

Identificación de categorías de fuentes de PM₁₀ en la Cd. de Chihuahua utilizando un modelo multivariado.

A. Campos^{1*}, M. Sosa², J. Jiménez², J. Carrillo, E. Ramírez¹ y E.F. Herrera¹

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Departamento de Medio Ambiente y Energía. ² Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Zootecnia. Departamento de Recursos Naturales.

Recibido 21 mayo 2007, revisado 18 septiembre 2007, aceptado 25 noviembre 2007

Source categories identification of pm10 in Chihuahua City using a multivariate model

Abstract

The particulate matter and other toxic atmospheric pollutants, have been subjects of interest and concern for many years. A requirement to instigate political decisions for human health protection is the study of the principal sources of pollution and the amount of its emissions. The objective of the study was to identify the main categorie sources that contribute to PM₁₀ concentrations in Chihuahua City, using multivariate statistical techniques. Samples were taken from August 2004 to September 2005 in seven sites, including a control site located far from important sources of particulate matter. Sampling and gravimetric determination were developed according to EPA Method IO.2.1. By means of Atomic Absortion, Inductively Coupled Plasma and CHONS analyzer, 34 element concentrations were determined (Al, Ag, As, Au, Ba, Be, CT, Ca, Ce, Cd, Cr, Cu, Co, Er, Fe, Hg, Mg, Mn,Mo, Nd, Ni, Pb, Ru, Sb, Se, Si, Sm, Ti, Tl, U, V, W, Zn, y Zr). Elementary composition data was analyzed by means of Factor Analysis for identifying the main source categories of PM10. Four category sources were identified: Soil Dust (related to Fe-Mn-Be-As-U); Traffic (Co-Mo-V-Zr-Sm-Nd); Industry (Ti-Mg) and Mixed Source (PM₁₀ and CT).

Keywords: PM₁₀ particulates, analysis of factors, source categories

Resumen

Las partículas suspendidas y otros contaminantes tóxicos del aire han sido sujetos de interés y preocupación por muchos años. Un requerimiento para instigar decisiones políticas y de protección a la salud pública es estudiar cuales son sus principales fuentes y en que grado éstas son responsables de la contaminación del aire. El objetivo del trabajo fue identificar los principales tipos de fuente que contribuyen a las concentraciones de Partículas PM₁₀ en la ciudad de Chihuahua por medio de técnicas estadísticas multivariadas. Se tomaron muestras de agosto del 2004 a septiembre del 2005 en siete sitios de la ciudad, incluyendo un sitio control alejado de fuentes importantes de partículas. El muestreo y la determinación gravimétrica se realizaron de acuerdo al Método EPA IO.2.1. Se determinaron 33 elementos (Al, Ag, As, Au, Ba, Be, , Ca, Ce, Cd, Cr, Cu, Co, Er, Fe, Hg, Mg, Mn,Mo, Nd, Ni, Pb, Ru, Sb, Se, Si, Sm, Ti, Tl, U, V, W, Zn, y Zr) por medio de absorción atómica y un espectrometría de plasma inductivamente acoplada (Métodos EPA IO3.1, IO3.2 y IO3.3). Se determinó Carbón Total (CT) con un analizador elemental CHONS. Los datos de composición elemental fueron analizados mediante un Análisis de Factores (AF) con la finalidad de identificar las principales categorías de fuente de PM₁₀. El primer factor (Fe-Mn-Be-As-U) se asoció con la categoría de fuente “polvo de suelo”. El segundo factor mostró cargas altas para Co-Mo-V-Zr-Sm-Nd, y se identificó como fuente “vehicular”. El tercer factor esta dominado por Ti-Mg, y se identificó como fuente “industrial”. Las PM₁₀ y CT formaron el cuarto factor identificado, denominado “fuente mixta”.

* Autor de correspondencia
E-mail: alfredo.campos@cimav.edu.mx

Palabras clave: partículas PM₁₀, análisis de factores, categorías de fuente

Introducción

Las partículas suspendidas en la atmósfera han sido de interés y preocupación por muchos años. Estos contaminantes son transportados largas distancias afectando localidades muy alejadas las fuentes, por lo que son necesarios nuevos enfoques y métodos estadísticos más apropiados para identificar estas fuentes y estudiar sus efectos (Cox, 2000).

Un requerimiento para instigar decisiones políticas y de protección a la salud es estudiar cuales son las fuentes principales de contaminación y después, en que grado cada una es responsable de la contaminación del aire. La toma de decisiones en cuanto a acciones de control por gobiernos federales, estatales y locales deben estar basados en estos estudios (Prendes et al., 1999).

El problema de identificar estas fuentes y de atribuir la proporción de contaminación del aire en un sitio a una fuente particular se conoce como Modelación de Receptor Multivariada (MRM). El objetivo del MRM es identificar fuentes de contaminación y estudiar las cantidades de contaminación aportadas basándose en las observaciones recolectadas en un sitio particular sin medición directa en las fuentes (Park et al., 2000; Guttorp, 2002). Algunos métodos utilizados en los MRM son el agrupamiento o combinación de contaminantes definidos por componentes principales o análisis de factores (Cox, 2000).

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística multivariada comúnmente usada para contribución de fuentes de partículas (Hopke et al., 1976; Henry, 1997; Vallius, et al., 2003). Los componentes principales extraídos por ACP son interpretados como categorías de fuente que contribuyen a las concentraciones de PM en un sitio receptor. (Huang et al., 1999; Vallius et al., 2003). El ACP permite la extracción numérica de patrones de componentes característicos. Estos patrones pueden ser usualmente interpretados en términos de orígenes potenciales y tipos de fuentes. En el presente trabajo, estas técnicas estadísticas fueron utilizadas con la finalidad de identificar los principales tipos de fuente que contribuyen a las

concentraciones de PM₁₀ en la ciudad de Chihuahua.

Material y métodos

Área de Estudio

La ciudad de Chihuahua se ubica en el centro del Estado de Chihuahua, en los 28°39' de latitud norte y los 106° 05' de longitud oeste. Tiene una temperatura promedio anual de 13° C. Su clima es seco, con una humedad relativa promedio anual de 45%.

Sitios de Muestreo

Los monitores de PM₁₀ se ubicaron en siete sitios: CIMAV (CIM), Delphi (DEL) y Sabamex (SAB) son áreas industriales; CEBETIS (CBT) y Laboratorio de Salud (LS) se encuentran en zonas residenciales; Rectoría (REC) se ubica en el centro histórico, y Granjas Universitarias (GU) fue el sitio control, por ser una zona suburbana con baja densidad poblacional.

Muestreo y Análisis Gravimétrico

El muestreo se realizó con equipos de alto volumen, con cabezal PM₁₀ a un flujo entre 1.1 y 1.2 m³min⁻¹. La calibración se efectuó en campo con platos de orificios. Para el pesaje de los filtros se utilizó una microbalanza con sensibilidad de 0.01 mg dentro de una cámara hermética, con temperatura y humedad controladas. El procedimiento seguido fue el Método EPA IO.2.1 (EPA, 1999a). Como medio de captura para las muestras se utilizaron filtros de 8 x 11 pulgadas de fibra de vidrio. Los filtros se acondicionaron por 24 h a una temperatura de 24± 2 °C y una humedad relativa de 45± 5%.

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

Análisis elemental

Las muestras fueron digeridas en una solución ácida (agua desionizada y una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico ultrapuros), utilizando un digestor de microondas de acuerdo al Método EPA IO-3.1 (EPA, 1999b).

El análisis elemental de las muestras se desarrolló de acuerdo a los Métodos EPA IO-3.2 y EPA IO-

3.3 (EPA, 1999c; EPA, 1999d), mediante un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AA), con generador de hidruros y un Espectrómetro de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). Se analizaron 34 elementos incluyendo carbón total (CT) y la calibración de los analizadores se realizó con un estándar primario multielemental (As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Er, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Ti, Tl, V y Zn) High Purity UCS-19, además de estándares primarios unielemental (Al, Ag, Au, Ba, Ce, Hg, Nd, Ru, Si, Sm, U, W y Zr) High Purity de 1000 ppm con diluciones sucesivas para las curvas de calibración. Para el análisis de CT se empleó un analizador elemental CHNS-O. Se corrió un análisis de 20 filtros limpios (blancos) de diferentes lotes. Las concentraciones elementales encontradas fueron restadas a las resultantes de las muestras para obtener la concentración real en las mismas.

Resultados y discusión

El análisis de blancos mostró que para Al, Ba, Ca, Si y Zn existe una fuerte interferencia de matriz, debido a que el material de los filtros contiene altas concentraciones de los mismos. Estos cinco elementos fueron descartados para su análisis en las muestras. Los promedios de las concentraciones del resto de los elementos se muestran en la Tabla 1.

La aplicación del análisis de factores permitió identificar de manera general cuatro factores principales, comunes a todos los sitios. Las Tablas 2 y 3 presentan las matrices de cargas factoriales de los sitios CIM y GU respectivamente.

Para análisis de factores se trató de disminuir el número de variables incluidas, manteniendo un número razonable de éstas por factor (Hair et al., 1999).

Tabla 1. Concentraciones promedio de elementos (ngm^{-3}) en el aire ambiente (PM_{10}) de la Ciudad de Chihuahua (Septiembre 2004 – Agosto 2005).

Elemento	Sitio						
	CIM	DEL	REC	SAB	CBT	LS	GU
As	0.19	0.35	0.41	0.93	1.03	0.15	0.09
Be	0.31	0.50	0.38	0.64	0.47	0.14	0.05
C _T	184.56	208.61	274.49	809.60	241.78	118.85	57.36
Cd	4.96	0.61	0.85	6.18	2.99	0.75	0.22
Ce	5.89	11.75	13.29	11.59	11.98	7.25	6.41
Co	0.45	2.66	3.49	1.65	4.69	2.43	2.16
Cr	0.51	0.30	0.13	0.07	0.72	0.17	0.09
Cu	51.71	72.37	57.06	41.92	52.70	460.93	81.63
Er	19.75	24.06	29.98	32.20	34.06	18.93	13.39
Fe	513.58	866.19	790.23	1053.74	939.85	486.00	273.39
Hg	0.50	0.55	0.50	0.38	0.57	0.51	0.31
Mg	29.10	156.38	480.18	103.55	449.82	52.47	71.88
Mn	16.04	32.50	20.24	34.56	25.39	10.97	7.86
Mo	1.15	4.56	8.08	3.82	7.55	4.70	2.33
Nd	1.30	3.92	4.76	3.33	5.80	2.66	1.78
Ni	17.44	34.01	28.13	31.07	44.10	30.41	27.56
Pb	5.74	32.09	54.37	26.67	38.27	9.04	2.28
Ru	0.42	2.52	1.31	2.59	1.21	0.90	0.75
Sb	0.53	0.68	0.26	0.78	0.00	0.05	0.31
Sm	0.56	0.71	0.58	0.91	0.53	0.48	1.04
Ti	18.45	91.38	135.37	55.44	153.75	32.70	44.08
U	165.04	254.69	213.14	290.46	241.03	129.19	67.42
V	0.14	0.17	0.16	0.25	0.33	0.23	0.26
W	0.41	0.22	0.06	0.54	0.10	1.00	0.44
Zr	0.12	1.86	1.71	0.00	3.89	2.10	2.08

Análisis Estadístico

Los datos de composición elemental fueron analizados usando Análisis de Factores (AF). La identificación de las categorías de fuente se realizó examinando las cargas factoriales de los elementos en los Factores Principales rotados en VARIMAX.

Tabla 2. Matriz de cargas factoriales con rotación varimax, para las concentraciones de elementos en el sitio CIMAV.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
Origen	Polvo de Suelo	Vehicular	Industrial	Vehicular	Mixta
PM ₁₀	0.478	-0.088	0.157	0.050	0.816
As	0.785	0.151	-0.026	0.129	0.070
Be	0.827	0.147	0.091	0.008	0.260
C _T	0.271	0.008	0.249	0.021	0.922
Co	-0.113	-0.002	-0.124	-0.969	-0.065
Fe	0.960	0.001	0.037	0.098	0.121
Mg	0.034	0.016	0.987	-0.056	0.100
Mn	0.867	0.006	0.299	0.043	0.319
Mo	-0.107	-0.005	0.248	-0.955	0.011
Nd	-0.166	-0.635	0.309	0.092	0.238
Sm	-0.135	-0.907	-0.113	0.108	-0.135
Ti	0.070	0.019	0.970	-0.060	0.200
U	0.568	0.154	0.665	0.045	0.224
V	-0.057	-0.905	-0.117	-0.397	-0.023
Zr	-0.003	-0.996	0.028	0.062	-0.14
Varianza	3.677	3.115	2.742	2.073	1.867
% Var.	0.245	0.208	0.183	0.138	0.124

Tabla 3. Matriz de cargas factoriales con rotación varimax, para las concentraciones de elementos en el sitio granjas universitarias.

Variable	Factor 1	Factor 2
Origen	Mixta	Polvo de suelo
PM ₁₀	-0.039	0.553
As	-0.120	-0.048
Be	0.023	0.900
C _T	-0.079	0.303
Co	0.982	-0.178
Fe	0.095	0.655
Mg	0.944	0.233
Mn	0.033	0.564
Mo	0.976	-0.042
Nd	0.940	-0.138
Sm	0.724	-0.086
Ti	0.948	0.244
U	-0.116	0.558
V	0.780	-0.136
Zr	0.952	-0.154
Varianza	6.673	2.483
% Var.	0.445	0.166

Se eliminaron aquellos elementos de frecuencia menor en las muestras, así como aquellos que no mostraron correlación con algún otro elemento. Las

variables utilizadas para el AF fueron: PM₁₀, As, Be, CT, Co, Fe, Mg, Mn, Mo, Nd, Sm, Ti, U, V, Zr, las cuales permitieron identificar de manera cuatro factores principales comunes a todos los sitios. El primer factor, compuesto por los elementos Fe-Mn-Be-As-U, se asocia con la categoría de fuente denominada “polvo de suelo” (Vallius et al., 2003; Manzanera et al., 2004). Esta fuente es una mezcla de otros subtipos de fuente tales como: limos de las calles, erosión eólica y la explotación de bancos de materiales.

El segundo factor muestra cargas altas para Co-Mo-V-Zr-Sm-Nd, y se identifica como fuente “vehicular” (Pakkanen et al., 2001; Vallius et al., 2003). Estos elementos se encuentran presentes en los combustibles y también pueden generarse por el desgaste de las piezas metálicas de los motores. En los sitios CIM, DEL y REC, esta fuente aparece separada en dos factores diferentes (Co-Mo y V-Zr-Sm-Nd). Es posible que diferentes tipos de combustibles utilizados (diesel y gasolina) tengan diferentes aportaciones de estos elementos, lo cual podría llevar a la separación de ambas fuentes.

El tercer factor está dominado por Ti-Mg, el cual se identificó como fuente “industrial”. Estos elementos forman parte de aleaciones metálicas, por lo que pueden ser generados en los procesos de fundición, además de estar presentes en las pinturas y pigmentos. Este tipo de fuente también ha sido comúnmente identificado en otras investigaciones, pero dependiendo de las características de las industrias localizadas en las regiones de estudio, se relaciona a diferentes elementos, como pueden ser Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti, etc. (Prendes et al., 1999; Pakkanen et al., 2001)

Algunos autores, denominan como fuente “mixta” a un factor que contiene elementos que se relacionan a diferentes fuentes (Chow et al., 1999; Marcazzan et al., 2003; Vallius et al., 2003). Este es el caso de las PM₁₀ y CT forman el cuarto factor identificado, por lo que fue denominado “fuente mixta”, ya que el carbón tiene muy variadas fuentes, encontrándose tanto en los limos de las calles pavimentadas y no pavimentadas. También proviene de las emisiones vehiculares, de la quema de combustibles fósiles y biomasa (aserrín y madera) tanto en la industria como a nivel doméstico, así como de la quema de pastizales en áreas suburbanas.

En el caso de CIM, se pueden identificar cinco factores, los cuales suman el 89.8% de la varianza.

El primer factor, que representa el 24.5% de la varianza, es el “polvo de suelo”. El tipo de fuente “vehicular” esta representado por el segundo y quinto factor, los cuales aportan en conjunto el 32.8 % de la varianza. Las fuentes “industrial” y “fuente mixta” contribuyen con el 17.3 % y 13.8 % de la varianza respectivamente. Para DEL y REC la separación de los factores fue similar a CIM. Sin embargo en SAB, CBT y LS factores “vehicular” e “industrial” se agruparon como una fuente mixta.

En el sitio control (GU), los elementos se agruparon en solo dos factores, los cuales suman el 60.6% de la varianza total. El primer factor agrupa a las fuentes “vehicular” e “industrial”, por lo que es considerado como fuente “mixta”, y contribuye con el mayor porcentaje de varianza (44.5%). El segundo factor representa al “polvo de suelo” y aporta el 16.6% de la varianza. Estos elementos dominan la fracción más gruesa de los aerosoles (entre 10 y 2.5 μm), y por su tamaño sedimentan más rápido y su influencia es más local. Al no existir fuentes locales importantes en GU, se nota una mayor influencia de las partículas que forman a las fuentes “vehicular” e “industrial” (más pequeñas y con capacidad de ser aerotransportadas a grandes distancias). En este sitio no se observó la influencia de la “fuente mixta” relacionada principalmente con PM₁₀ y CT, probablemente debido a las bajas concentraciones relativas de CT encontradas.

Conclusiones

La aplicación del Análisis de Factores permitió identificar de manera general cuatro categorías de fuentes: Polvo de Suelo (relacionado con los elementos Fe-Mn-Be-As-U); Vehicular (relacionado con Co-Mo-V-Zr-Sm-Nd); Industrial (caracterizado por Ti-Mg) y Fuente Mixta (formada por PM₁₀ y CT). En el sitio control se pudo apreciar una mayor influencia de las categorías de Fuente Vehicular e industrial, no observándose influencia de la Fuente Mixta debido a las relativamente bajas concentraciones de CT.

Bibliografía

- Chow, J.C., J.G. Watson, M.C. Green, D.H. Lowenthal, D.W. DuBois, S.D. Kohl, R.T. Egami, J. Guilles, C.F. Rogers, C.A. Fraizer, y W. Cates. 1999. Middle- and neighborhood – scale variations of PM₁₀ source contributions in Las Vegas, Nevada. *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 49:641-654.
- Cox, L.W. 2000. Statistics issues in the study of air pollution involving airborne particulate matter. NRCSE. University of Washington. Seattle, WA.
- EPA. Environmental Protection Agency. 1999a. Compendium Method IO-2.1. Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM₁₀ using high volume sampler. CERL. Washington, D.C.
- EPA. Environmental Protection Agency. 1999b. Compendium Method IO-3.1. Selection, preparation and extraction of filter material. CERL. University of Washington. Seattle, WA.
- EPA. Environmental Protection Agency. 1999c. Compendium Method IO-3.2. Determination of metals in ambient particulate matter using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy. CERL. University of Washington. Seattle, WA.
- EPA. Environmental Protection Agency. 1999d. Compendium Method IO-3.4. Determination of metals in ambient particulate matter using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectrometry. CERL. University of Washington. Seattle, WA.
- Guttorp, P. 2002. Environmental statistics –a personal review. NRCSE-TRS No. 074. Tech. Rep. Series. NRCSE. University of Washington. Seattle, WA.
- Hair, J.F., R.E. Anderson, R.L. Totham, y W.C. Black. 1999. Análisis Multivariante. 5a. Edición. Prentice Hall Iberia. Madrid, Es.
- Henry, R.C. 1997. History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 37:37-42.
- Hopke, P.K., E.S. Gladney, G.E. Gordon, W.H. Zoller, y A.G. Jones. 1976. The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston aerosol. *Atmos. Environ.* 10:1015-1025.
- Huang, S., K.A. Rhan, y R. Arimoto. 1999. Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island. *Atmos. Environ.* 33:2169-2185.
- Manzanares, L., J. Carrillo, A. Campos, A. Keer y E. Herrera. 2004. Estimation of PM₁₀ and PM_{2.5} emission factors from unpaved roads for Chihuahua, México. AWMA's 97th Annual Conference and Exhibition. June 2004. Indianapolis, Indiana.
- Marcazzan, G.M., M. Ceriani, G. Valli, y R. Vecchi. 2003. Source apportionment of PM₁₀ y PM_{2.5} in Milan (Italy) using receptor modeling. *The Sci. Total Environ.* 317:137-147.
- Pakkanen, T.A., K. Loukkola, C.H. Coronen, M. Aurela, T. Mäkelä, R.E. Hillamo, P. Aarnio, T. Koskentalo, A. Kousa, y W. Maenhaut. 2001. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. *Atmos. Environ.* 35: 5381-5391.
- Park, E.S., P. Guttorp, y R.C. Henry. 2000. Multivariate receptor modeling for temporally correlated data by using MCMC. NRCSE. University of Washington. Seattle, WA.
- Prendes, P., J.M. Andrade, P. López-Mahía, y D. Prada. 1999. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruña city (N.W. Spain) using positive matrix factorization. *Talanta* 49:165-178.
- Vallius, M., T. Lanki, P. Tiittanen, K. Koistinen, J. Ruuskanen, y J. Pekkanen. 2003. Source apportionment of urban ambient PM_{2.5} in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 37:615-623.