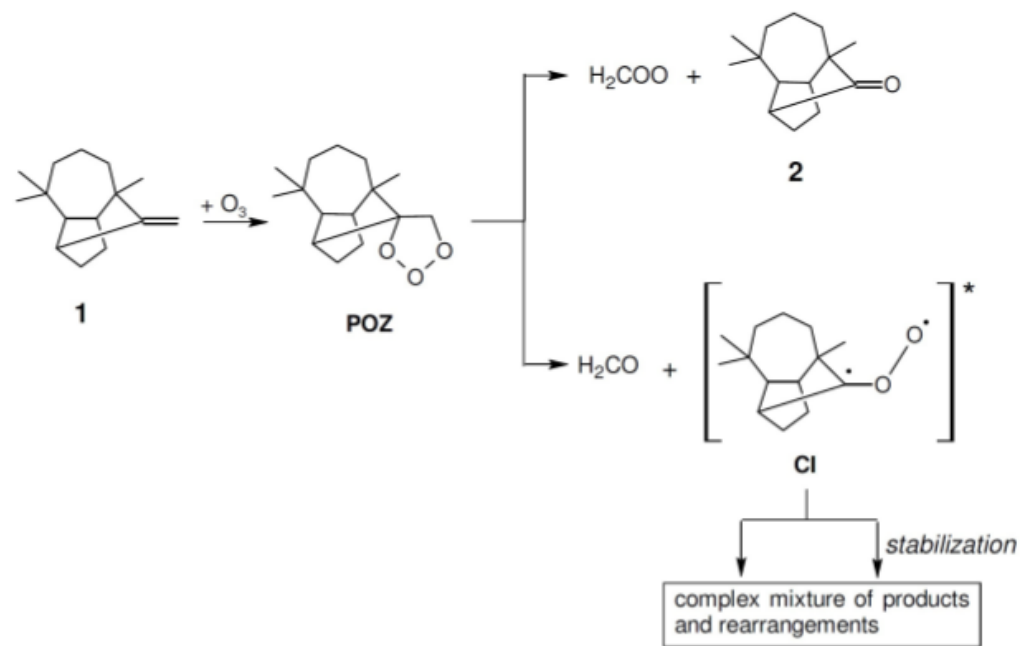
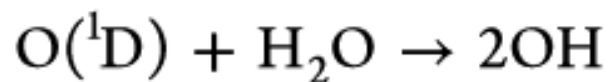
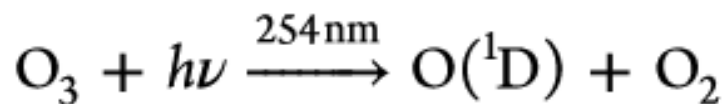
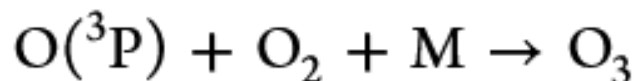
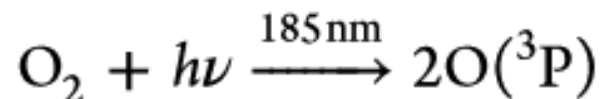
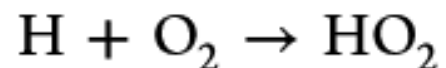
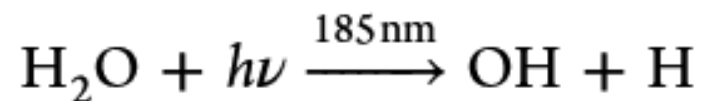
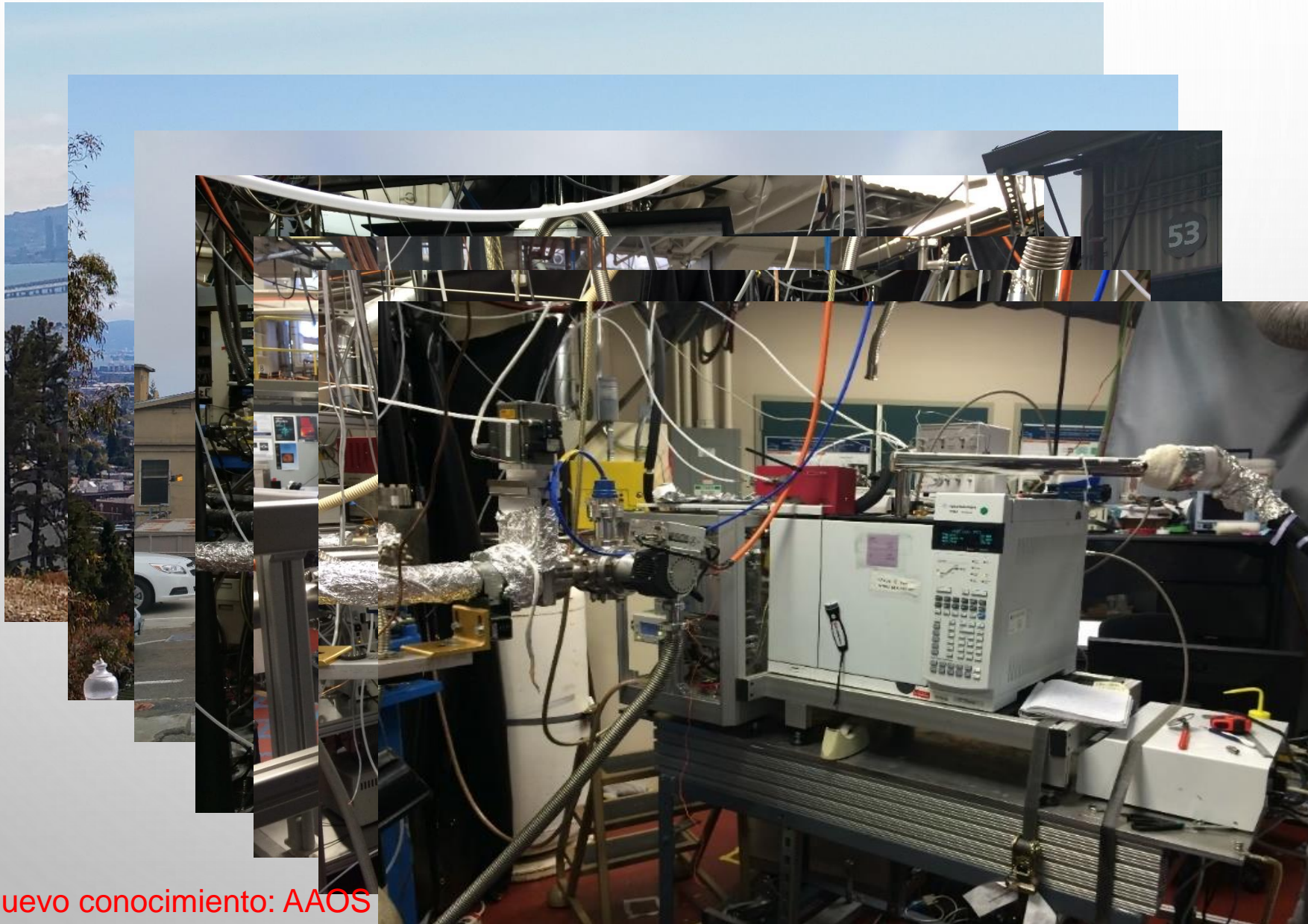


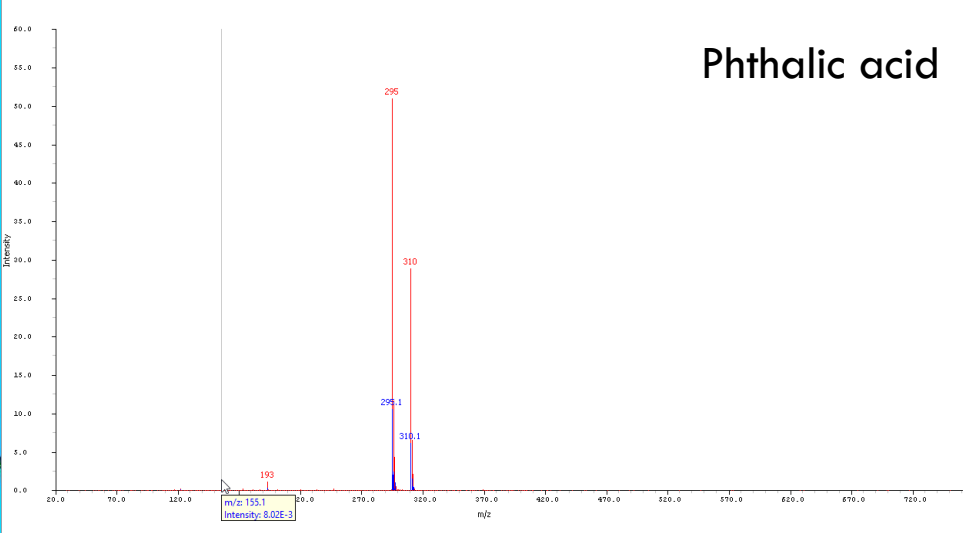
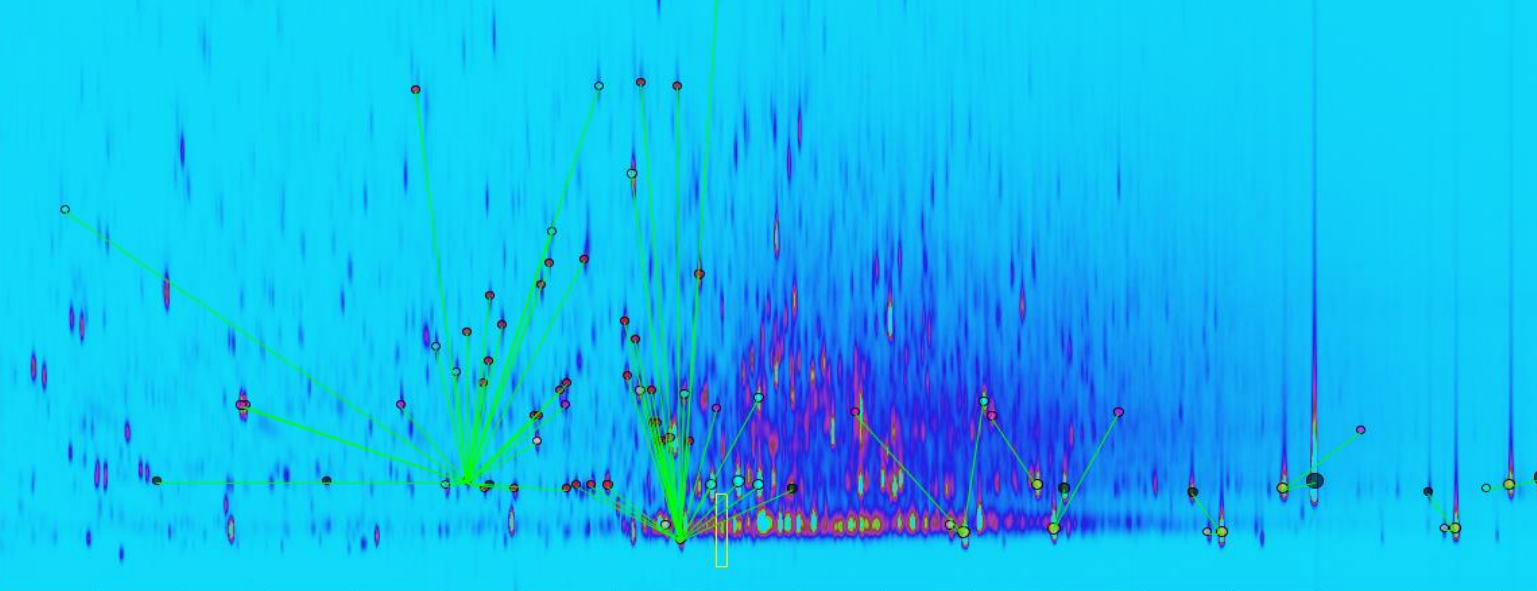
Fig. 1. Theoretical initial ozonolysis reaction pathway for longifolene (1) based on work on β -pinene by Nguyen et al. (2009).

Advance Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory



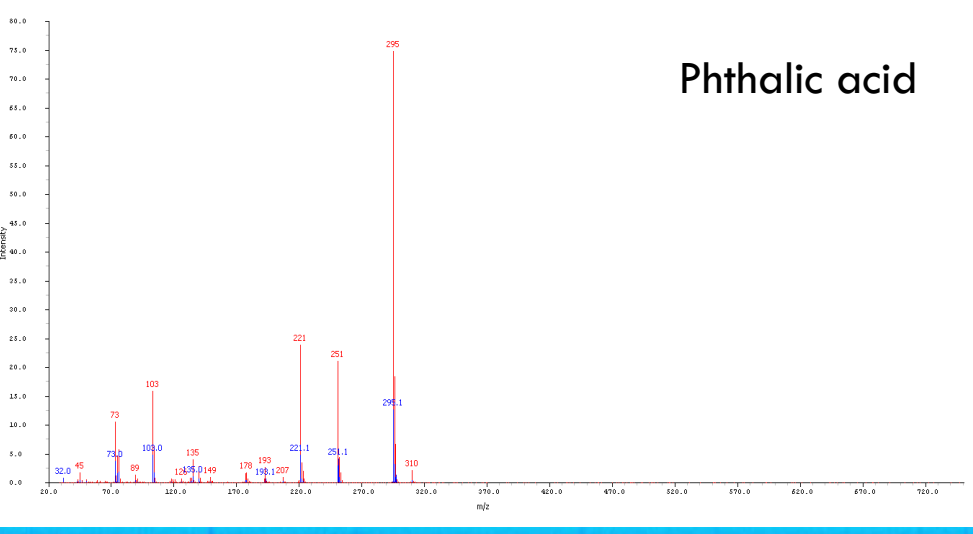
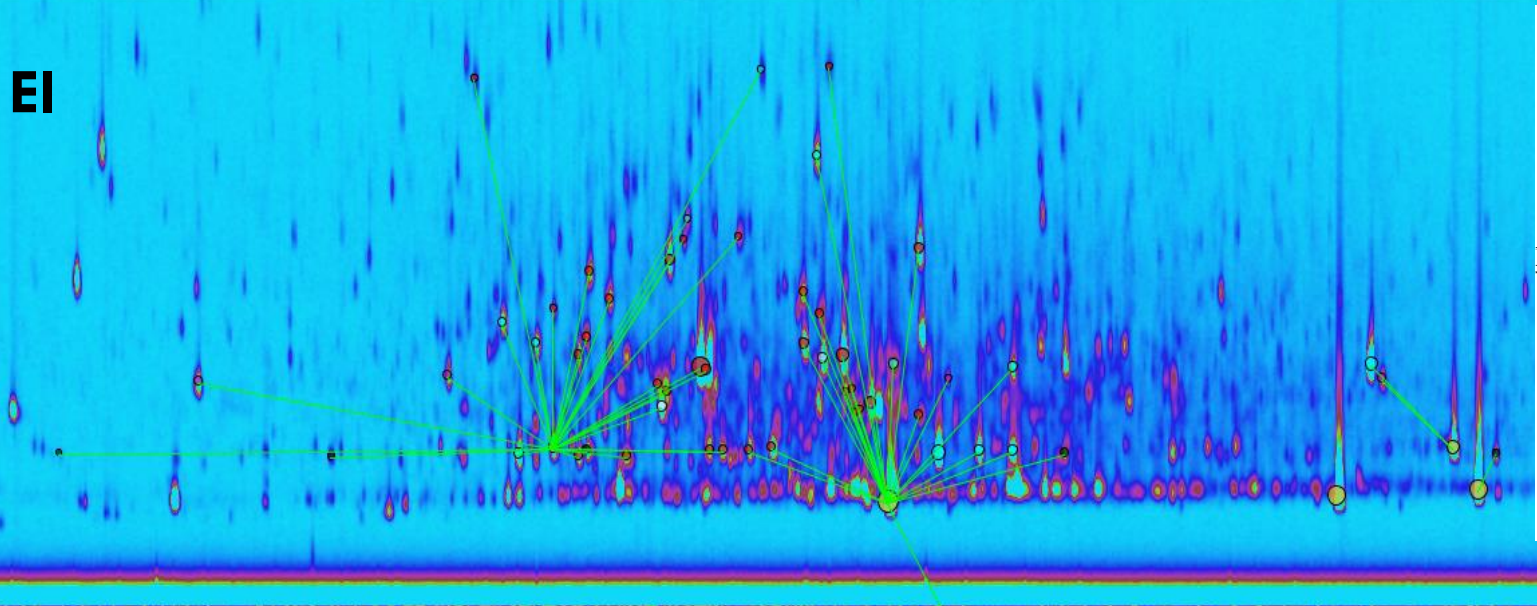
VUV

SOA from 9 n-alkanes standard mixture



Phthalic acid

EI



Phthalic acid

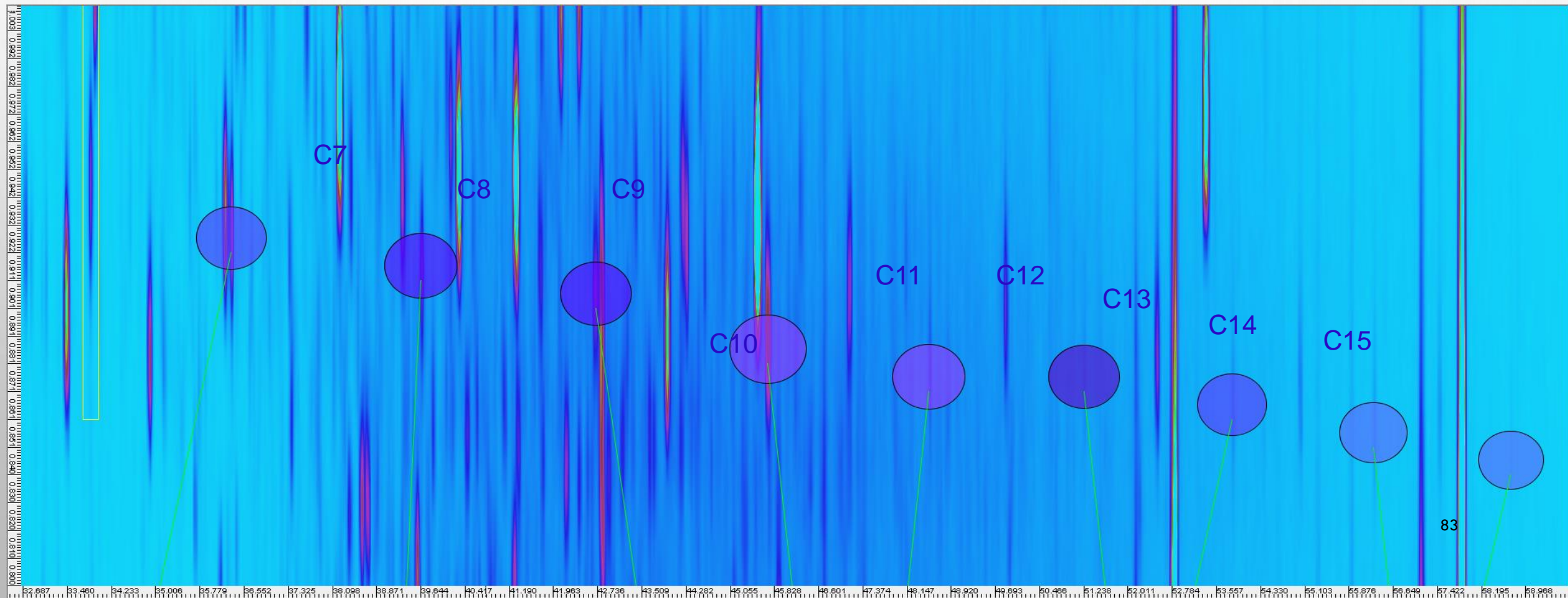
7. Generación de nuevo conocimiento: AAOS



Aerosol Orgánico Secundario

Oxidación de hidrocarburos emitidos por aceite

Diácidos



Contaminantes Orgánicos Atmosféricos – Efectos en salud

- Los efectos en la salud están relacionados con la mezcla compleja de la contaminación del aire, más bien que con un contaminante individual.¹
- Estudios toxicológicos y epidemiológicos sugieren que los contaminantes combinados pueden tener efectos sinérgicos y no lineales.^{2,3}
- Actualmente existe incertidumbre para identificar las fuentes o los componentes más peligrosos de las partículas.^{4,5}

¹ Kioumourtzoglou *et al.* (2015). *Epidemiology*, 26, 321; ² Costa y Dreher (1997). *Environ. Health Perspect.* 105, 1053; ³ Thurston *et al.* (2013). *NPACT Study 4. Mortality and Long-Term Exposure to PM_{2.5} and Its Components in the American Cancer Society's Cancer Prevent Study II cohort*; Health Effects Institute: Boston, MA; ⁴ Stanek (2011). *Atmos. Environ.* 45, 5655; ⁵ HEI NPACT Review Panel (2013). *Executive Summary. HEI's National Particle Component Toxicity (NPACT) Initiative*; Health Effects Institute: Boston, MA.

Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Tecnologías Verdes

oam@atmosfera.unam.mx

