



Tema

Especiación Química del Aerosol Orgánico Atmosférico



1a Conferencia Latinoamericana sobre emisión de nanopartículas en motores de combustión interna

Omar Amador Muñoz

Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
oam@atmosfera.unam.mx 55 5622 4240, # 81813

Octubre 2019

2. Contenido

1. Distribución espacio-temporal de compuestos orgánicos tóxicos no regulados (COTNR) en el AMVM.
2. Estado actual de los COTNR a una década de su medición.
3. Estimación de COTNR con técnicas de medición de menor costo.
4. Distribución gas/partícula de los COTNR y transporte público.
5. Medición horaria de los COTNR con una novedosa técnica de medición (TAG-GC/MS, SEDEMA-CCA-UNAM).

Justificación

Air pollution and climate change

- 9 de cada diez personas respiran aire contaminado
- En 2019, la OMS consideró a la contaminación del aire como el mayor riesgo ambiental a la salud
- Daños al pulmón, al corazón y al cerebro

Nine out of ten people breathe polluted air every day. In 2019, air pollution is considered by WHO as the **greatest environmental risk to health**. Microscopic pollutants in the air can penetrate respiratory and circulatory systems, damaging the lungs, heart and brain, killing 7 million people prematurely every year from diseases such as cancer, stroke, heart and lung disease. Around 90% of these deaths are in low- and middle-income countries, with high volumes of emissions from industry, transport and agriculture, as well as dirty cookstoves and fuels in homes.

The primary cause of air pollution (burning fossil fuels) is also a major contributor to **climate change**, which impacts people's health in different ways. Between 2030 and 2050, climate change is expected to cause 250 000 additional deaths per year, from malnutrition, malaria, diarrhoea and heat stress.

In October 2018, WHO held its first ever **Global Conference on Air Pollution and Health** in Geneva. Countries and organizations made more than 70 commitments to improve air quality. This year, the **United Nations Climate Summit** in September will aim to strengthen climate action and ambition worldwide. Even if all the commitments made by countries for the Paris Agreement are achieved, the world is still on a course to warm by more than 3°C this century.



<https://www.who.int/emergencies/ten-threats-to-global-health-in-2019>

Polutoma: Todas las formas de contaminación que tienen el potencial de dañar la salud humana.

El modelo incluye exposición a los contaminantes durante la gestación, infancia, niñez, adolescencia, vida adulta (incluyendo exposición ocupacional) y edad avanzada.

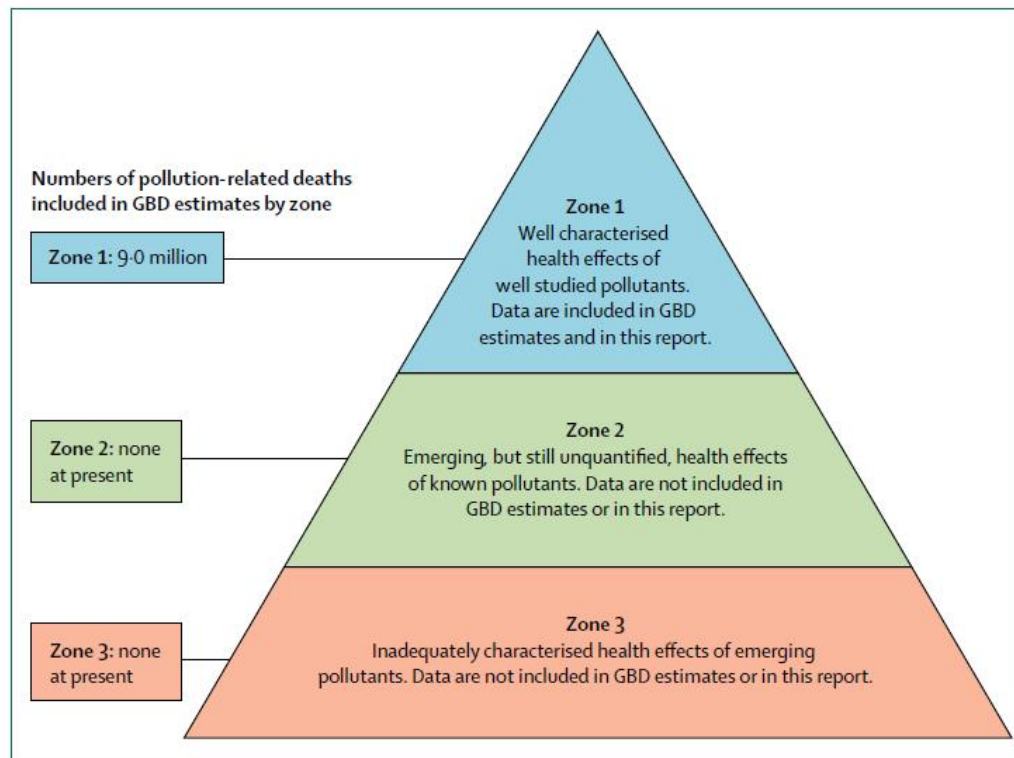


Figure 3: The pollutome

Zona 1. Asociaciones conocidas.
Contaminación del aire ($PM_{2.5}$, O_3 , NO_2 , SO_2) y enfermedades no-transmisibles. Se conoce la carga mundial de enfermedad.

Zona 2. Asociaciones no completamente caracterizadas. No se conoce la carga. $PM_{2.5}$ vs diabetes, partos prematuros, autismo, demencia.

Zona 3. No hay conocimiento de asociación. Efectos apenas en reconocimiento y no cuantificados. Plaguicidas, herbicidas, fármacos, presentes en el cuerpo humano. Desarrollo neurotóxico, modificación endócrina, discapacidades, muerte.

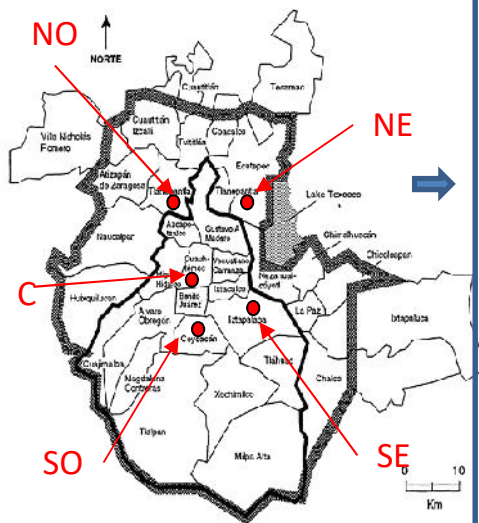
Enfermedades no transmisibles: el asma, el cáncer, los trastornos del desarrollo neurológico, los defectos de nacimiento en los niños, enfermedad cardíaca, accidente cerebrovascular, enfermedad pulmonar obstructiva crónica y cáncer en adultos.

En ausencia de una intervención agresiva, el número de muertes debidas a la contaminación del aire ambiente aumentará en más del 50% para 2050.

Lancet (2018):391:462-512

Análisis no continuo "off-line" CEMAUF-GC/MS, PM_{2.5}-3 h, 12 h

ZMVM



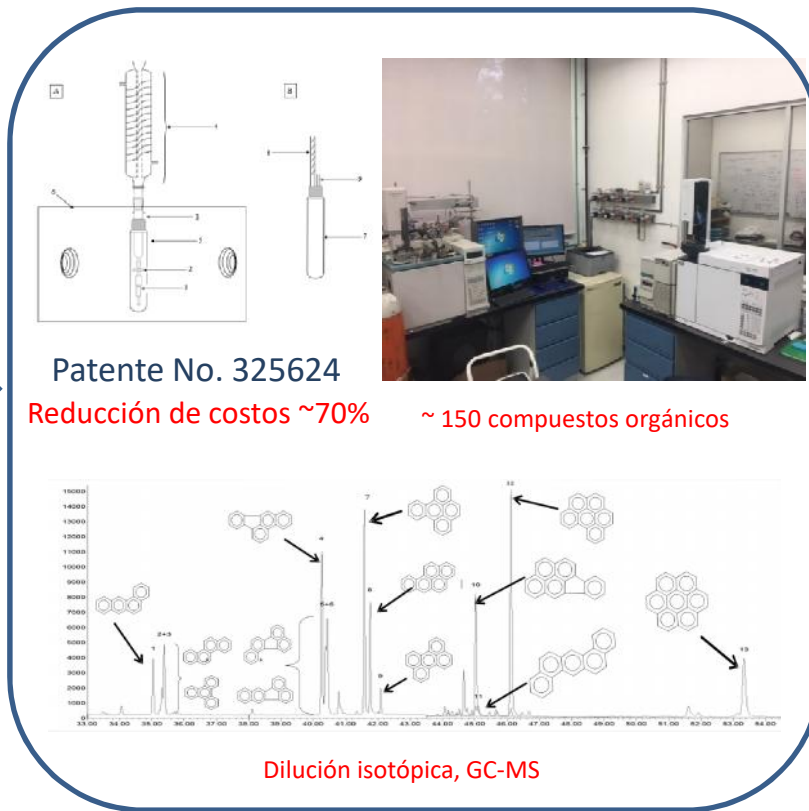
PAPIIT-UNAM
IN 102519

PM_{2.5} + Fase gas



Aerosol

Análisis del Aerosol Orgánico



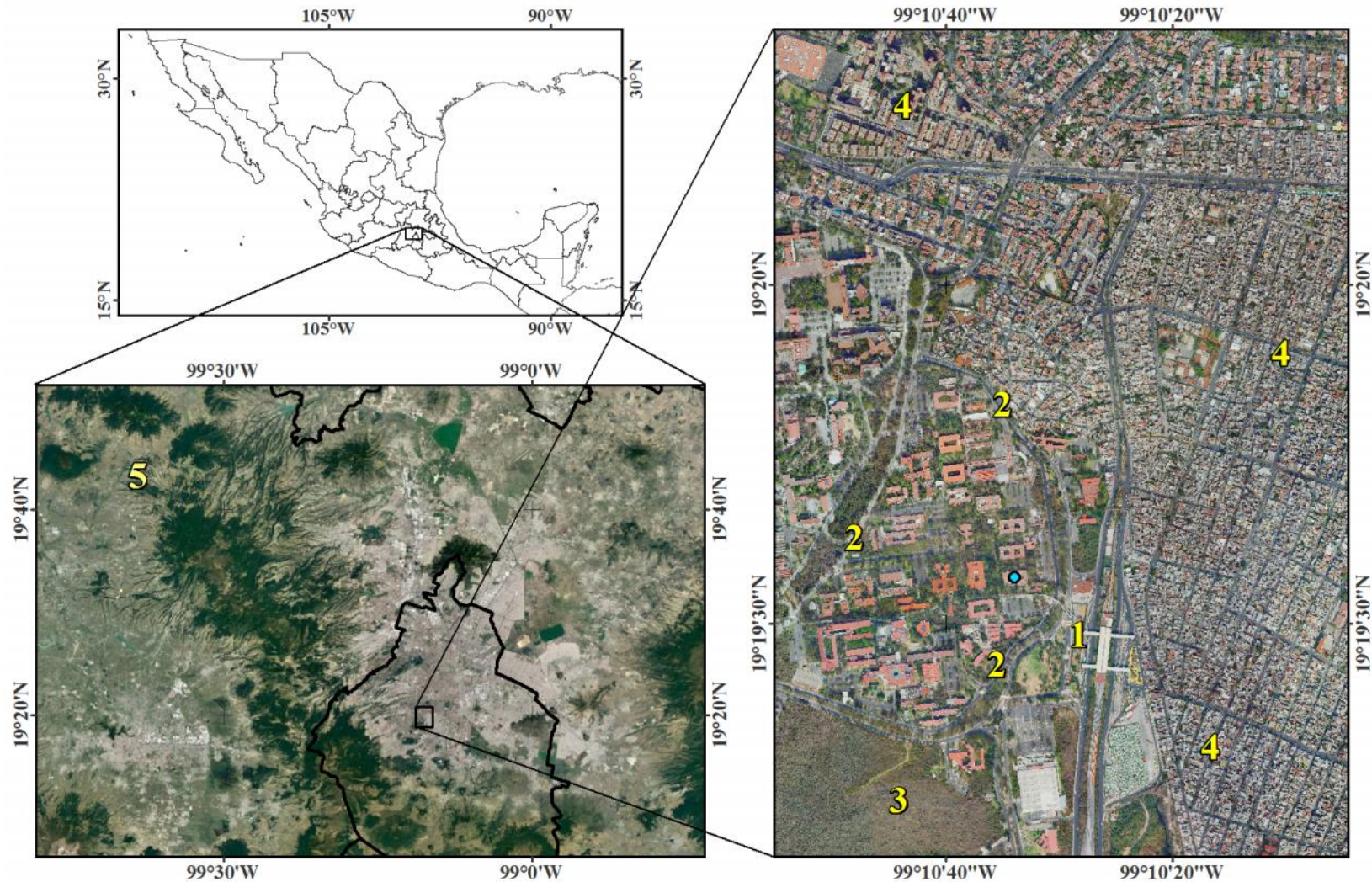
Diapositiva 5

OA1

Omar AM; 13/10/2019

2. Estado actual de los COTP a una década de su medición

Current Situation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in PM_{2.5} in a Receptor Site in Mexico City and Estimation of Carcinogenic PAH by Combining Non-Real-Time and Real-Time Measurement Techniques



Domínguez-Martínez (2018). FQ-UNAM

Amador-Muñoz et al. (2019). Sci. Total Environ, In press.

HAP cancerígenos en PM_{2.5}, pg/m³ Noviembre-Marzo

2006 (HiVol)

#	PAH	Median	10 percentil	90 percentil
1	Benzo[ghi]perylene	1480	734	2754
2	Benzo[b]fluoranthene	601	322	1071
3	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	598	348	1041
4	Benzo[e]pyrene	559	219	973
5	Chrysene+Triphenylene	484	261	1067
6	Benzo[k]fluoranthene	476	266	902
7	Benzo[a]pyrene	451	275	933
8	Pyrene	251	174	478
9	Benzo[a]anthracene	188	116	375
10	Fluoranthene	183	131	418
11	Phenanthrene	136	82	250
12	Naphthalene	126	37	2133
13	Perylene	122	66	225
14	Dibenz[a,h]anthracene	98	61	215
15	Dibenz[a,c]anthracene	83	26	163
16	Anthracene	49	9	83
17	Acenaphthylene	39	17	228
18	Acenaphthene	14	7	28
19	Fluorene	27	15	212
	PAH sum*	5690	2972	10937
	PAH < 228 g mol ⁻¹ *	667	385	1374
	PAH < 228 g mol ⁻¹	4941	2512	9710

< LoD – Less tan Limit of Detection

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

2016-2017 (LoVol)

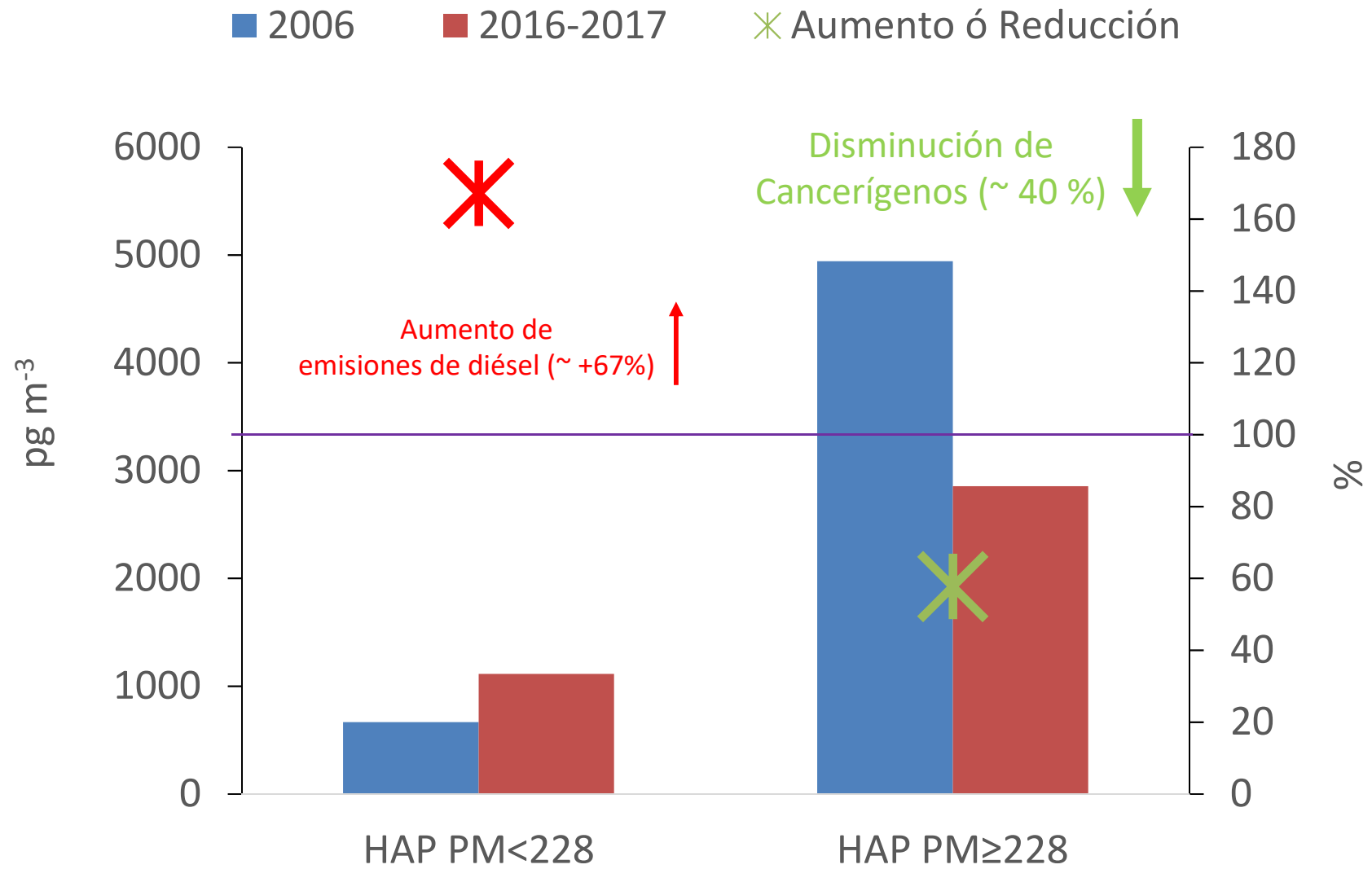
	PAH	Median	10 percentil	90 percentil	Mean	SD
1	Benzo[ghi]perylene	467	291	697	485	171
2	Naphthalene	467	73	842	465	295
3	Pyrene	427	218	642	467	247
4	Benzo[b]fluoranthene	389	192	538	381	145
5	Fluoranthene	386	202	585	415	219
6	Chrysene	334	184	504	341	132
7	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	320	162	491	337	135
8	Benzo[e]pyrene	313	207	457	322	104
9	Cyclopenta[cd]pyrene	288	139	405	276	102
10	Phenanthrene	286	125	477	351	353
11	Benzo[a]pyrene	286	130	416	283	109
12	Benzo[a]anthracene	219	88	290	204	72
13	Benzo[j]fluoranthene	204	96	295	203	75
14	Benzo[k]fluoranthene	197	109	341	206	85
15	Triphenylene	163	107	310	203	118
16	2-Methylanthracene	149	100	706	318	434
17	Retene	100	59	397	217	336
18	1- Methylanthracene	76	43	331	154	168
19	Anthracene	61	40	376	159	164
20	4,5-Metilenphenanthrene	43	24	49	39	12
21	Benzo[a]fluorene	43	32	70	49	21
22	3,6-Dimethylphenanthrene	31	24	109	65	90
23	5-Methylchrysene	25	21	35	27	8
24	9-Methylanthracene	23	18	264	69	108
25	Acenaphthylene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
26	Acenaphthene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
27	Fluorene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
28	9,10-Dimethylanthracene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
29	Triptycene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
30	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
31	Dibenz[a,h]anthracene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
32	Dibenz[a,c]anthracene	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
	PAH sum*	4483	2929	6624	4816	1973
	PAH < 228 g mol ⁻¹ *	1386	740	2068	1614	1320
	PAH < 228 g mol ⁻¹	3009	1732	4259	3024	1010

pg/m⁻³

>1000
501-1000
401-500
301-400
201-300
101-200
100

Amador-Muñoz et al. (2019). *Sci. Total Environ*, In press.

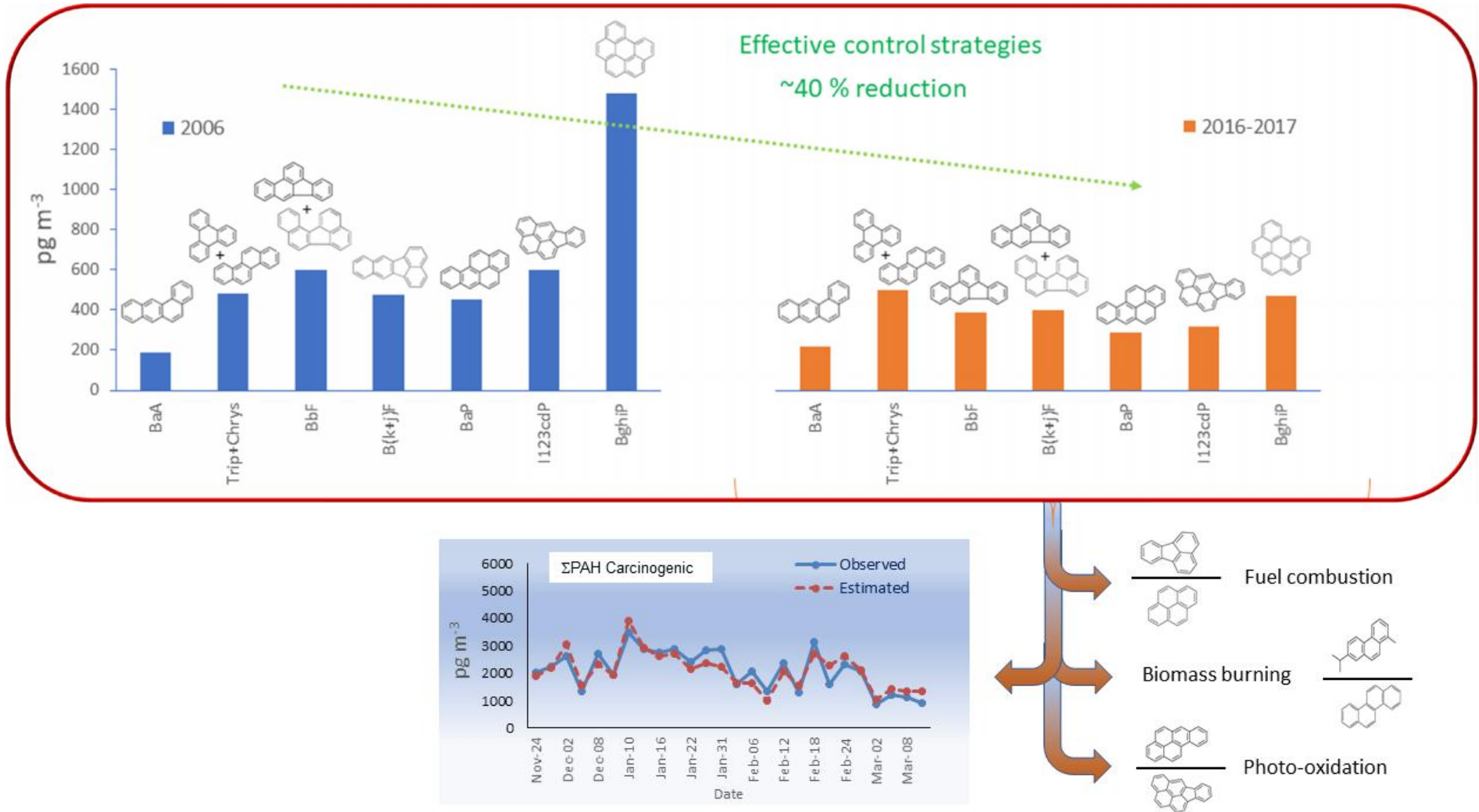
Domínguez-Martínez (2018). *FQ-UNAM*



Distribuidos entre fase gas y particulada (más estudios)

2. Estado actual de los COTP a una década de su medición

Amador-Muñoz et al. (2019). *Sci. Total Environ, In press.*



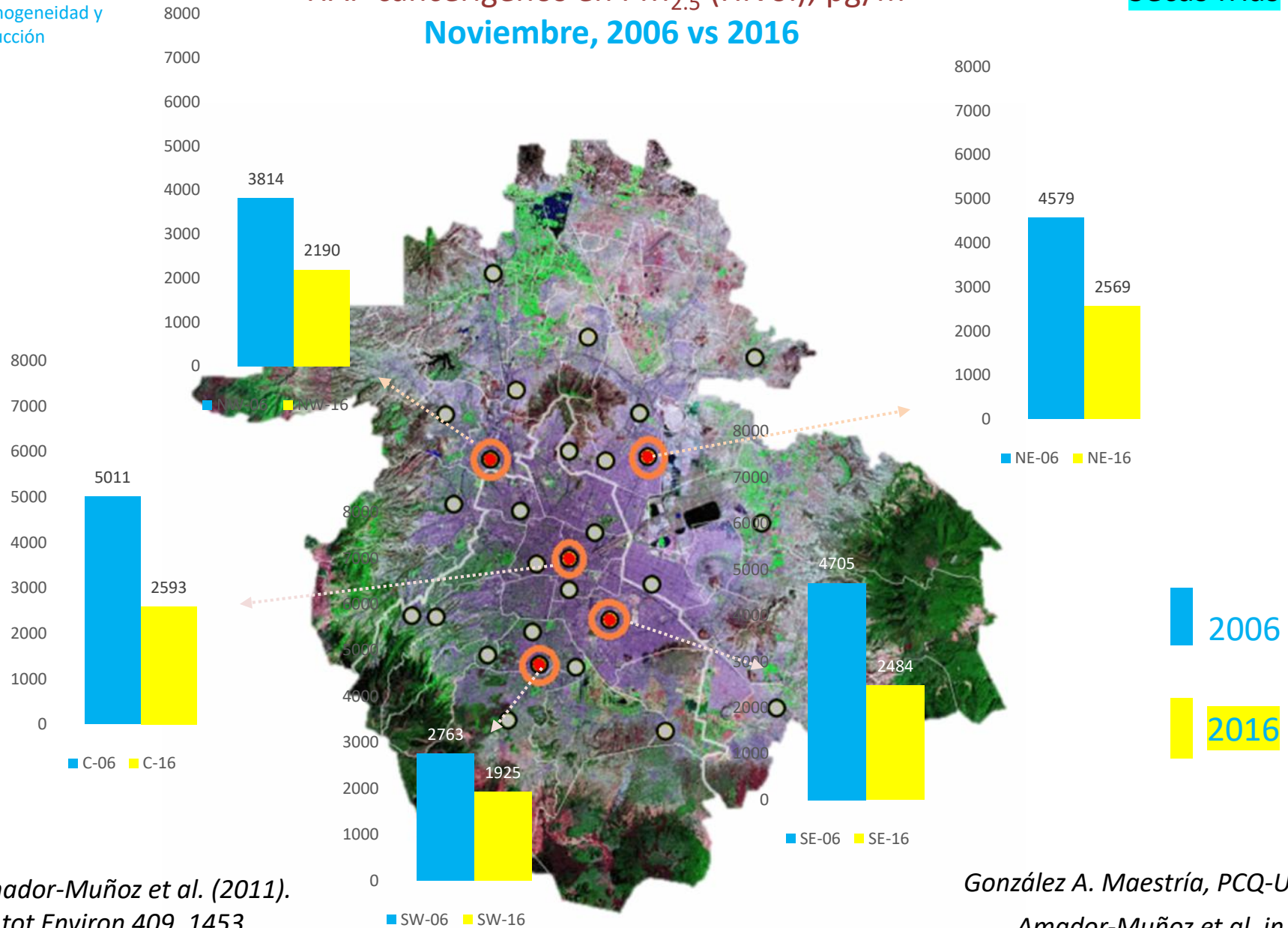
Domínguez-Martínez (2018). *FQ-UNAM*

1. Distribución espacio-temporal de compuestos orgánicos tóxicos primarios (COTP) en el AMVM

HAP cancerígenos en PM_{2.5} (HiVol), pg/m³
 Noviembre, 2006 vs 2016

Secas frías

Homogeneidad y
 reducción



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

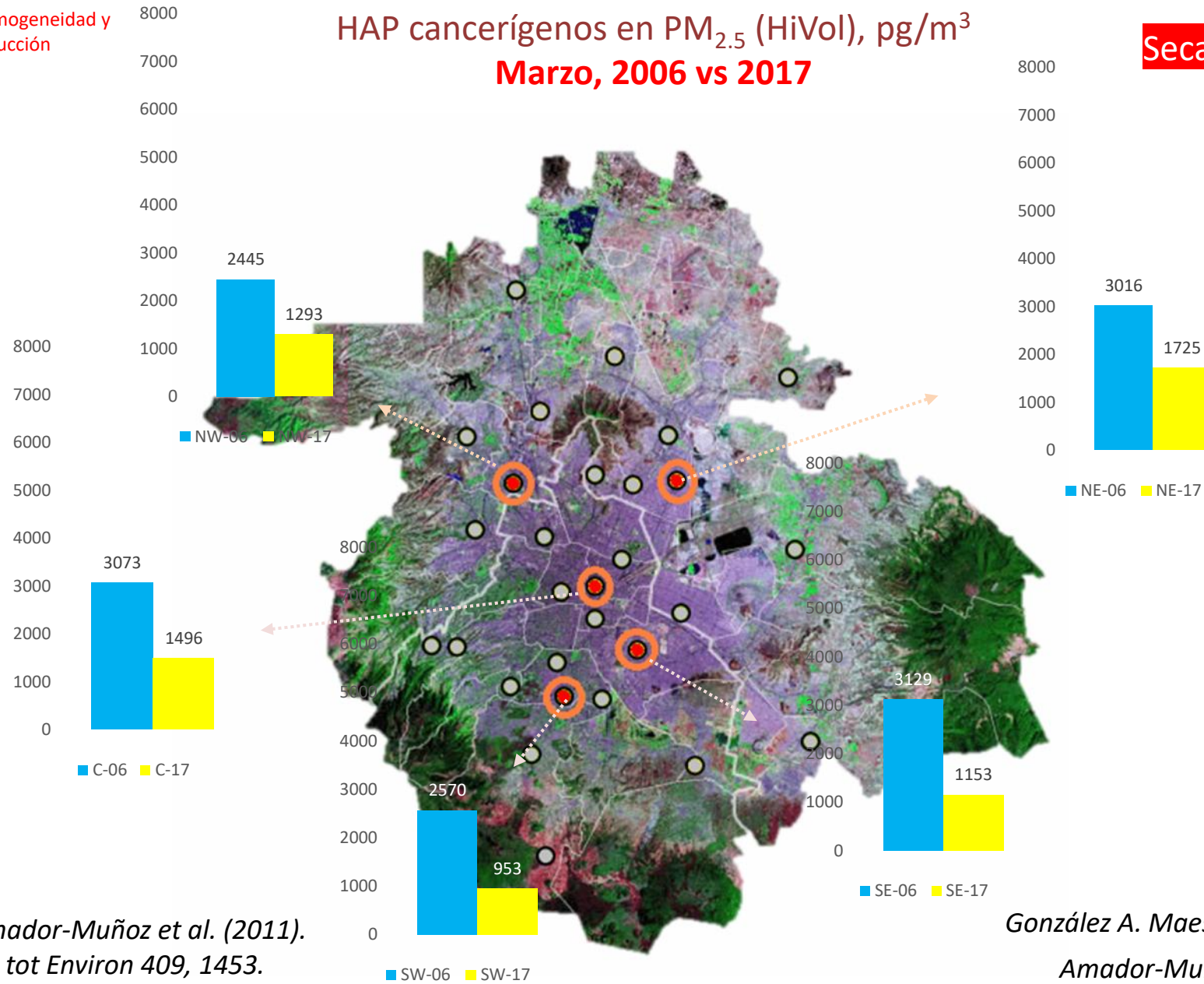
González A. Maestría, PCQ-UNAM
 Amador-Muñoz et al. in prep.

1. Distribución espacio-temporal de compuestos orgánicos tóxicos primarios (COTP) en el AMVM

Homogeneidad y reducción

HAP cancerígenos en PM_{2.5} (HiVol), pg/m³
Marzo, 2006 vs 2017

Secas calientes

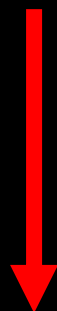


2006
 2017

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

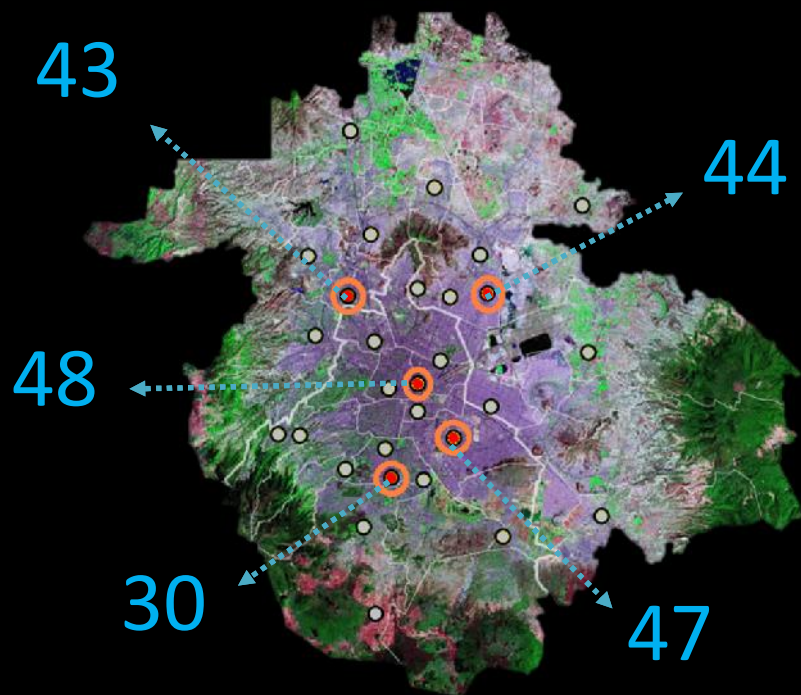
González A. Maestría, PCQ-UNAM
 Amador-Muñoz et al. in prep.

Porcentaje de reducción HAP cancerígenos en PM_{2.5} en una década



Noviembre 2006 a 2016

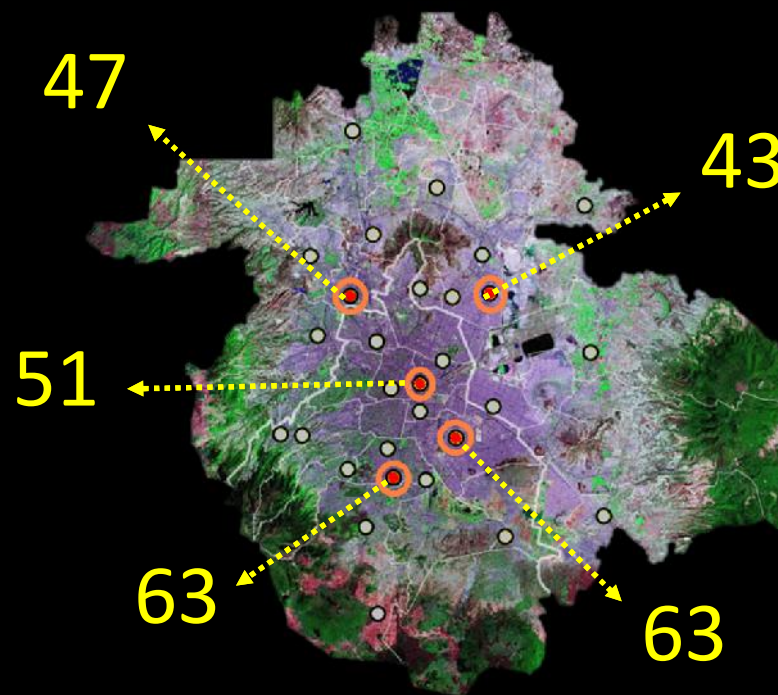
42 ± 7%



Secas frías

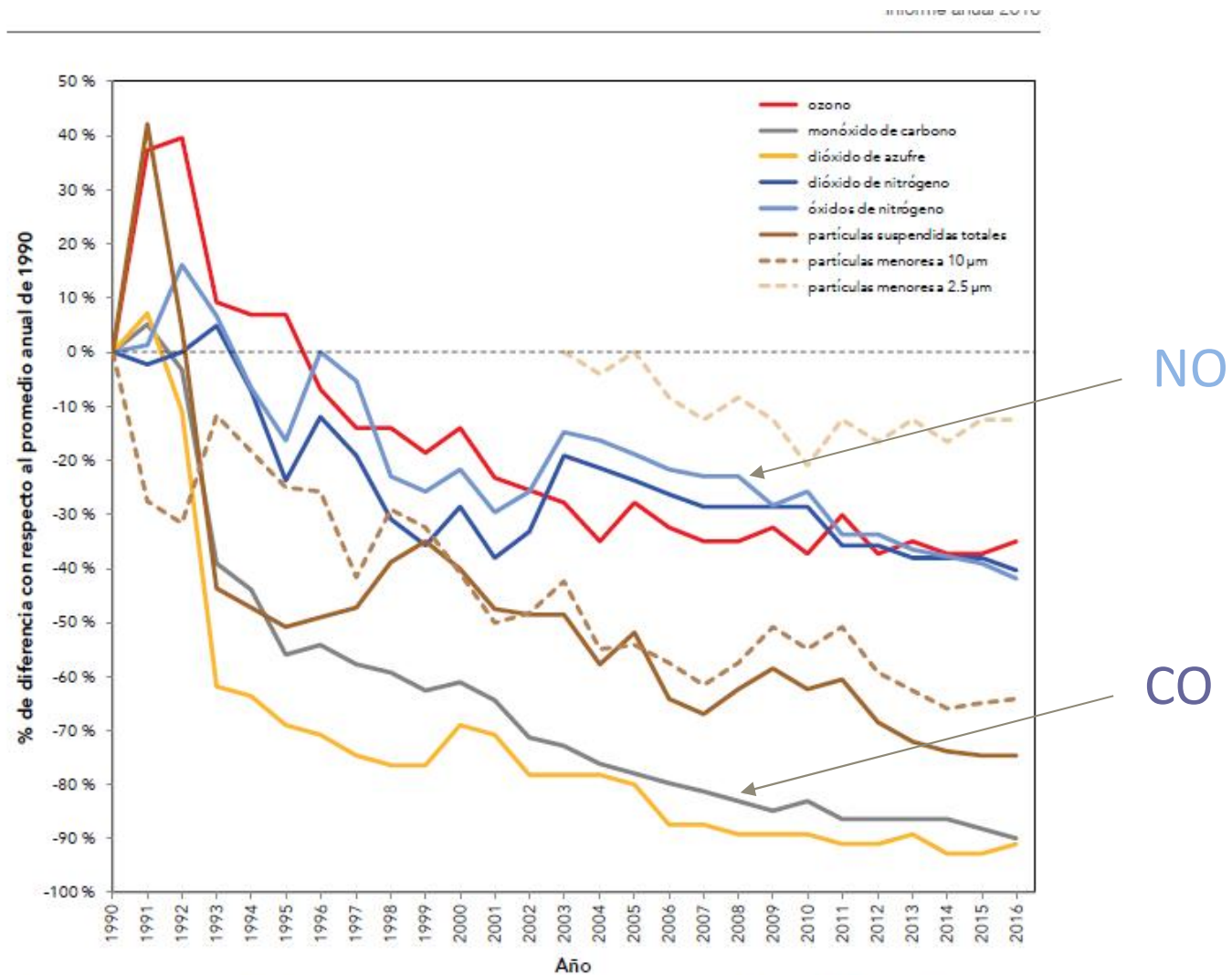
Marzo 2006 a 2017

53 ± 9%



Secas calientes

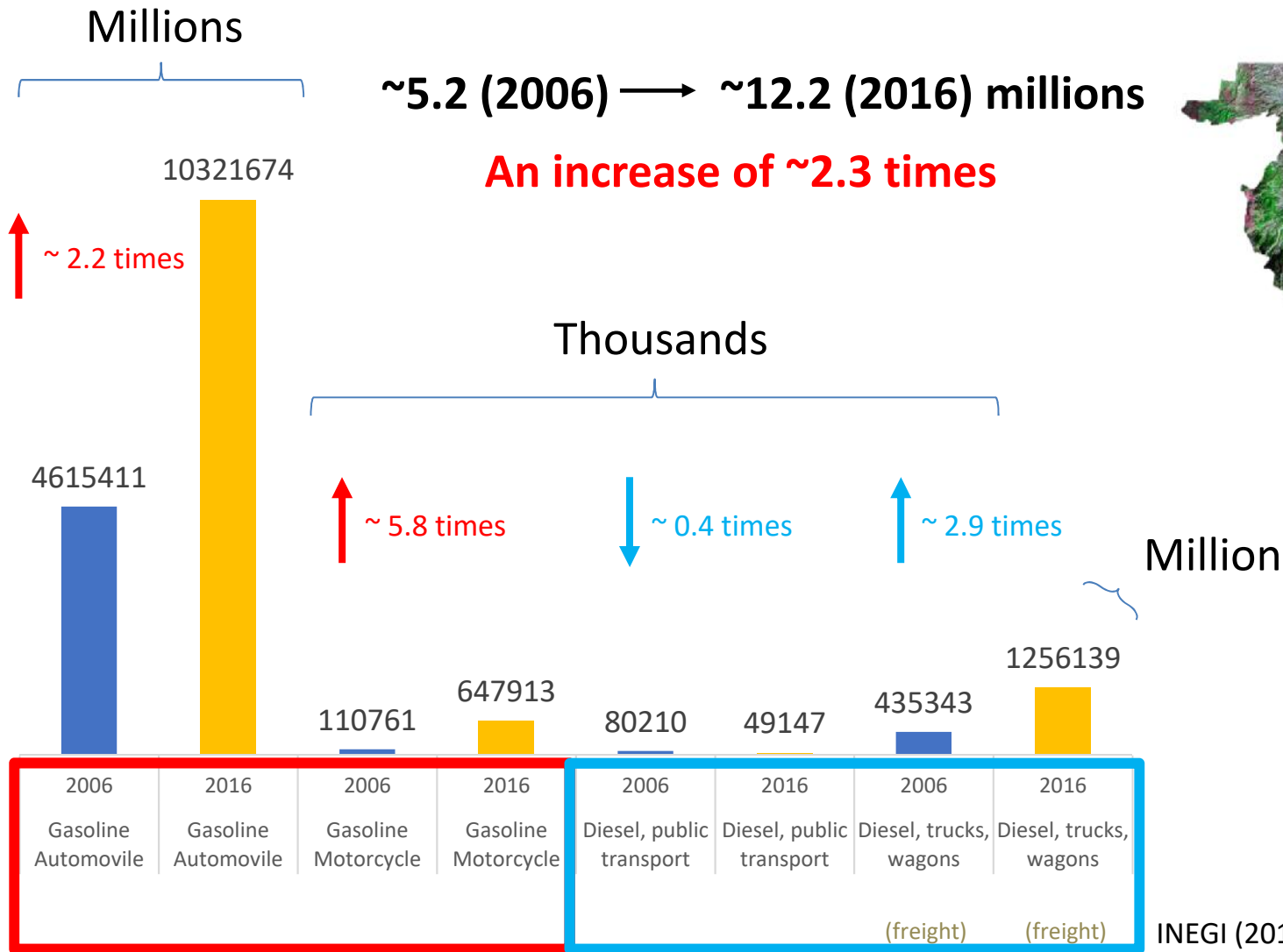
2. Estado actual de los COTP a una década de su medición



Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. Ciudad de México. Noviembre, 2017.

2. Estado actual de los COTP a una década de su medición

Vehicles number in MZMV 2006 and 2016



INEGI (2018). Verified Apr 05, 2018

http://www.inegi.org.mx/lib/olap/consulta/general_ver4/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=

¿Las políticas públicas y la toma de decisiones han sido correctas?

SI, han reducido la presencia de cancerígenos en el aire

Pero, probablemente NO, en el control de emisiones del Diesel. **Incluir fase gas al estudiar COTNR-SVOCs.**

¿Qué medidas se deben seguir aplicando y cuales se deben implementar?

- **Filtros** – Reducción de las partículas suspendidas
- **Tecnología** – Eficiencia en la combustión, mayor rendimiento, menor contaminación, uso de catalizadores.
- **Composición química de combustibles**: Menor contenido de aromáticos y HAP, se debe regular su contenido.
- **Composición química de las partículas ultrafinas**. Se debe analizar.

Mensajes a casa (Take home messages)

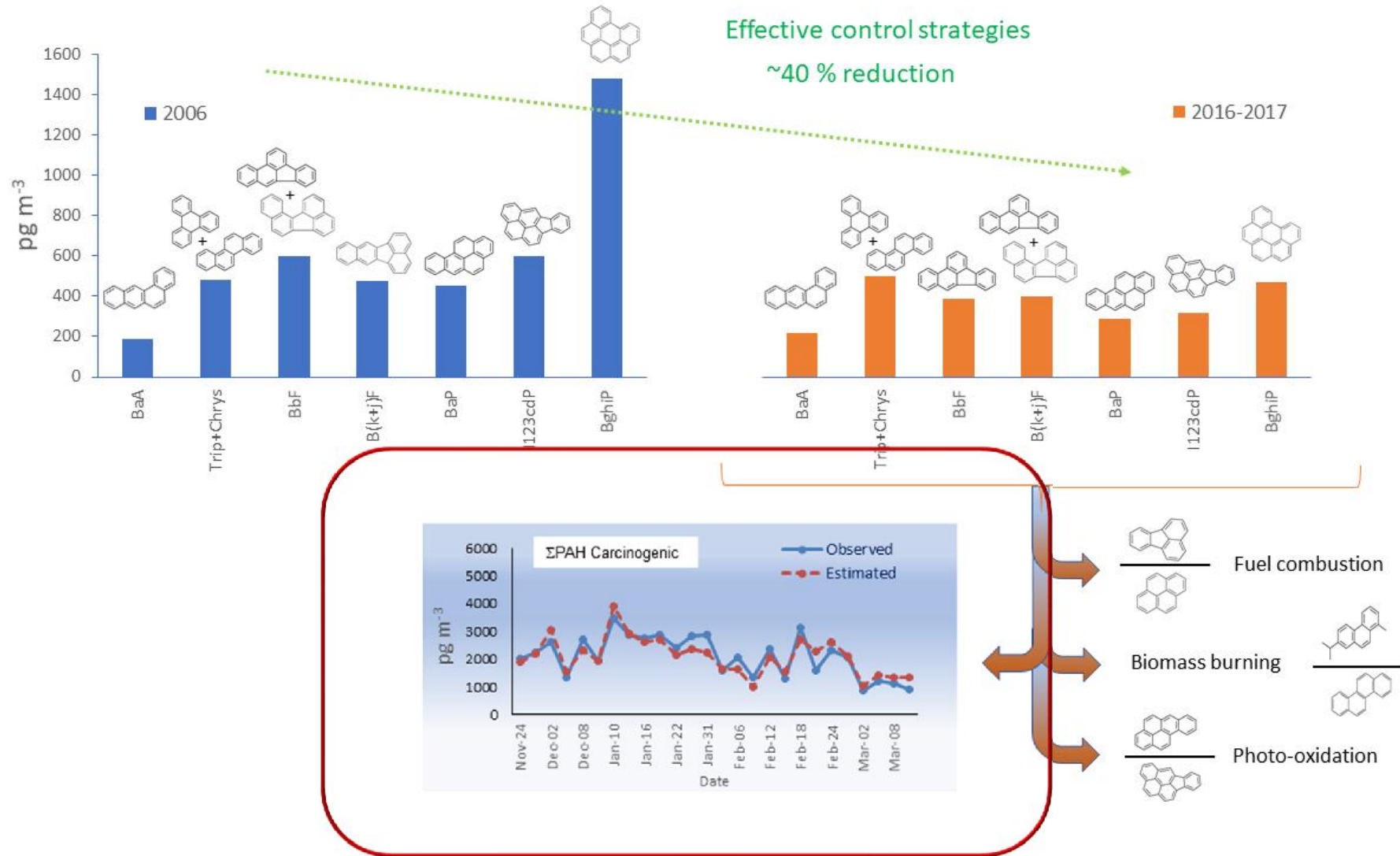
La calidad del aire en la Ciudad de México ha mejorado
(The air quality in Mexico in the last decade has improved)

Aunque hay más vehículos, hay menos concentración de contaminantes atmosféricos
(There are more cars, but less atmospheric pollutants)
(criteria pollutants, PAH)

Se debe evaluar la composición química orgánica de la fase gaseosa del aerosol para observar la contribución de las emisiones del diesel
(More studies on organic chemical speciation in gas phase are needed to evaluate diesel sources contribution)

3. Estimación de COTP con técnicas de medición de menor costo.

Current Situation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in PM_{2.5} in a Receptor Site in Mexico City and **Estimation of Carcinogenic PAH by Combining Non-Real-Time and Real-Time Measurement Techniques**

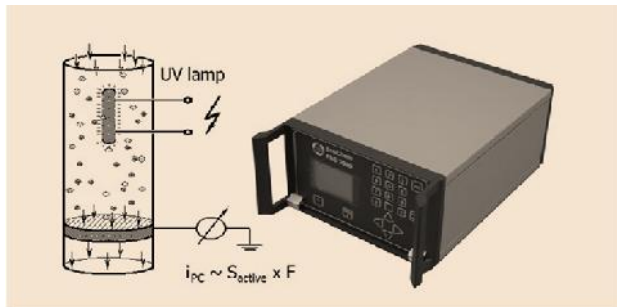


- Encontrar asociaciones con métodos de medición menos costosos, **SIN** perder calidad en la medición.

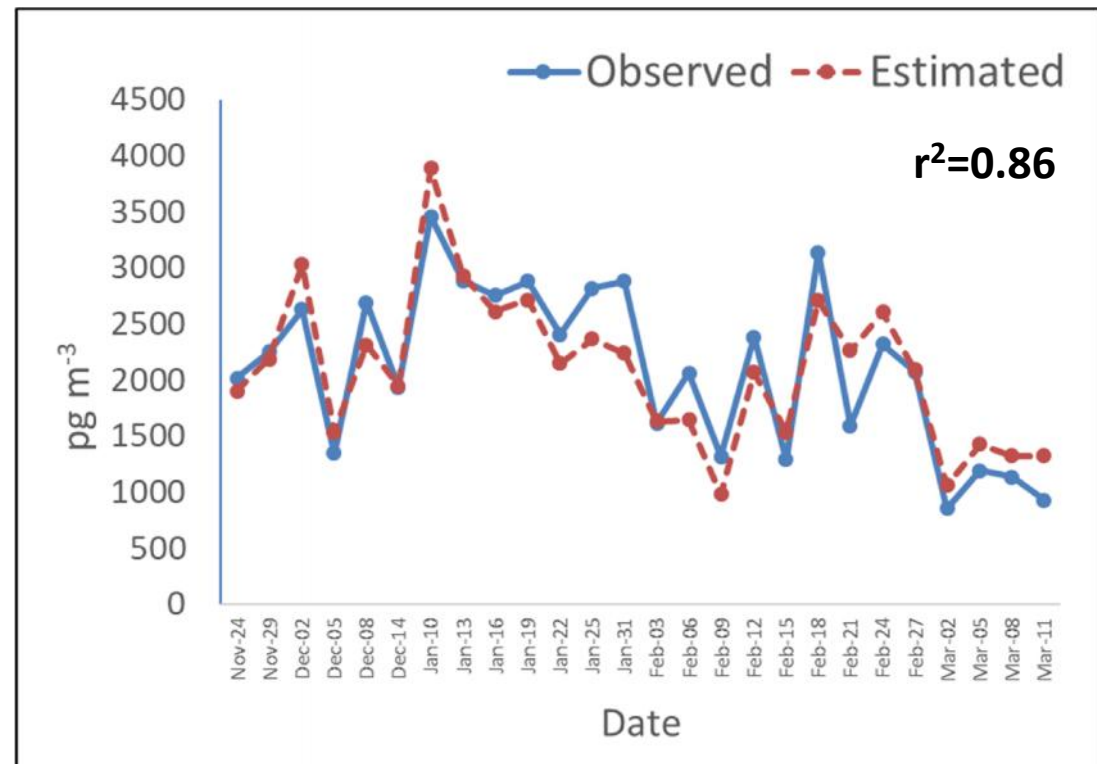
GC-MS (~3.5 millones pesos)



PAS-2000 (~0.350 millones pesos)



$$\phi_{PAH\ Canc} = - 1723 + 1150 \cdot \ln PPAH + 0.63 \cdot (NO_2)^2 - 929 \cdot \ln WS$$



3. Estimación de COTP con técnicas de medición de menor costo.

Estimación de 7 HAP cancerígenos estimados y 1 HAP citotóxico y genotóxico¹ en PM_{2.5} en temporada de secas al suroeste de la Ciudad de México

Table 6. Multivariate regression models to estimate PAH in PM_{2.5} (pg m⁻³). ANOVA for all models was significant at p <0.001. Intercepts and coefficients were significant at p <0.02

#	Carcinogenic PAH	Model	r ²	Residuals SW-W test	Observed Mean±SD	Estimated Mean ±SD	Mean comparison t test	Variance comparison F test
1	Benz[<i>a</i>]anthracene	BaA = -317 + 155*A	0.59	0.94 (p=0.11)	205±72	193±53	0.85 (p=0.40)	1.29 (p=0.54)
2	Chrysene	Chrys = -738 + 326*A	0.76	0.96 (p=0.36)	341±132	334±112	0.21 (p=0.83)	1.39 (p=0.42)
3	Benz[<i>b</i>]fluoranthene	BbF = -668 + 294*A + 0.13*B	0.76	0.94 (p=0.15)	381±145	380±122	0.04 (p=0.97)	1.42 (p=0.39)
4	Benz[<i>k</i>]fluoranthene	BkF = -362 + 155*A + 0.08*B	0.67	0.95 (p=0.27)	206±85	203±69	0.13 (p=0.90)	1.50 (p=0.32)
5	Benz[<i>j</i>]fluoranthene	BjF = -305 + 145*A + 0.06*B	0.73	0.98 (p=0.93)	203±75	212±60	-0.47 (p=0.64)	1.60 (p=0.25)
6	Benz[<i>a</i>]pyrene	BaP = -596 + 249*A + 0.10*B	0.79	0.95 (p=0.34)	283±109	283±100	-0.005 (p=1.0)	1.20 (p=0.66)
7	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	I123cdP = -632 + 272*A + 0.12*B	0.71	0.95 (p=0.29)	337±135	338±112	-0.06 (p=0.96)	1.44 (p=0.37)
8	ΣPAH carcinogenic ^{i, ii}	ΣPAH Canc = - 1723 + 1150*A + 0.63*B - 929*C	0.86	0.98 (p=0.82)	2108±739	2094±673	0.07 (p=0.94)	1.21 (p=0.64)
	Gasoline combustion marker							
9	Benz[<i>ghi</i>]perylene	BghiP = -862+387*A+0.13*B	0.89	0.96 (p=0.32)	485±171	491±150	-0.13 (0.90)	1.29 (p=0.52)

A=Natural logarithm of daily PPAH median measured by PAS-2000 (ng m⁻³), B=Square of NO₂ daily mean (ppb²), C=Natural logarithm of wind speed daily median (m s⁻¹); ⁱ Sum of BaA+Chrys+CPcdP+5-MChrys+BbF+BkF+BjF+BaP+I123cdP (see **table S3** for abbreviations), ⁱⁱ p value of intercept = 0.72; SW-W—Shapiro Wilk W test; t test—Student t test; F test—Fisher test; SD—Standard deviation.

¹ Castro-Gálvez et al. (2019). *Toxicol in Vitro*.

Amador-Muñoz et al. (2019). *Sci. Total Environ, In press*.

Domínguez-Martínez (2018). *FQ-UNAM*

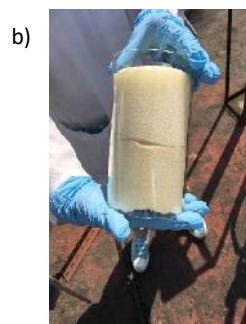
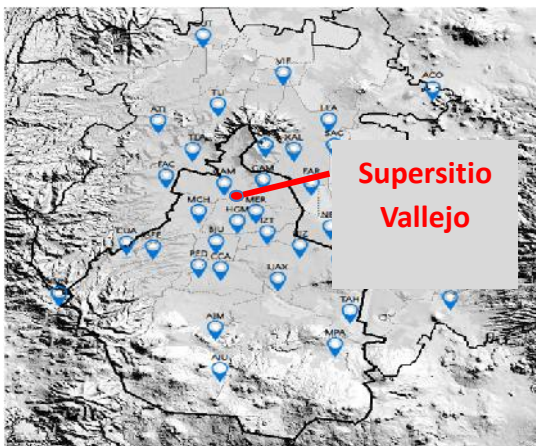
Mensajes a casa (Take home messages)

Se cuenta con una herramienta para estimar la concentración de 8 HAP cancerígenos y genotóxicos en $PM_{2.5}$ de forma sistemática y a menor costo que las técnicas de referencia convencionales por CG-EM

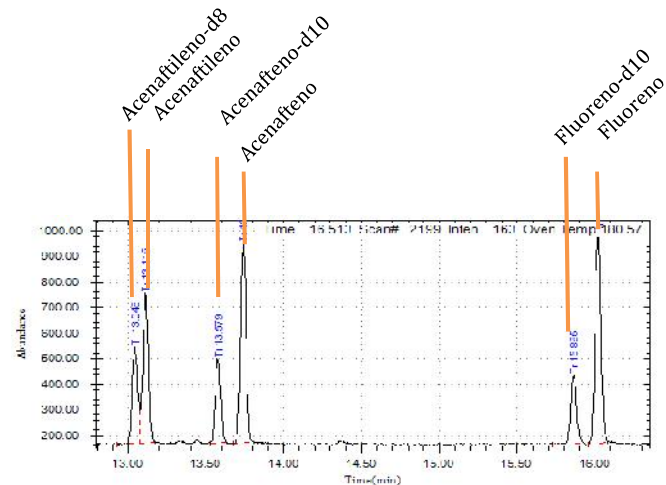
(There is a tool to estimate the concentration of 8 carcinogenic and genotoxic PAHs in $PM_{2.5}$ systematically and at a lower cost than conventional reference techniques like GC-MS)

4. Distribución gas/partícula de los COTP y transporte público

HAP en fase gas. Nov-2016 a Junio 2017



a) Muestreador de altos volúmenes
b) Tren de muestreo con dos EPU

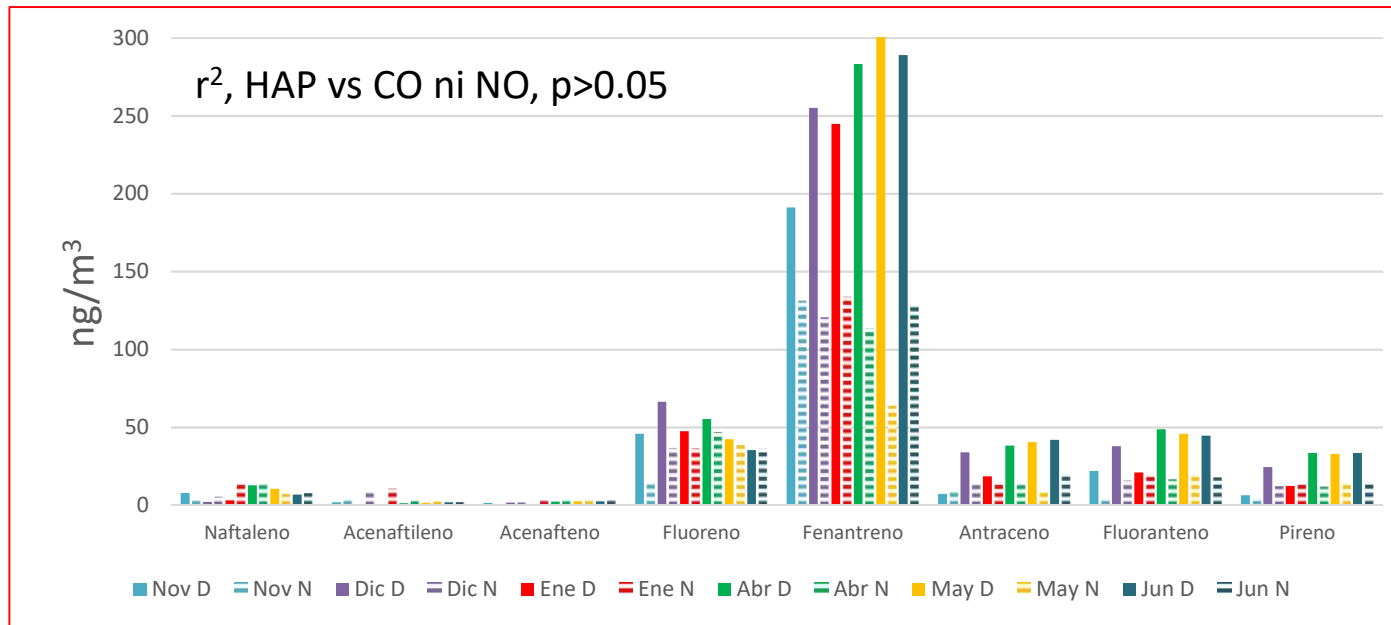


HAP deuterados y no deuterados analizados por EM

Sitio de muestreo: Supersitio Vallejo.
Norte de la Cd. Mex

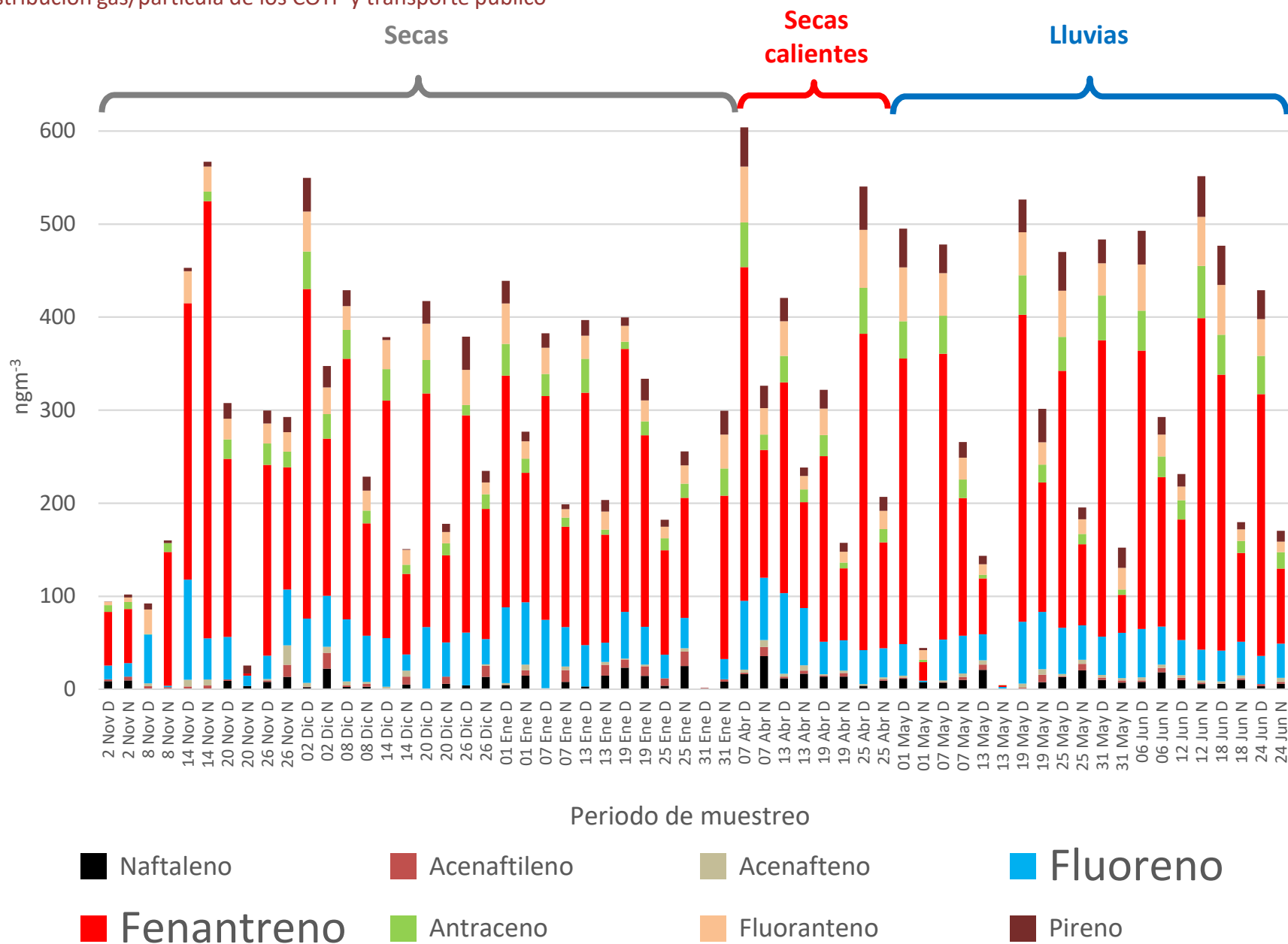
Castañeda D.
FQ-UNAM.
Tesis en redacción

Amador-Muñoz et al.
En preparación



Comparación de las medianas mensuales de HAP durante los periodos diurno y nocturno

4. Distribución gas/partícula de los COTP y transporte público



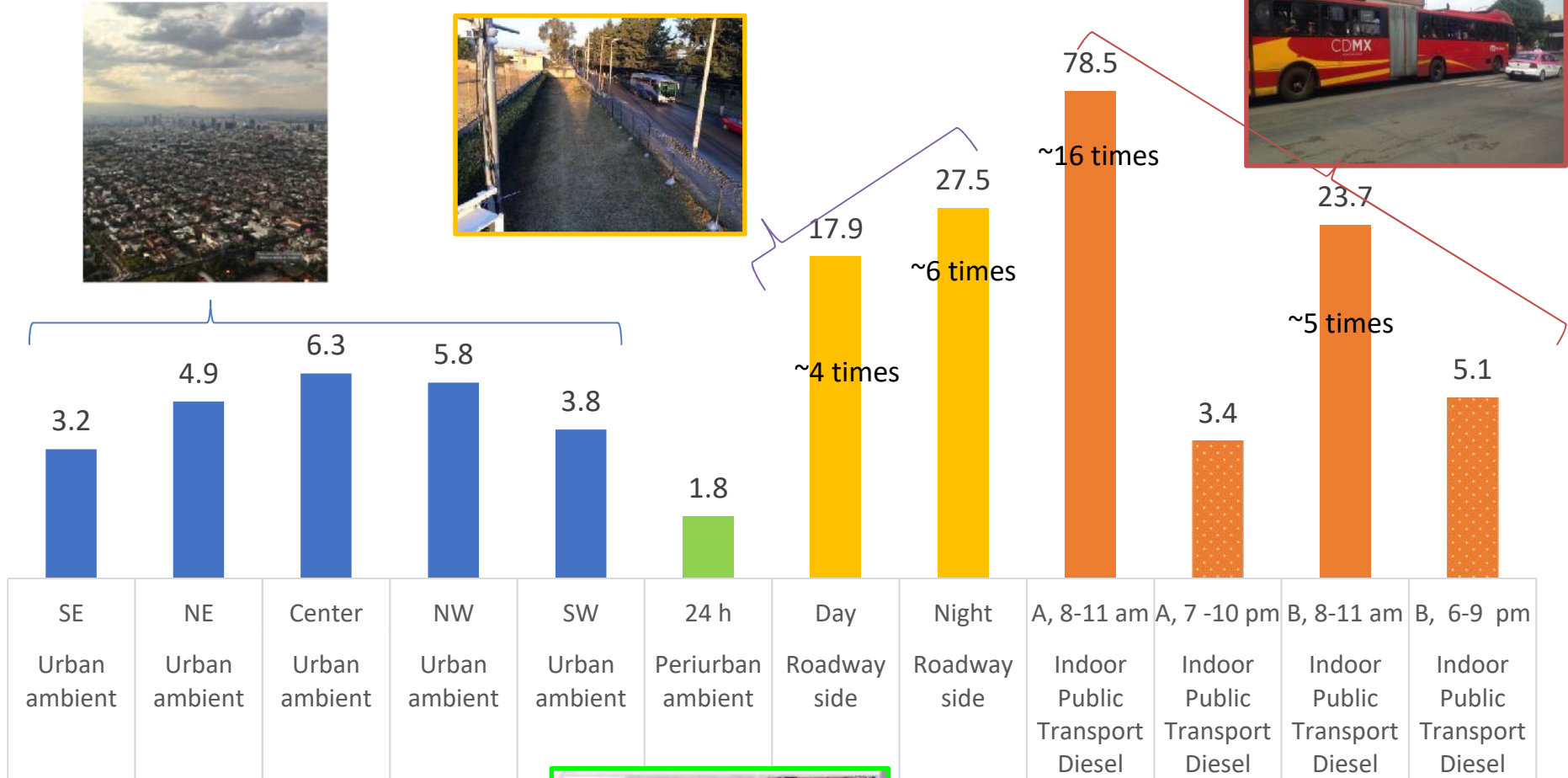
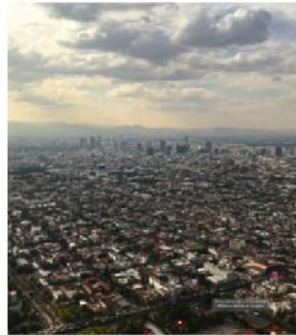
PAH MW <228 are mostly related to sources of diesel (Miguel et al., 1998; Marr et al., 1999; Westerholm and Li, 1994, de Souza y Machado 2016) Castañeda D. FQ-UNAM. Tesis en redacción

4. Distribución gas/partícula de los COTP y transporte público

Fenantreno el más abundante en MB

HAP en diferentes matrices (ng m⁻³)

Casos de estudio



Estación secas frías,
Nov 2016-Abril 2017

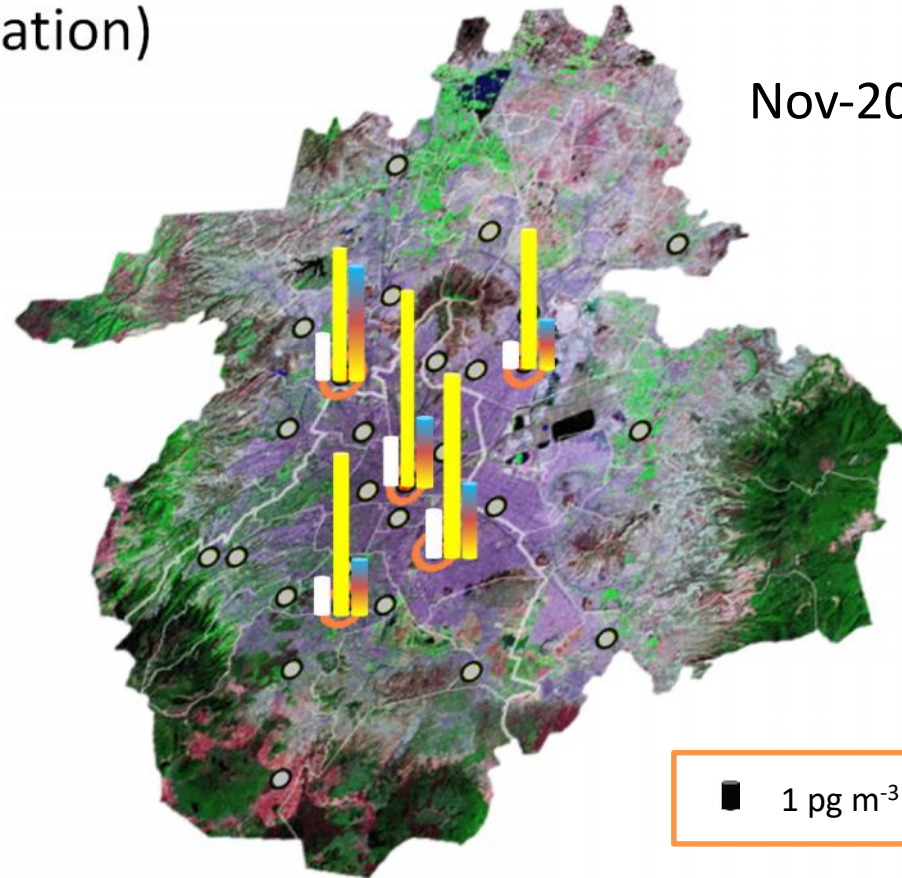
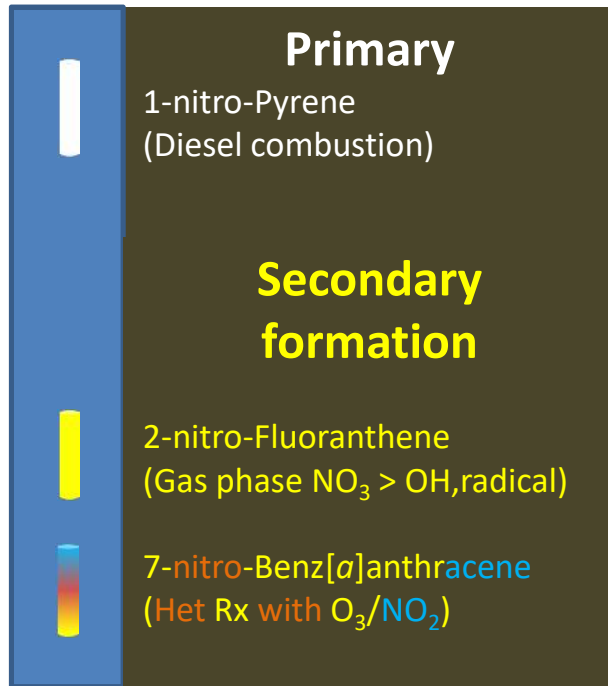


Colaboradores: [Kassandra Trejo](#), [Alejandra Hernández](#), [Oscar Peralta](#), [Aron Jazcilevich](#), [Irma Rosas](#), [Iván Hernández](#)

Emisión y formación de nitro-HAP in PM_{2.5} (Chemical negative ionization)

Group 2B, (IARC 1989)

Nov-2016



Hayakawa *et al.* (1994). *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health* 40, 20.
Atkinson and Arey (1994). *Environ. Health Perspect.* 102, 117.
Ringuet *et al.* (2012). *Atmos. Environ.* 61, 1522.

Mensajes a casa (Take home messages)

Los compuestos orgánicos de volatilidad intermedia (IVOCs) contienen marcadores de combustión y evaporación de diesel y de gasolina
(Organic intermediate volatility compounds (IVOCs) contain combustion and evaporation markers for diesel and gasoline)

Los IVOCs pueden ser precursores de contaminantes más tóxicos, especialmente los nitro-derivados
(IVOCs can be precursors of more toxic pollutants, especially nitro-derivatives)

1ª Campaña EQAA Noviembre-diciembre 2018



Colaboración SEDEMA-CCA-UNAM

- Tanya Müller, Olivia Rivera, Armando Retama
- Marina Robles, Sergio Zirath

PAPIIT-UNAM, IN 102519

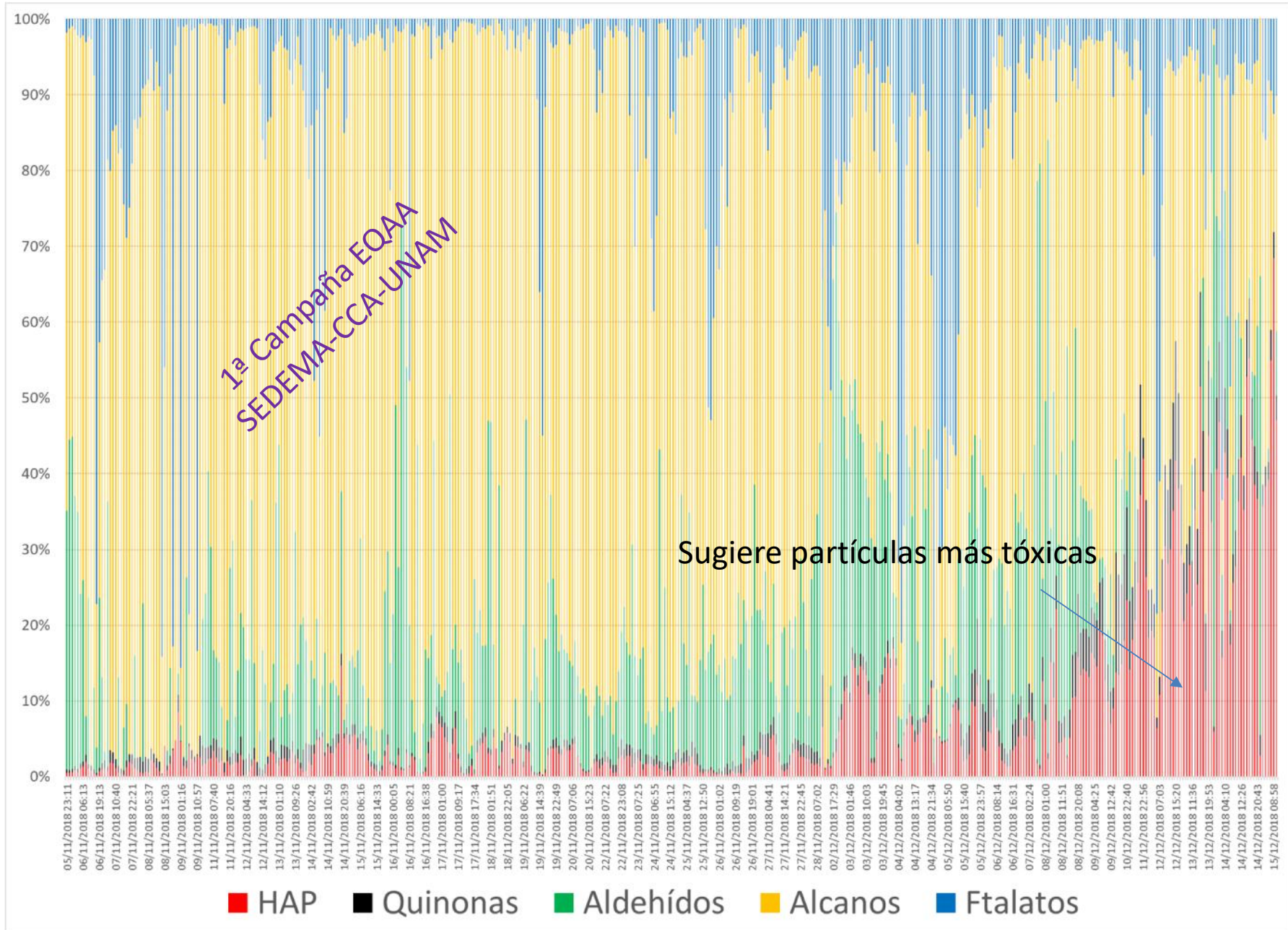
Participación: 5 Gpos. De Investigación, 10 participantes, 2 instituciones

Análisis en continuo “on-line”
TAG-GC/MS-IE, PM_{2.5}-60 min

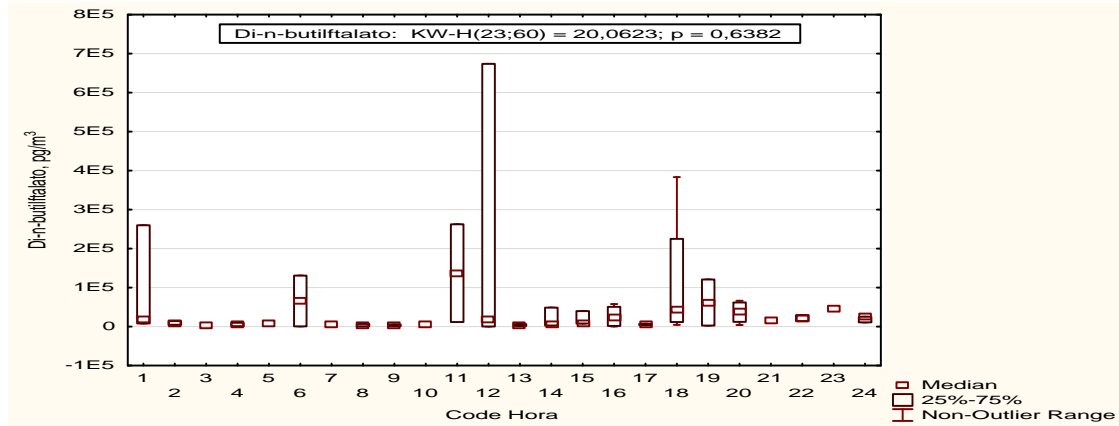
- Especiación Química de **70** compuestos orgánicos primarios con resolución horaria



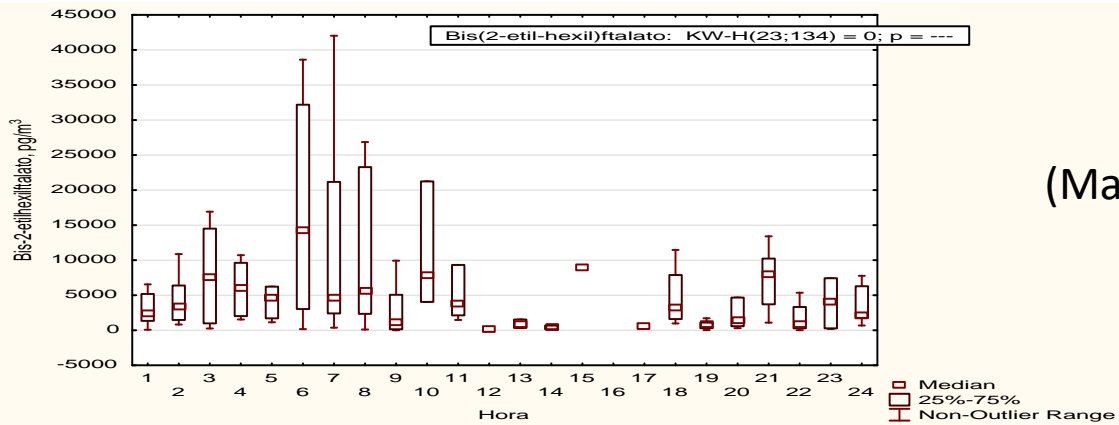
Contribución en masa de Compuestos Orgánicos Primarios No Regulados. Nov-Dic 2018



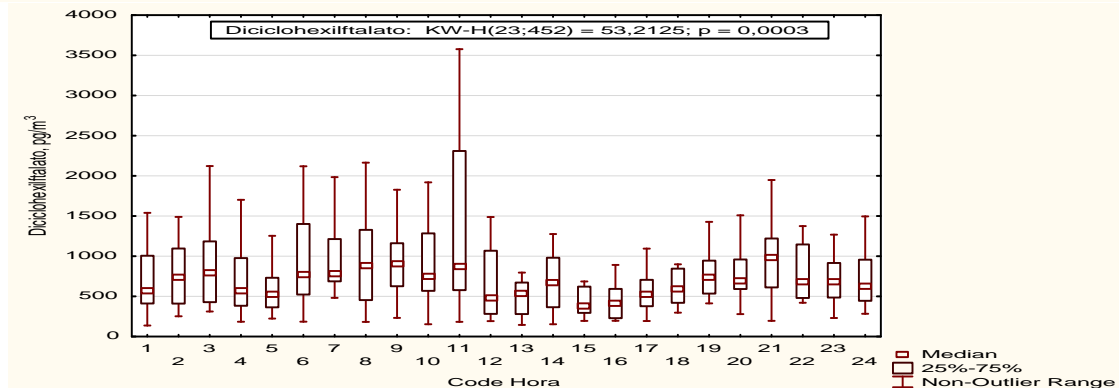
Comportamiento horario: Ftalatos, medianas, pg/m^3



Di-n-butilftalato
(Max 11 am)
Fuentes fijas

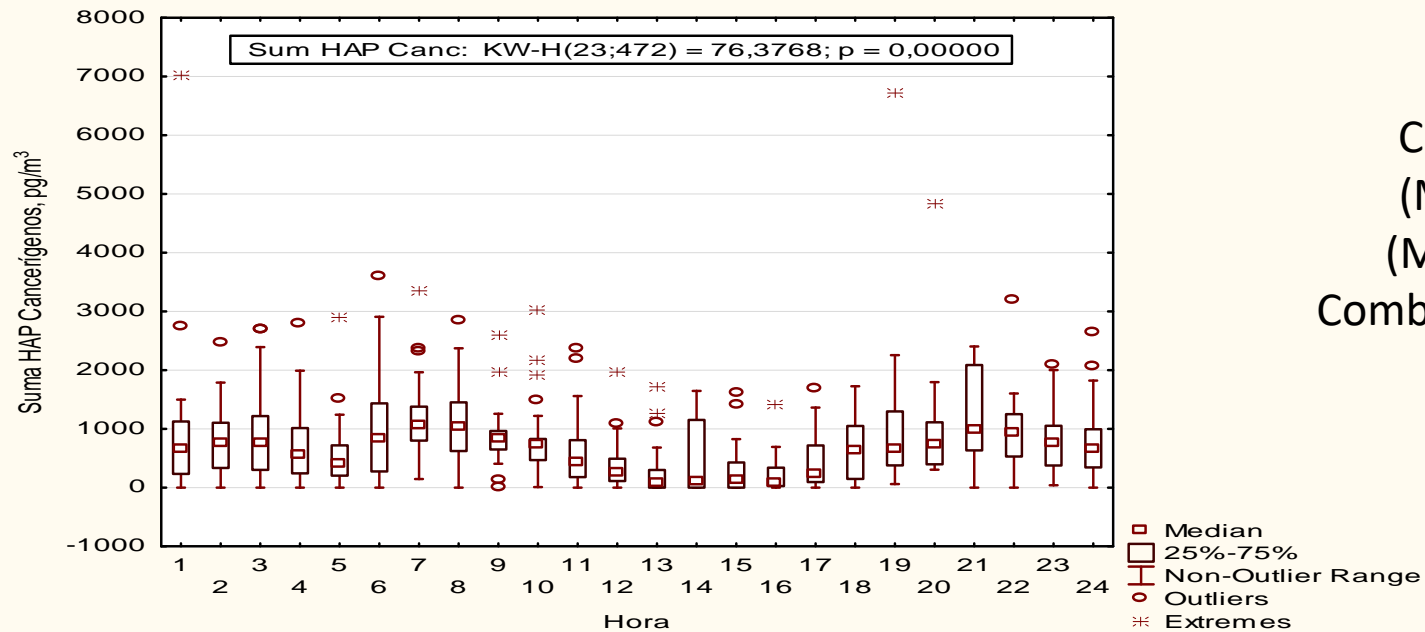


Bis(2-etil-hexil)ftalato
(Max 6 am y abundante de 1 a 11 am)
Fuentes fijas

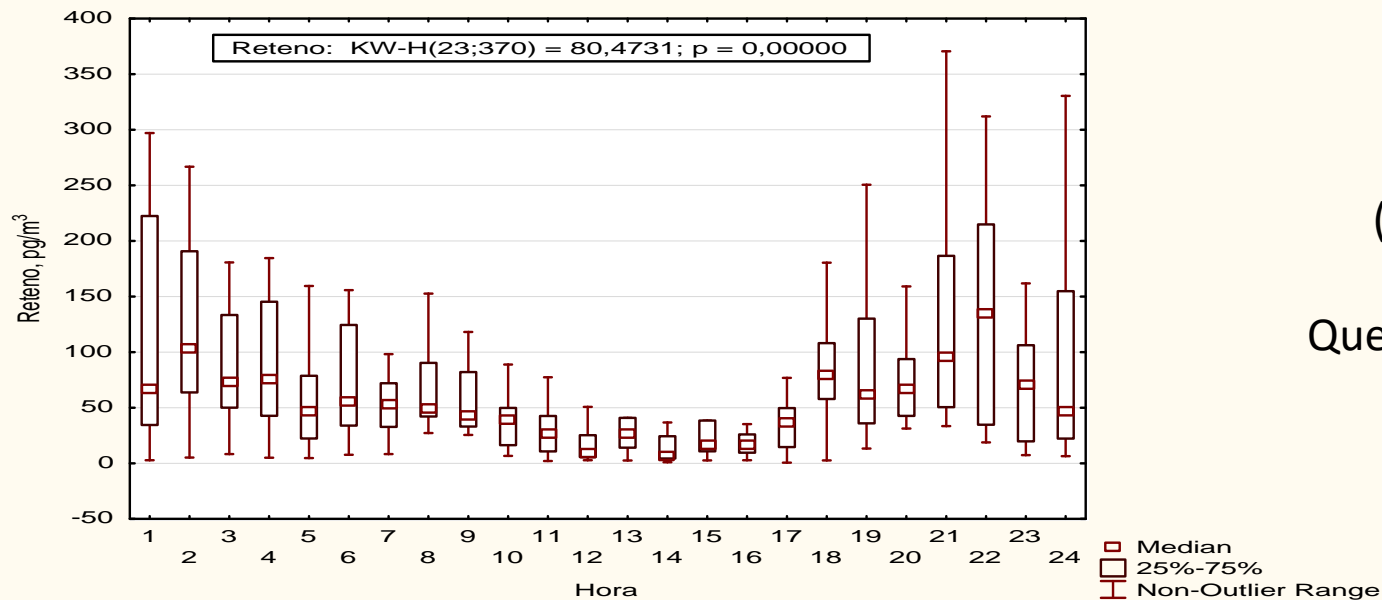


Di-ciclohexilftalato
(Max 6-11 am y 9 pm)
Fuentes fijas....
Parecido al comportamiento vehicular

Comportamiento horario: HAP, medianas, pg/m^3

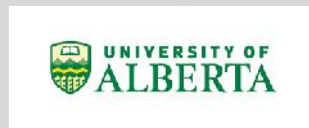


Cancerígenos
(Max 7-9 am)
(Max 8-10 pm)
Combustión vehicular



Reteno
(Max 10 pm)
(Max 1 am)
Quema de biomasa

2ª Campaña EQAA2-TOX Mayo-junio 2019



Participación: 22 Grupos de Investigación, ~40 participantes, 9 instituciones

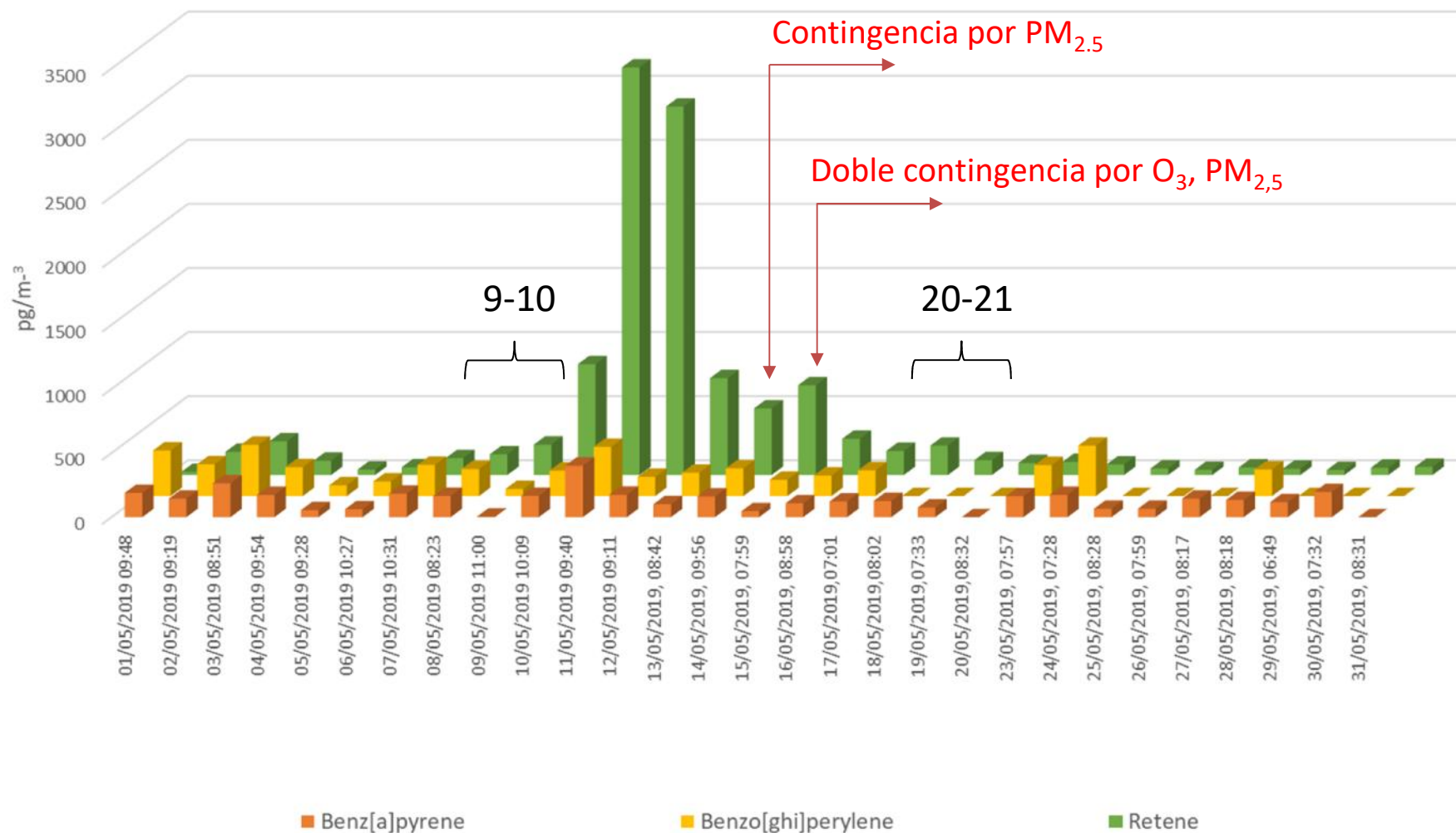
**Análisis en continuo “on-line”
TAG-GC/MS-IE, PM_{2.5}-60 min**

- Especiación Química de **130** compuestos orgánicos primarios y secundarios con resolución horaria.



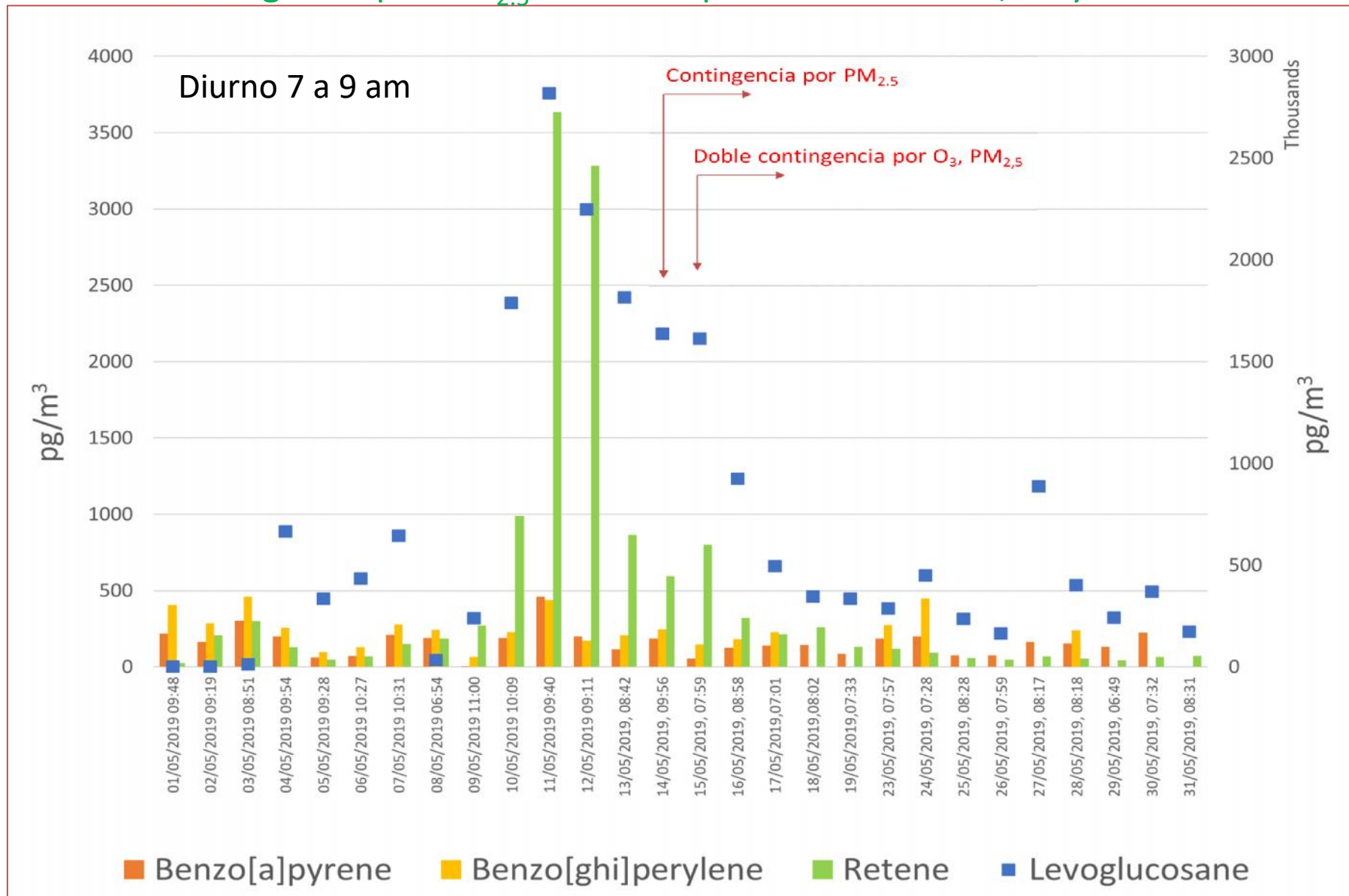
2ª Campaña EQAA2-TOX. Mayo-junio 2019

Contingencia por PM_{2.5} debido a quema de biomasa, mayo 2019



2ª Campaña EQAA2-TOX. Mayo-junio 2019

Contingencia por PM_{2.5} debido a quema de biomasa, mayo 2019



Mensajes a casa (Take home messages)

Medición horaria de Compuestos Orgánicos Semivolátiles (SVOCs),
tanto primarios como secundarios
(Hourly measurement of Organic Semi-volatile Compounds (SVOCs),
both primary and secondary)

Estimación de fuentes de emisión y estudio de los procesos de
transformación atmosférica con mayor resolución temporal
(Estimation of emission sources and study of atmospheric
transformation processes with higher temporal resolution)

Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos (LEQAOA)

PAPIIT-UNAM, IN 102519

Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México



Personal: Omar A., Abraham L.

17 integrantes

- 1 Posdoctorado. Margarita P.
- 1 Doctorado. Josefina P.
- 6 Maestría: Alex V., Eréndira G., **Margarita M., Aldo G.,** Alberto I., Graciela S.
- 9 Licenciatura: **Jessica R., Alex F.,** Ivette F., **Alex H.,** Alex, D., Dafne C., Diana R., Daniela U., Erika G.

Dr. Omar Amador Muñoz, oam@atmosfera.unam.mx