

ESTUDIO ESPACIAL DEL CARBONO ELEMENTAL PRESENTE EN LA FRACCIÓN RESPIRABLE DE LAS PM_{2.5} MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE TOLUCA

Spatial study of elemental carbon present in the respirable fraction of PM_{2.5} through Rutherford backscattering spectrometry in the Metropolitan Area of the Toluca Valley

Marco Antonio MARTÍNEZ MEDINA, José LÓPEZ MONROY
Raúl Venancio DÍAZ GODOY* y Jaime MORENO ALCÁNTARA

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Carretera México Toluca s/n, La Marquesa, 52750 Ocoyoacac, Estado de México, México.

*Autor para correspondencia: raul.diaz@inin.gob.mx

(Recibido: enero de 2019; aceptado: noviembre de 2019)

Palabras clave: dispersión coulombiana, método analítico nuclear, iones retrodispersados, masa atómica, colisión elástica, espectro de energía.

RESUMEN

El carbono origina compuestos que se caracterizan por tener en su estructura átomos enlazados a otros elementos como oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Muchos de ellos son de gran utilidad para los seres vivos; sin embargo, otros como el monóxido y el dióxido de carbono son considerados de alto riesgo para las poblaciones que los inhalan, además de su impacto en el cambio climático. Por ello la vigilancia de las concentraciones de carbono en la atmósfera es vital. Esta investigación tiene como objetivo determinar la presencia y concentración del carbono elemental en las partículas suspendidas con diámetro aerodinámico igual o menor que 2.5 µm por medio de la técnica de espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés). Durante la campaña de muestreo (noviembre 2016-noviembre 2017) se recolectaron 10 muestras en seis sitios de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca y se analizaron con el acelerador tándem Van de Graaff. Se utilizó un haz de protones con energía de 2.5 MeV, el cual colisionó elásticamente con los átomos de la muestra (blanco), los cuales fueron dispersados a cierto ángulo y energía, caracterizando a la masa del centro dispersor. Las partículas así dispersadas fueron registradas por un detector de barrera superficial, obteniéndose un espectro de energía. El análisis de los espectros se realizó con el programa SIMNRA.

Key words: coulombian dispersion, nuclear analytical method, backscattered ions, atomic mass, elastic collision, energy spectrum.

ABSTRACT

Carbon originates compounds that are characterized by having atoms linked to other elements in their structure, such as oxygen, hydrogen and nitrogen. Many of them are very useful for living beings; however, others such as monoxide and carbon dioxide are considered of high risk for the populations that inhale them, in addition to their impact

on climate change. Therefore, monitoring carbon concentrations in the atmosphere is vital. This research aims to determine the presence and concentration of elemental carbon in suspended particles with aerodynamic diameter equal to or less than 2.5 μm by means of the backscattering technique of Rutherford. For this, 10 samples were collected at six sites in the Toluca Valley Metropolitan Area during the sampling campaign (November 2016–November 2017) and analyzed with the Van de Graaff tandem accelerator. A proton beam was used, with energy of 2.5 MeV, which collided elastically with the atoms in the sample (target), being dispersed at a certain angle and at an energy, characterizing the mass of the dispersing center. The particles thus dispersed were registered by a surface barrier detector, obtaining an energy spectrum. The spectrum analysis was done with the SIMNRA software.

INTRODUCCIÓN

El carbono origina tipos de compuestos como los hidrocarburos, alcoholes, aminas, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc., que se caracterizan por tener en su estructura átomos de carbono enlazados vía hidrógeno a átomos de otros elementos como carbono, oxígeno y nitrógeno. Muchos de los compuestos que contienen carbono son de gran utilidad para los seres vivos; sin embargo, otros como el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂) son considerados como de alto riesgo para las poblaciones que los inhalan, además de su impacto en el cambio climático. Por ello la vigilancia de las concentraciones de carbono en la atmósfera es de vital importancia.

Existen diversos estudios a nivel nacional e internacional que examinan los efectos de la contaminación del aire en la salud y han encontrado evidencias de una amplia gama de efectos reales y potenciales, tanto respiratorios como cardiovasculares y de otra índole. Esto incluye estudios epidemiológicos de exposición al aire contaminado a corto y largo plazo en poblaciones, así como investigaciones clínicas de exposición humana controlada y exámenes de toxicología en laboratorios y animales. Estos estudios han reportado —entre otros efectos de la contaminación del aire— aumento de la mortalidad prematura, exacerbación del asma, aumento de las hospitalizaciones y visitas a las salas de emergencia, y pérdida de días de trabajo y escuela (OMS 2006). Tanto a nivel nacional como internacional, se ha documentado que incrementos temporales de la contaminación del aire están asociadas con efectos a la salud (Hak-Kan et al. 2013, Lu et al. 2015); por ejemplo, se ha identificado que la contaminación del aire puede inducir aumento en la incidencia de infecciones respiratorias (Hernández-Cadena et al. 2000), síntomas respiratorios como tos y respiración difícil o dolorosa y reducción de la función pulmonar (Samoli et al. 2016), bronquitis crónica (Orduz-García et al.

2013), ataques de asma (Rosas et al. 1998), reducción de la variabilidad cardiaca (Holguín et al. 2003), e incremento en el número de defunciones (Pope et al. 2002, Reyna et al. 2012, Hoek et al. 2013, Guojun et al. 2016) y visitas hospitalarias (Romieu et al. 1996, Téllez-Rojo et al. 1997, Atkinson et al. 2014). Asimismo, la exposición a la contaminación del aire durante el embarazo y periodos tempranos de la vida se ha asociado con nacimientos prematuros, retraso en el crecimiento intrauterino, bajo peso al nacer, síndrome de muerte temprana y mortalidad infantil (Lacasaña et al. 2005, Wigle y Arbuckle 2007, Kampa y Castanas et al. 2008).

Dentro de los contaminantes atmosféricos resaltan por su impacto a la salud el material orgánico e inorgánico que se encuentra en el material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual que 2.5 μm (PM_{2.5}), que es la fracción respirable capaz de llegar a los alveolos y eventualmente entrar en el torrente sanguíneo (Vargas 2011).

De acuerdo con datos del Centro de Transporte Sustentable de México (CEMDA 2012), el transporte representa una de las principales fuentes de emisiones contaminantes y de consumo energético en el país. En 2006 generó el 20 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero (GEI), de los cuales el 93 % corresponde a vehículos automotores. Este sector consume el 95 % de la gasolina del país, asociado principalmente a vehículos ligeros (INECC 2013). En 2010, el parque vehicular total en México se conformaba por más de 24 millones de unidades, con una proyección de casi 54 millones para 2035 (**Fig. 1**).

En términos generales se aprecia que los vehículos particulares representan la mayoría de la flota, con el 53 % del total. Enseguida se encuentran los vehículos de carga, que representan aproximadamente el 32 % del total. El 15 % restante corresponde a vehículos de transporte de pasajeros, entre los que se incluyen autobuses, vehículos de autotransporte masivo y vehículos ligeros de pasajeros.

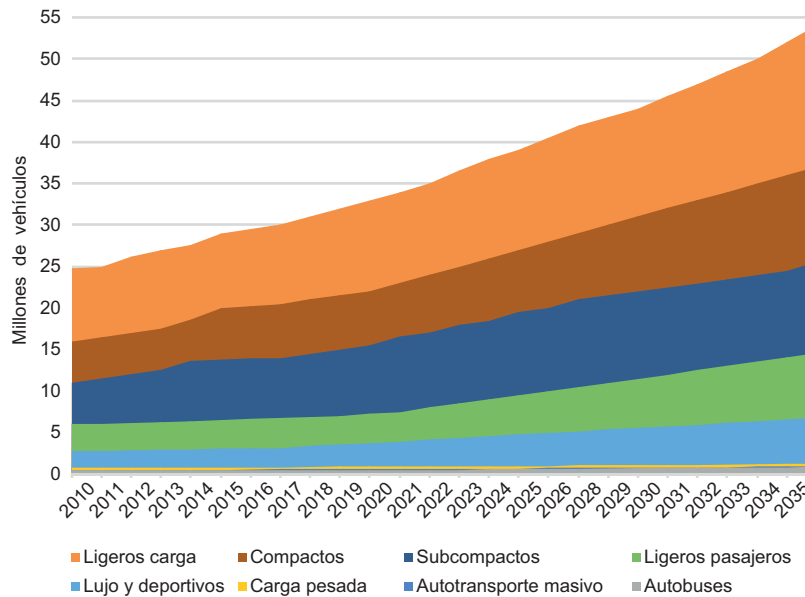


Fig. 1. Parque vehicular por tipo (millones de vehículos; CEMDA 2012).

La figura 2 muestra que, en Latinoamérica, la fuente más significativa de carbono negro (BC, por sus siglas en inglés) son las quemaduras abiertas con un 70 %, seguidas por la quema de combustibles fósiles en el sector de transporte terrestre con un 14 %. Sin embargo, el potencial de calentamiento es mucho

mayor en este último, ya que en las quemaduras abiertas y en la quema de combustibles fósiles, la emisión de aerosoles contrarresta en gran medida la refracción de calor proveniente del sol (Bond et al. 2004).

Considerado como el segundo mayor contaminante de la atmósfera, después del CO₂, el BC es un residuo de la combustión incompleta o ineficiente de diversas fuentes, como el transporte, la biomasa y las industrias del sector energético, por lo que es responsable en un 16 % del calentamiento global. Este contaminante tiene la capacidad de absorber la radiación solar para irradiarla nuevamente a la atmósfera en forma de calor. Esto afecta la formación de nubes y patrones de lluvias, y cuando se deposita en la tierra favorece el derretimiento del hielo y la nieve (SEMARNAT 2017).

En el cuadro I se aprecian también otros contaminantes de origen humano que contribuyen en mayor medida (hasta en un 95 % del total, en conjunto) al aumento del calentamiento global (Acciona 2018). En este cuadro se observa que cada uno de estos contaminantes está constituido por carbono, con excepción del ozono. De acuerdo con la metodología usada para la toma de muestras, estos gases se adhieren a las PM_{2.5} (Díaz 2016).

En nuestro país algunas estaciones de redes automáticas de monitoreo atmosférico, por ejemplo la de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (RAMA) y la de la Zona Metropolitana de Toluca (RAMAT), no miden cotidianamente el BC y utilizan para ello a

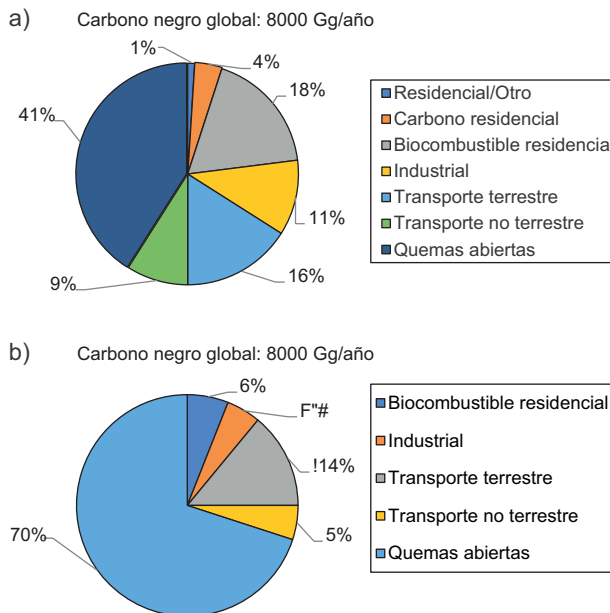


Fig. 2. Fuentes (a) globales y (b) latinoamericanas de carbono negro por sector (Bond et al. 2004).

CUADRO I. GASES DE EFECTO INVERNADERO DE ORIGEN ANTRÓPICO.

Gases de efecto invernadero	Fuente emisora	Permanencia en la atmósfera	Contribución al calentamiento global
Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustibles fósiles. Deforestación	Larga El 80 % hasta 200 años	53 %
Metano (CH ₄)	Ganadería. Agricultura	Media 12 años	15 %
Compuestos halogenados (CFC, HCFC, HFC, PFC)	Productos químicos. Climatización	Variable Desde meses hasta miles de años	11 %
Ozono troposférico (O ₃)	Reacción entre los gases CO, HC, NO _x y COV	Larga 114 años	5 %

lo más un etalómetro, instrumento que considera la atenuación de un haz de luz al pasar por un filtro que contiene polvo atmosférico. Varios investigadores utilizan métodos termo ópticos para medir el BC en filtros de fibra de cuarzo, como el Improve (que significa mejora-innovación en inglés) y es conocido como reflectancia óptica total (TOR, por sus siglas en inglés); el método 5040 del Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés), referenciado como transmisión óptica total (TOT, por sus siglas en inglés); la microscopia electrónica de barrido (MEB), y el análisis termo gravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) (López-Reyes et al. 2015, Díaz 2016). El objetivo de este trabajo fue determinar BC mediante espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS), una técnica que, de acuerdo con una revisión bibliográfica actualizada, no se ha utilizado en nuestro país y cuyas ventajas respecto de las técnicas mencionadas son, por ejemplo, que la muestra no requiere preparación y es analizada tal como se obtiene del muestreo; que es sensible a elementos pesados en la muestra, y que es complementaria a la técnica de emisión de rayos X inducidos por partícula (PIXE, por sus siglas en inglés).

MATERIALES Y MÉTODOS

Selección de sitios de muestreo

Para la selección de los sitios de muestreo se tomaron en cuenta las recomendaciones del código de regulación federal de Estados Unidos (USEPA 2017):

- Ubicación representativa.
- Datos comparables entre estaciones.
- Durabilidad y disponibilidad en el estudio.
- Instalación eléctrica adecuada.
- Acceso pleno a las instalaciones.

- Distancia de 20 m a la redonda de zonas industriales.
- Distancia de 6 a 45 m del suelo para la recolección de muestras.
- Radio de 10 m de circunferencia libre de construcciones, así como de árboles.
- Resistentes a la intemperie.

La **figura 3** muestra los seis sitios de muestreo seleccionados de acuerdo con dichas recomendaciones, que fueron los siguientes: Nueva Oxtotitlán, San Mateo Atenco, Ceboruco y San Cristóbal Huichochitlán, correspondientes a las estaciones de monitoreo de la RAMAT; Zinacantepec, cuya estación se ubica en la azotea de un laboratorio clínico de la localidad, y San Lorenzo Tepatlán, donde la estación es albergada por un domicilio particular.

Campaña de muestreo

La toma de muestras se desarrolló en los sitios seleccionados del 7 de mayo al 22 de octubre de 2017. Para ello, se utilizaron muestreadores para PM_{2.5}, modelos Tecora y BGI con flujos de 16.7 L/min y 5 L/min, respectivamente. Las tomas se realizaron durante 24 h de la media noche de un día a la media noche del siguiente, cada seis días. Los equipos fueron calibrados con relación a su flujo utilizando un tetraCal de BGI Instruments.

Análisis gravimétrico

Este análisis consiste en pesar el filtro antes y después de exponerlo. Para ello se utilizó una balanza mecánica analítica Mettler Toledo M5, con resolución de 0.1 µg e incertidumbre de 82×10^{-6} g; sus condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura de 20 ± 2 °C y humedad relativa de 63 ± 3 %, calibrándose con pesas de 500 y 100 mg antes de cada sesión de pesaje.



Fig. 3. Ubicación de los seis sitios de muestreo en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca. (Fuente: Elaboración propia utilizando Google Maps e información de la SEMARNAT).

Los filtros fueron acondicionados por un periodo de 24 h antes de cada pesaje a temperatura de 20 ± 2 °C y humedad relativa de 63 ± 3 %.

Los cálculos de la concentración gravimétrica de $PM_{2.5}$ en el aire ambiente se realizaron mediante el cálculo de la masa total de partículas recogidas en el intervalo de tamaño para las $PM_{2.5}$ dividido entre el volumen de aire muestreado (ecuación 1) y expresado en microgramos por metro cúbico de aire ($\mu g/m^3$):

$$C = \frac{(M_f - M_i)}{V_t} = \frac{M_t}{V_t} \quad (1)$$

donde C es la concentración de $PM_{2.5}$ en el aire, M_f la masa final en el filtro, M_i la masa inicial en el filtro, M_t la masa total en el filtro y V_t el volumen total.

Análisis por espectrometría de retrodispersión de Rutherford

En la **figura 4** se muestra el arreglo experimental utilizado para el análisis por espectrometría de retrodispersión (RBS, por sus siglas en inglés). Las muestras se colocaron dentro de una cámara de irradiación que alcanzó un vacío de 2.7×10^{-4} Pa a la que llegaba un haz de protones de 2.5 MeV

con una intensidad de corriente de 15 ± 2 nA. La interacción de las partículas aceleradas resulta en una colisión elástica con los átomos de la muestra, que son dispersadas con una energía característica de la masa del centro dispersor. Las partículas dispersadas son registradas con un detector Ortec de barrera superficial con una resolución de 50 keV. El espectro de energía de las partículas detectadas contiene información sobre la composición del blanco y sobre la distribución de concentración en profundidad de los elementos que lo constituyen (Chu et al. 1978).

El detector fue colocado en un ángulo de 150° respecto de la dirección del haz. El haz de partículas interactúa con el blanco a un ángulo de 0° respecto a la normal. La señal generada por el detector viaja a través de un preamplificador Ortec 572 y un amplificador Ortec 572A hasta el sistema multicanal Genie 2000 de Canberra instalado en la PC, obteniéndose así el espectro de energía correspondiente a los elementos que componen el blanco.

Una de las principales ventajas de esta técnica analítica es la detección simultánea de varios elementos, lo que la convierte en una técnica multielemental (Landsberger y Creatchman 1999).

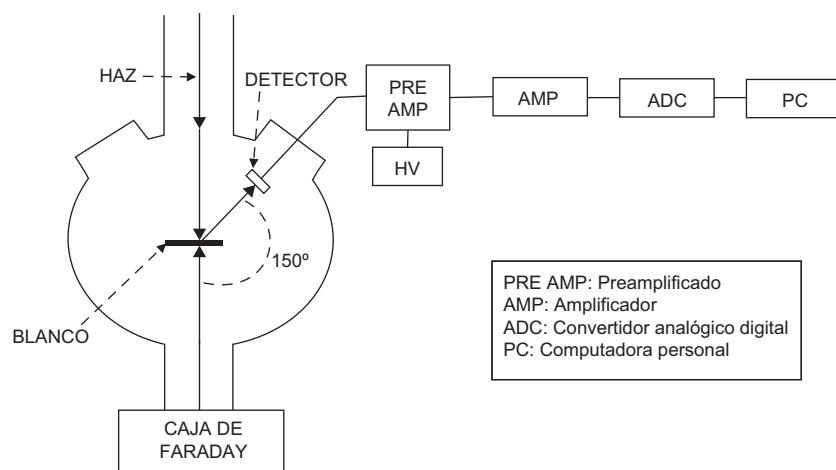


Fig. 4. Arreglo experimental (Fuente: Elaboración propia).

Cálculo de las concentraciones de carbono

Para el cálculo de estas concentraciones se utilizó el programa denominado SIMNRA (Mayer 1997) que simula por computadora los espectros obtenidos por RBS. Para la calibración del sistema tanto en energía como en concentración se utilizó un estándar CuSx (MicroMatter 2011) y la película de policarbonato limpio (Nuclepore). En la sección de resultados se explica esto en detalle.

RESULTADOS

Monitoreo atmosférico

La campaña de muestreo se desarrolló en los sitios seleccionados, del 7 de mayo al 22 de octubre de 2017. Los equipos para la toma de muestras atmosféricas fueron un muestreador de aire ambiente Tecora Echo PM con flujo de 16.7 L/min (San Mateo Atenco, San Cristóbal Huichochitlán y Nueva Oxtotitlán) y un muestreador de aire ambiente Omni FT BGI con flujo de 5 L/min (Ceboruco, Zinacantepec y San Lorenzo Tepaltitlán). La toma de muestras para cada equipo fue de 24 h, de la media noche de un día a la media noche del siguiente, obteniéndose un volumen de 24 y 7.2 m³, respectivamente.

Para la recolección de las PM_{2.5} se utilizaron filtros Nuclepore (policarbonato) de 47 ± 0.25 mm de diámetro con tamaño de poro de 0.4 μm y espesor promedio de 40 ± 10 μm.

Concentración gravimétrica

En el cuadro II se indican las concentraciones gravimétricas de las muestras consideradas en este estudio (10 para cada sitio para un total de 60

muestras en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca). Además, se observa que la mayor concentración de las 10 fechas consideradas se obtuvo en San Lorenzo y la menor en Nueva Oxtotitlán con 48 y 30 μg/m³, respectivamente. En el cuadro mencionado se observa también que en dos sitios se rebasa el límite máximo permisible (45 μg/m³) de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana (SSA 2014a, b); sin embargo, las concentraciones de los otros sitios están muy cercanas a este límite.

Análisis por espectrometría de retrodispersión de Rutherford

Las condiciones experimentales utilizadas para el análisis por RBS fueron: un haz de protones con energía de 2.5 MeV, intensidad de corriente de 15 nA, detector de barrera superficial Si-Li (500 μm) y resolución de 50 keV.

Con el programa SIMNRA se determinó la energía de dispersión del protón en un ángulo de 150° para el cobre y el azufre presentes en el estándar. Con estos valores y con los canales correspondientes a los picos de estos elementos en el espectro, se pudo obtener una recta de calibración. El valor de la pendiente y la ordenada al origen se usaron para alimentar otros parámetros requeridos por el programa.

Los valores obtenidos para las concentraciones de azufre (24 ± 0.1 %) y cobre (76 % ± 0.1 %) concuerdan con las certificadas por Micromatter (azufre, 24.1 %; cobre, 75.9 %). Es importante mencionar que tanto la matriz para el estándar de Micromatter así como la de las diferentes muestras de polvo atmosférico recolectado fueron filtros Nuclepore, que son membranas de policarbonato con superficie plana y lisa considerados excelentes para la toma de muestras

CUADRO II. CONCENTRACIÓN GRAVIMÉTRICA Y ELEMENTAL DEL CARBONO EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE TOLUCA.

Fecha	Concentración gravimétrica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre	Concentración elemental del carbono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre
San Cristóbal Huichochitlán*				
07/05/2017	64	5	3.2371	0.262
25/05/2017	31	2	1.1602	0.094
30/05/2017	20	1	0.8338	0.067
06/06/2017	48	3	1.6847	0.136
12/06/2017	23	2	0.3205	0.026
19/06/2017	29	2	2.2586	0.182
24/06/2017	33	2	3.8100	0.308
10/10/2017	22	2	1.2146	0.098
16/10/2017	14	1	2.4391	0.197
22/10/2017	55	4	2.4997	0.202
Promedio	34	2	1.946	0.157
San Mateo Atenco*				
07/05/2017	67	5	3.626	0.293
13/05/2017	65	5	1.453	0.117
19/05/2017	55	4	0.253	0.020
25/05/2017	32	2	3.234	0.261
30/05/2017	24	2	3.177	0.257
06/06/2017	31	2	0.727	0.059
12/06/2017	39	3	1.111	0.090
19/06/2017	21	1	0.993	0.080
10/10/2017	53	4	0.662	0.054
16/10/2017	13	1	1.585	0.128
Promedio	40	3	1.682	0.136
Zinacantepec**				
07/05/2017	74	5	1.687	0.136
13/05/2017	38	3	0.792	0.064
19/05/2017	66	5	1.979	0.160
25/05/2017	35	3	1.649	0.133
30/05/2017	40	3	1.781	0.144
06/06/2017	47	3	1.253	0.101
12/06/2017	34	2	1.913	0.154
19/06/2017	36	3	1.385	0.111
10/10/2017	5	0	1.187	0.096
16/10/2017	78	6	2.540	0.205
Promedio	45	3	1.617	0.131
Nueva Oxtotitlán*				
07/05/2017	84	6	0.901	0.073
13/05/2017	30	2	0.797	0.064
19/05/2017	44	3	2.480	0.200
25/05/2017	31	2	1.171	0.095
30/05/2017	18	1	0.522	0.042
06/06/2017	26	2	1.896	0.153
12/06/2017	20	1	1.527	0.123
19/06/2017	31	2	1.647	0.133
10/10/2017	15	1	1.732	0.140
16/10/2017	3	0	1.097	0.089
Promedio	30	2	1.377	0.111

*Equipo utilizado: TCR Tecora; **equipo utilizado: Omni FT BGI.

CUADRO II. CONCENTRACIÓN GRAVIMÉTRICA Y ELEMENTAL DEL CARBONO EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE TOLUCA.

Fecha	Concentración gravimétrica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre	Concentración elemental del carbono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre
San Lorenzo Tepaltitlán**				
07/05/2017	75	5	1.349	0.109
13/05/2017	37	3	1.583	0.128
19/05/2017	60	4	0.223	0.018
25/05/2017	41	3	0.330	0.027
30/05/2017	45	3	2.441	0.197
06/06/2017	65	5	1.123	0.091
12/06/2017	71	5	3.221	0.260
19/06/2017	42	3	0.891	0.072
10/10/2017	18	1	2.968	0.240
16/10/2017	22	2	1.979	0.160
Promedio	48	3	1.611	0.130
Ceboruco**				
07/05/2017	62	4	1.946	0.157
13/05/2017	47	3	0.891	0.072
19/05/2017	71	5	2.342	0.189
25/05/2017	44	3	0.989	0.080
30/05/2017	38	3	2.375	0.192
06/06/2017	53	4	1.319	0.107
12/06/2017	39	3	1.451	0.117
19/06/2017	44	3	2.111	0.171
10/10/2017	35	2	3.297	0.266
16/10/2017	8	1	2.408	0.195
Promedio	44	3	1.913	0.155

*Equipo utilizado: TCR Tecora; **equipo utilizado: Omni FT BGI.

de polvo atmosférico, tal como indica Hopke (1991), así como para el análisis por esta técnica.

Se determinó la concentración de carbono (88.0 %, siendo el resto hidrógeno y oxígeno) en la matriz de policarbonato limpio (Nuclepore) (**Fig. 5a**), así como en la matriz de policarbonato con carga de aeropartículas (91.0 %, **Fig. 5b**). Las muestras con polvo atmosférico fueron irradiadas en las mismas condiciones experimentales.

En la muestra de policarbonato limpio, con los mejores ajustes realizados con el programa SIMNRA ($\sigma^2 \approx 4.6 \times 10^{-5}$) se obtiene una concentración promedio para el carbono de $9.41 \pm 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dado que las concentraciones se determinaron mediante la diferencia con la concentración obtenida para el policarbonato limpio, el límite de detección para esta técnica se alcanzaría cuando la diferencia tiende a cero o cuando la masa depositada en el filtro tienda al valor promedio obtenido para el carbón en el filtro limpio.

En el **cuadro II** se observan las concentraciones de carbono presentes en cada uno de los sitios de estudio,

pudiéndose apreciar el valor mínimo ($1.377 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para Nueva Oxtotitlán y el máximo ($1.946 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para San Cristóbal. Sin embargo, es importante considerar que en los seis sitios se observan concentraciones muy cercanas en torno a un valor promedio de $1.691 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De los resultados obtenidos se observa que éstos concuerdan con los obtenidos por otras técnicas como las reportadas por Díaz (2016) en otras ciudades de República (Ciudad de México, Monterrey, Tijuana, etc.), así como los obtenidos en lugares del mundo (**cuadro III**).

Los resultados de BC obtenidos mediante las metodologías de análisis Improve y Two-step para muestras ambientales en filtros de fibra de cuarzo y fibra de vidrio (**Cuadro III**) son comparables, de acuerdo con Díaz (2016), con los obtenidos con la técnica RBS, en la cual se usaron filtros de policarbonato (Nuclepore) (**Cuadro II**). Con la técnica RBS las muestras son analizadas directamente sin preparación alguna, lo que representa una ventaja en relación con las otras técnicas, ya que disminuye la probabilidad de contaminación.

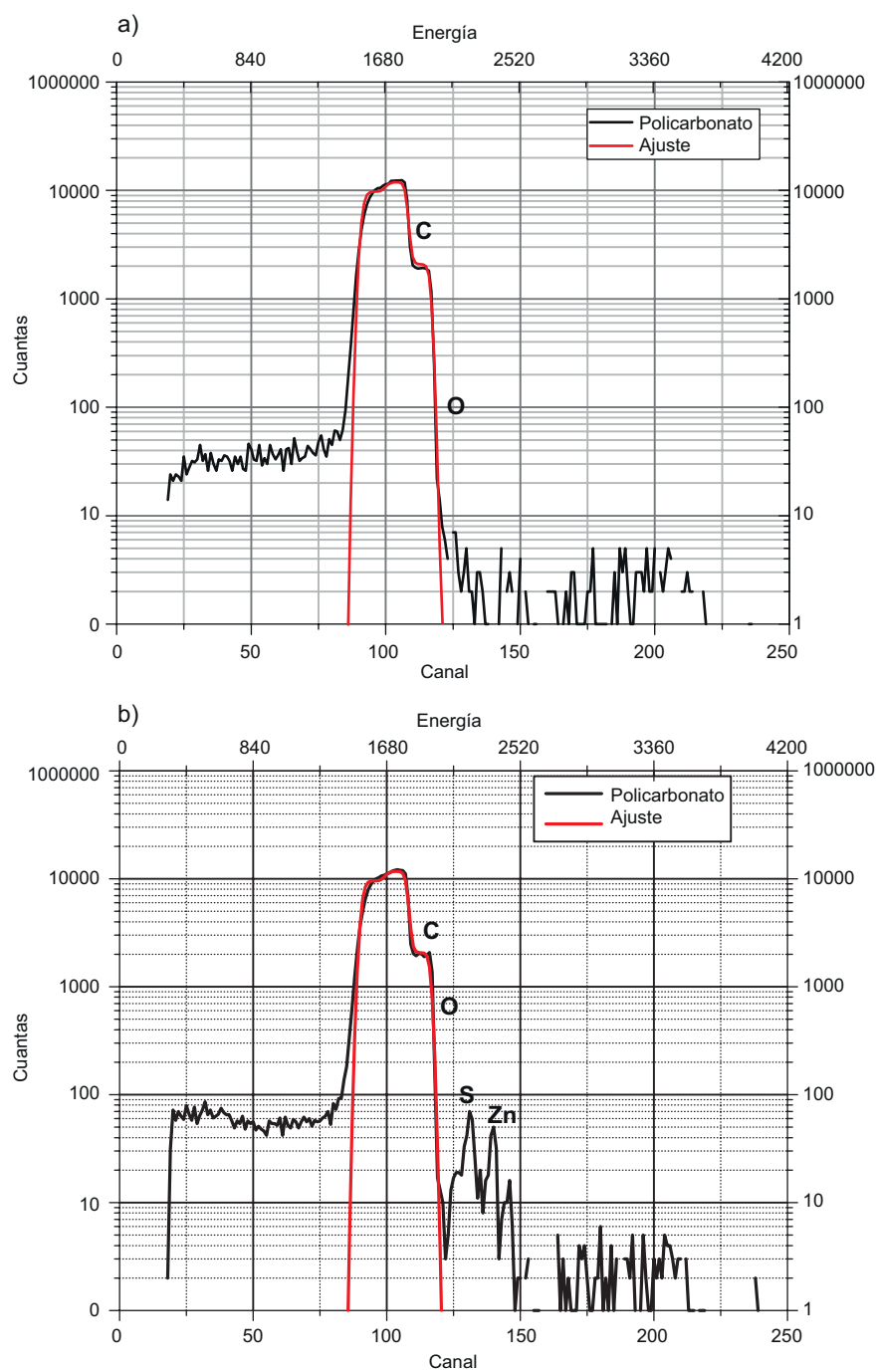


Fig. 5. Espectros de energía. (a) filtro de policarbonato limpio (Nuclepore), (b) filtro con carga de aeropartículas sobre policarbonato. Ajustado con el programa SIMNRA. Unidades de energía: keV; cuentas: sin unidades; canal: sin unidades. O: oxígeno; C: carbono; S: azufre, Zn: zinc.

CUADRO III. CONCENTRACIONES DE CARBONO NEGRO (BC) EN DISTINTOS SITIOS (DÍAZ 2016).

País	Ciudad	Concentración media de BC (promedio de 24 h EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Autor
México	Ciudad de México	2.6 ± 0.5	(Retama et al. 2015)
	Monterrey	1.2 ± 0.7	(López-Reyes et al. 2016)
	Tijuana	0.95 ± 0.05	(Salcedo et al. 2016)
	Chihuahua	1.33 ± 0.88	
	Hidalgo del Parral	1.9 ± 1.49	
Estados Unidos	Boston, MA	1.27 ± 0.48	(Chuang et al. 2008, Rich et al. 2006)
	Los Ángeles, CA	1.67 ± 0.085	(Delfino et al. 2009, 2010, 2012)
	Atlanta, GA	1.6	(Sarnat et al. 2008, Tolbert et al 2007)
	Nueva York, NY	1.13 ± 0.56	(Ito et al. 2011)
	San Louis. MO	0.9 ± 0.28	(Dubowsky et al 2006)
Canadá	Vancouver	1.19 ± 0.88	(Gan et al. 2011, Rich et al. 2005)
Europa	Erfurt, Alemania	2.6 ± 2.4	(Rückerl et al. 2006)
	Copenhague, Dinamarca	8	(Sorensen et al. 2003a)

CONCLUSIONES

Las concentraciones elementales de carbono fueron obtenidas en cada uno de los sitios de estudio, por lo que en general se muestra la presencia de carbono en la Zona Metropolitana del Valle de Toluca para el tamaño de la fracción respirable.

Se observa que las concentraciones en cada uno de los sitios son más o menos constantes, con un promedio de $1.691 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Este resultado concuerda con los obtenidos en otros lugares tanto nacionales como internacionales utilizando otras técnicas.

Con la técnica RBS es posible determinar la concentración elemental de carbono en las $\text{PM}_{2.5}$, considerando como límite de detección el punto en que ya no es posible hacer la resta entre el espectro de la muestra y del filtro limpio de policarbonato (Romero et al. 2002).

La técnica RBS puede usarse de manera complementaria a la técnica PIXE, ya que con ésta es posible calcular concentraciones de elementos con $Z > 12$ en la $\text{PM}_{2.5}$ (Díaz et al. 2007, 2014), y con la técnica RBS es posible visualizar algunos elementos con $Z \leq 12$ (Romero et al. 2002). Determinar las concentraciones elementales de carbono permitirá aportar información científicamente confiable para los encargados de la toma de decisiones, dado el impacto que tiene para el medio ambiente y la salud.

De acuerdo con los resultados, se observa que en los seis sitios se obtuvieron valores muy cercanos, por lo que podría considerarse que en la ZMVT las concentraciones de carbono son más o menos constantes. Estos resultados concuerdan con los obtenidos tanto en México como en otros países.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a las siguientes organizaciones e individuos: la Secretaría de Educación Pública-Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (SEP-CONACyT) por el financiamiento para la ejecución del proyecto CB:2015-01-256751; el Instituto Nacional de Investigación Nuclear (ININ) por el apoyo a esta investigación; el Departamento de Aceleradores del ININ por el análisis de las muestras atmosféricas; el Departamento de Metrología del ININ por la realización de la gravimetría en las muestras obtenidas; la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Valle de Toluca, especialmente a los técnicos especializados Rodrigo Castañeda Sandoval y José Luis Rico Contreras.

REFERENCIAS

- Acciona (2018). ¿Cómo influyen los gases de efecto invernadero en el calentamiento global? Madrid, España [en línea]. <https://www.sostenibilidad.com/cambio-climatico/gases-efecto-invernadero-influyen-Calentamiento-global/10/10/2018>
- Atkinson R.W., Kang S., Anderson H.R., Mills I.C. y Walton H.A. (2014). Epidemiological time series studies of $\text{PM}_{2.5}$ and daily mortality and hospital admissions: A systematic review and met analysis. *Thorax* 69 (7), 660-665. <https://doi.org/10.1136/thoraxjnl-2013-204492>
- Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F., Nelson S.M., Woo J.H. y Klimont Z. (2004). A technology based global inventory of black and organic carbon emissions from

- combustion. *J. Geophys. Res.* 109 (D14), 1-43. <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>
- CEMDA (2012). Recomendaciones de política pública para mejorar la calidad del aire en México. Centro Mexicano de Derecho Ambiental [en línea]. <https://www.cemda.org.mx/wp-content/uploads/2013/02/calidadelaire.pdf> 06/07/2018
- Chu W.K., Mayer W.J. y Nicolet M.A. (1978). Back-scattering spectrometry. Academic Press, California, EUA, 378 pp. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1948.0807>
- Chuang K.J., Coull B. A., Zanobetti A., Suh H., Schwartz J., Stone P.H., Litonjua A., Speizer F.E. y Gold D.R. (2008). Particulate air pollution as a risk factor for ST-segment depression in patients with coronary artery disease. *Circulation* 118 (13), 1314-1321. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.108.765669>
- Delfino R.J., Staimer N., Tjoa T., Gillen D.L., Polidori A. y Arhami M. (2009). Air pollution exposures and circulating biomarkers of effect in a susceptible population: Clues to potential causal component mixtures and mechanisms. *Environmental Health Perspectives* 1232 (8). <https://doi.org/10.1289/ehp.0800194>
- Delfino R. J., Tjoa T., Gillen D., Staimer N., Polidori A., Arhami M. y Longhurst J. (2010). Traffic-related air pollution and blood pressure in elderly subjects with coronary artery disease. *Epidemiology* 21(3), 396-404. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e3181d5e19b>
- Delfino R.J., Gillen D.L., Tjoa T., Staimer N., Polidori A. y Arhami M. (2011). Electrocardiographic ST-segment depression and exposure to traffic-related aerosols in elderly subjects with coronary artery disease. *Environmental Health Perspectives* 119(2), 196-202. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002372>
- Díaz C.G. (2016). Estudio del carbono negro (black carbon) contenido en partículas suspendidas en ambientes urbanos. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chihuahua, México, 162 pp.
- Díaz R.V. (2007). Caracterización elemental de las partículas suspendidas menores a 2.5 micrómetros y su riesgo a la salud en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, México, 135 pp.
- Díaz R.V., López-Monroy J., Miranda J. y Espinosa A.A. (2014). PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the west area of Mexico City. *Nucl. Instrum. Meth. B* 318, Part A, 135-138. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.095>
- Dubowsky S.D., Suh H., Schwartz J., Coull B.A. y Gold D. R. (2006). Diabetes, obesity, and hypertension may enhance associations between air pollution and markers of systemic inflammation. *Environmental Health Perspectives* 114(7), 992-998. <https://doi.org/10.1289/ehp.8469>
- Gan W.Q., Koehoorn M., Davies H.W., Demers P.A., Tamburic L. y Brauer M. (2011). Long-term exposure to traffic-related air pollution and the risk of coronary heart disease hospitalization and mortality. *Environmental Health Perspectives* 119(4), 501-507. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002511>
- Guojun H., Maoyong F. y Maigeng Z. (2016). The effect of air pollution on mortality in China: Evidence from the 2008 Beijing Olympic Games. *J. Environ. Econ. Manag.* 79, 18-39. <https://doi.org/10.1016/j.jeem.2016.04.004>
- Hak-Kan L., Tsang H. y Chit-Ming W. (2013). Meta-analysis of adverse health effects due to air pollution in Chinese populations. *BMC Public Health* 13, 360. <https://doi.org/10.1186/1471-2458-13-360>
- Hernández-Cadena L., Téllez-Rojo M.M., Sanín-Aguirre L.H., Lacasaña-Navarro M., Campos A. y Romieu I. (2000). Relationship between emergency consultations for respiratory diseases and air pollution in Juarez City, Chihuahua. *Salud Pública México* 42 (4), 288-297.
- Hoek G., Krishnan R.M., Beelen R., Peters A., Ostro B., Brunekreef B. y Kaufman J.D. (2013). Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: A review. *Environ. Health* 12 (43), 1-15. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-43>
- Holguín F., Téllez-Rojo M.M., Hernández M., Cortez M., Chow J.C., Watson J.G., Mannino D. y Romieu I. (2003). Air pollution and heart rate variability among the elderly in Mexico City. *Epidemiology* 14 (5), 521-7. <https://doi.org/10.1097/01.ede.0000081999.15060.ae>
- Hopke P.K. (1991). Receptor modeling for air quality management, vol. 7. 1a ed. Elsevier, Amsterdam, Holanda, 328 pp.
- INECC (2013). Nota técnica sobre la evolución de las emisiones de bióxido de carbono y rendimiento de combustible de los vehículos ligeros nuevos en México 2008-2011, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México [en línea]. <https://www.gob.mx/inecc/documentos/nota-tecnica-sobre-la-evolucion-de-las-emisiones-de-bioxido-de-carbono-y-rendimiento-de-combustible-de-los-vehiculos-ligeros-nuevos-en-mexico-2008-2011> 11/09/2018
- Ito K., Mathes R., Ross Z., Nádas A., Thurston G. y Matte T. (2011). Fine particulate matter constituents associated with cardiovascular hospitalizations and mortality in New York City. *Environmental Health Perspectives* 119(4), 467-473. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002667>
- Kampa M. y Castanas E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151 (2), 362-367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>

- Lacasaña M., Espluges A. y Ballester F. (2005). Exposure to ambient air pollution and prenatal and early childhood health effects. *Eur. J. Epidemiol.* 20 (2), 183-199. <https://doi.org/10.1007/s10654-004-3005-9>
- Landsberger S. y Creatchman M. (1999). *Elemental analysis of airborne particles*. Gordon and Breach Science Publishers, Nueva York, EUA, 317 pp.
- Lopez-Reyes A., Orozco-Rivera G., Acuna-Askar K., Villarreal-Chiu J.F. y Alfaro-Barbosa J.M. (2016). Characterization of atmospheric black carbon in particulate matter over the Monterrey metropolitan area, Mexico, using scanning electron microscopy. *Air Quality, Atmosphere and Health* 9 (3), 223-229. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0328-5>
- López-Reyes A., Orozco-Rivera G., Acuña-Askar K., Villarreal-Chiu J.F. y Alfaro-Barbosa J.M. (2015). Characterization of atmospheric black carbon in particulate matter over the Monterrey metropolitan area, Mexico, using scanning electron microscopy. *Air Qual. Atmos. Health* 9 (3), 223-229. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0328-5>
- Lu F., Xu D., Cheng Y., Dong S., Guo C., Jiang X. y Zheng X. (2015). Systematic review and meta-analysis of the adverse health effects of ambient PM_{2.5} and PM₁₀ pollution in the Chinese population. *Environ. Res.* 136, 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.06.029>
- Mayer M. (1997). SIMNRA[®]. Versión 6.06. User's guide. Report IPP 9/113, Max-Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Alemania [en línea]. [http://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=174424415/08/2018](http://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=174424415/08/2018)
- MicroMatter (2011). XRF Calibration Standards. MicroMatter Technologies, Vancouver, BC [en línea]. <http://www.micromatter.com/XRFCalibrationStandards.aspx> 14/08/2018
- OMS (2006). Air quality guidelines. Global update. World Health Organization, Ginebra, Suiza [en línea]. https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/ 14/08/2018
- Orduz-García C.E., Toro V.M. y Gómez J.C. (2013). EPOC, bronquitis crónica y síntomas respiratorios, asociados a la contaminación por PM₁₀ en la ciudad de Medellín (Colombia). *Revista Med.* 21 (1), 21-28. <https://doi.org/10.18359/rmed.1149>
- Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. y Thurston G.D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Amer. Med. Assoc.* 287 (9), 1132-41. <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>
- Retama A., Baumgardner D., Raga G.B., McMeeking G.R. y Walker J.W. (2015). Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(16), 9693-9709. <https://doi.org/10.5194/acp-15-9693-2015>
- Reyna M.A., Bravo M.E., López R., Nieblas E.C. y Nava M.L. (2012). Relative risk of death from exposure to air pollutants: A short-term (2003-2007) study in Mexicali, Baja California, Mexico. *Int. J. Environment. Health Res.* 22 (4), 370-86. <https://doi.org/10.1080/09603123.2011.650153>
- Rich D.Q., Schwartz J., Mittleman M.A., Link M., Luttmann-Gibson H., Catalano P.J. y Dockery D.W. (2005). Association of short-term ambient air pollution concentrations and ventricular arrhythmias. *American Journal of Epidemiology* 161(12), 1123-1132. <https://doi.org/10.1093/aje/kwi143>
- Rich D.Q., Mittleman M.A., Link M.S., Schwartz J., Luttmann-Gibson H., Catalano P.J., Speizer F.E., Gold D.R. y Dockery D.W. (2006). Increased risk of paroxysmal atrial fibrillation episodes associated with acute increases in ambient air pollution. *Environmental Health Perspectives* (1), 120-123. <https://doi.org/10.1289/ehp.8371>
- Romero S., Fernández M., Murillo G. y Berdejo H.M. (2002). Elastic forward analysis using ⁷Li ions: A useful tool for H and light elements determination. *Nucl. Instrum. Meth. B* 194 (2), 164-170. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00674-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00674-2)
- Romieu I., Meneses F., Sienra-Monge J.J.L., Huerta J., Velasco S.R., White M.C., Etzel R.A. y Hernández-Ávila M. (1996). Effects of urban air pollutants on emergency visits for childhood asthma in Mexico City. *Am. J. Epidemiol.* 141 (6), 546-553. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aje.a117470>
- Rosas I., H. McCartney A., Payne R.W., Calderón C., Lacey J., Chapela R. y Ruiz-Velasco S. (1998). Analysis of the relationships between environmental factors (aeroallergens, air pollution, and weather) and asthma emergency room visits to a hospital in Mexico City. *Allergy* 53 (4), 394-401. <https://doi.org/10.1111/j.1398-9995.1998.tb03911.x>
- Rückerl R., Ibaldo-Mull, A., Koenig W., Schneider A., Woelke G., Cyrys J. y Peters A. (2006). Air pollution and markers of inflammation and coagulation in patients with coronary heart disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 173(4), 432-441. <https://doi.org/10.1164/rccm.200507-1123OC>
- Salcedo D., Castro T., Bernal J.P., Almanza-Veloz V. y Zavala M. (2016). Using trace element content and lead isotopic composition to assess sources of PM in Tijuana, Mexico. *Atmospheric Environment* 132, 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.041>
- Samoli E., Dimakopoulou K, Evangelopoulos D., Rodopoulou S., Karakatsani A., Veneti L, Sionidou M., Tsolakoglou I, Krasanaki I, Grivas G., Papakosta D.

- y Katsouyanni K. (2016). Is daily exposure to ozone associated with respiratory morbidity and lung function in a representative sample of schoolchildren? Results from a panel study in Greece. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 27 (3), 346-351. <https://doi.org/10.1038/jes.2016.32>
- Sarnat S. E., Sarnat J. A., Klein M., Goldman G., Mulholland J., Russell A.G. y Tolbert P.E. (2008). Applying alternative approaches to characterizing air pollution exposure in an epidemiologic study in Atlanta. *Epidemiology*. <https://doi.org/10.1097/01.ede.0000339637.08886.f5> Referencia incorrecta, los autores la enviarán de nuevo.
- SEMARNAT (2017). Carbono negro, el peligroso contaminante atmosférico. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México [en línea]. <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/que-es-el-carbono-negro-134747> 13/12/2018
- Sørensen M., Daneshvar B., Hansen M., Dragsted L.O., Hertel O., Knudsen L. y Loft S. (2003a). Personal PM_{2.5} exposure and markers of oxidative stress in blood. *Environmental Health Perspectives* 111(2), 161-165. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241344>
- SSA (2014a). Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014. Valor límite permisible para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, 20 de agosto.
- SSA (2014b). Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2014. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O₃) en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, 19 de agosto.
- Téllez-Rojo M.M., Romieu I., Polo-Peña M., Ruiz-Velazco S., Meneses-González F. y Hernández-Ávila M. (1997). Efecto de la contaminación ambiental sobre las consultas por infecciones respiratorias en niños de la Ciudad de México. *Salud Pública México* 39 (6), 1-10.
- Tolbert P.E., Klein M., Peel J.L. y Sarnat S.E. (2007). Multipollutant modeling issues in a study of ambient air quality and emergency department visits in Atlanta. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 17, S29-S35. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500625>
- USEPA (2017). Appendix L to Part 50 – Reference method for the determination of fine particulate matter as PM_{2.5} in the atmosphere. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 83 pp.
- Vargas C. (2011). Efectos de la fracción gruesa (PM_{10-2.5}) del material particulado sobre la salud humana. Revisión Bibliográfica Minsal [en línea]. http://planesynormas.mma.gob.cl/archivos/2016/proyectos/Efectos_en_la_salud_particulado_Claudio_Vargas_2011_MINSAL.pdf 10/05/2018
- Wigle D.T. y Arbuckle T.E. (2007). Environmental hazards: Evidence for effects on child health. *J. Toxicol. Environ. Health B* 10 (1-2), 3-39. <https://doi.org/10.1080/10937400601034563>