

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

EVALUACIÓN DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO EN MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE HERMOSILLO, SONORA, MÉXICO

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

ALEJANDRO VALDEZ TORRES

Hermosillo, Sonora

Febrero, 2016

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 19 de Febrero de 2016.

DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO JEFE DEL DEPARTAMENTO INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional "EVALUACIÓN DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO EN MATERIAL PARTICULADO EN LA CIUDAD DE HERMOSILLO, SONORA, MÉXICO", presentado por:

ALEJANDRO VALDEZ TORRES

La han revisado y cada uno de los integrantes da su VOTO APROBATORIO ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Titulo de:

INGENIERO QUÍMICO

Fecha DRA. FLÉRIDA ADRIANA MEJIA ZAMUDIO

19-Feb-2016

DR. AGUSTÍN GÓMEZ ÁLVAREZ

DR. JESÚS LEOBÁRDO VALENZUELA GARCÍA

19-Feb-2016

DRA. RAMONA GUADALUPE MARTÍNEZ MEZA

DEDICATORIA

A mis padres, por haberme aceptado como su hijo sin saber las condiciones y pruebas en las que me enfrentaría a la vida, esto es fruto de todo su apoyo y motivación para poder desarrollarme no solo académicamente, sino también en la vida personal y poder llegar a ser el hombre que soy.

A mis hermanas, por ser mi motivación y poder ser su ejemplo de vida, lucha y dedicación en todo lo que hago.

A mi familia, por darme su apoyo en todo momento de mi vida para continuar mis estudios.

A mis amigos, por todos aquellos momentos que hemos pasado juntos, pero en especial a Claudia, Karen y Fernando por ser mis mejores amigos y confidentes durante esta etapa de la vida.

A mi pareja, con el que he podido sobrellevar toda esta situación y apoyarme emocionalmente durante estos últimos años de mi carrera y estoy seguro que también lo hará en mi vida profesional.

A muchas personas, que me brindaron su confianza, apoyo, cariño y cuidados.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora, al personal académico y administrativo por su apoyo.

A la directora de tesis la Dra. Flérida A. Mejía Zamudio por confiar en mi para poder desarrollar este proyecto y por su paciencia y compresión durante el proceso de desarrollo del mismo.

Al Laboratorio de Metrología del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora, en especial al Dr. Agustín Gómez Álvarez por su asesoría en la parte experimental y analítica.

Al Departamento de Geología de la Universidad de Sonora y en especial a la Dra. Diana Meza Figueroa, por su asesoría en la parte de resultados.

A la M.C. Belem González Grijalva por su colaboración en la parte experimental.

A la Dra. Verónica Moreno y Dr. Rafael del Rio del Instituto de Geología de la UNAM por apoyarnos en el estudio MEB.

A los miembros del jurado al Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García y Dra. Ramona Guadalupe Martínez Meza por sus valiosas aportaciones.

Agradecemos al Instituto Municipal de Ecología y al H. Ayuntamiento de Hermosillo, por su colaboración.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
RESUMEN	IX
Capítulo I. Introducción y Objetivos	
I.1 Introducción	1
I.2 Objetivos	2
I.2.1 Objetivo General	2
I.2.2 Objetivos Particulares	2
Capítulo II. Antecedentes	3
II.1 Arsénico	3
II.1.1 Toxicidad del Arsénico	3
II.1.2 Fuentes de Exposición	5
II.1.3 Contaminación del Aire por Arsénico	6
II.2 Especies de Arsénico y su Nivel de Toxicidad	10
II.2.1 Niveles de Concentración de As (III) y As (V) en el Aire	13
II.3 Material Particulado	14
II.3.1 Clasificación	14
II.3.2 Fuentes de Contaminación	16
III.3.3 Contaminación por Particulas Suspendidas Totales	16
II.4 Normatividad para la Calidad del Aire	20
Capítulo III. Metodología Experimental	23
III.1 Material y Equipo	23
III.2 Sitio de Muestreo	23

III.3 Desarrollo Experimental	24
III.3.1 Preparación y Control de los Filtros de Muestreo	24
III.3.2 Muestreo de Partículas Suspendidas Totales (PST)	25
III.4 Determinación de las especies de As (III) y As (V)	28
III.4.1 Determinación del Arsénico Total	29
III.4.2 Determinación del Arsénico (III)	29
III.4.3 Determinación del Arsénico (V)	29
III.5 Control de Calidad	30
Capítulo IV. Resultados y Discusión	31
IV.1 Niveles de Exposición de PST	31
IV.2 Evaluación del Arsénico y sus especies As (III) y As (V)	33
IV.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	36
Capítulo V. Conclusiones	38
Capítulo VI. Recomendaciones	39
APÉNDICE A	40
APÉNDICE B	42
Bibliografía	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Concentración de arsénico por estación del año en zonas con distintas características en Taiwan, durante el periodo 2009-2010.	8
2	Representación de los tamaños de las partículas suspendidas.	15
3	Localización del Sitio de Muestreo en Hermosillo, Sonora, México.	24
4	Acondicionamiento de los filtros en deshumidificador.	25
5	Balanza analítica para medir el peso inicial y final de los filtros.	25
6	Muestreador de alto volumen (Hi-Vol) y sus componentes.	26
7	Diagrama para la determinación de las especies de As (III) y As (V).	28
8	Concentraciones de PST en µg/m³ en ambos niveles de exposición: techo y peatonal.	31
9	Concentración de arsénico total presente en el aire en ambos niveles de exposición durante las estaciones del año en el 2013.	33
10	Concentración de As (III) y As (V) a nivel peatonal (a) y a nivel de techo (b) en el aire, durante el año 2013.	34
11	Micrografía del filtro en blanco por método MEB.	36
12	Micrografías por el método MEB de filtros cargados de PST a nivel peatonal (a) y nivel techo (b).	37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
I	Concentración de As en PST en la ciudad de Delhi, India.	7
II	Propiedades físicas y características de las especies de arsénico.	12
III	Concentraciones de PST a nivel peatonal y techo en Hermosillo, Sonora, en el año 2013.	19
IV	Concentraciones límites permisibles para partículas en aire ambiente, según la NOM-025-SSA1-1993.	20
V	Normas y regulaciones para el arsénico inorgánico en E. U. A.	22
VI	Filtros seleccionados para el estudio y su respectiva concentración de PST tanto a nivel peatonal como de techo.	27
VII	Determinación de arsénico total en estándares certificados de agua y filtros certificados de aire.	30

RESUMEN

La calidad del aire en el medio ambiente se ha visto afectada en los últimos años por las grandes emisiones contaminantes que son generadas de manera natural o por acciones del hombre, como es el caso de los vehículos e industrias, esto provoca una baja calidad en el aire que a su vez genera grandes daños a la salud de las personas. En el aire se pueden encontrar muchas partículas suspendidas que al ser inhaladas por los seres vivos llegan a provocar enfermedades como el asma, bronquitis, dolor en el pecho y problemas en el sistema respiratorio. El arsénico (As) es un contaminante que se puede presentar en el medio ambiente de manera natural o antropogénica. además se sabe que el arsénico llega a provocar cáncer de pulmón en personas expuestas a este contaminante. El arsénico se presenta en su mayoría en compuestos inorgánicos con valencias 3⁺ y 5⁺; un estudio realizado por La Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos se reporta que la toxicidad del As (III) es diez veces más alta que la del As (V), es por esto que también es muy importante realizar una especiación del arsénico total presente en el material particulado en el aire. En este trabajo se presenta un análisis de las Partículas Suspendidas Totales (PST) en dos niveles de exposición (peatonal y techo), se encontró que durante todo el año a nivel peatonal se presentan mayores concentraciones de PST que varían desde 181.90 hasta 289.42 μg/m³, causadas probablemente por la resuspensión de partículas debido al tráfico vehicular y el polvo que cae del techo de los edificios. Además se presenta una evaluación de las especies de As (III) y As (V), en donde se encontró que el As (V) se presenta en mayores concentraciones a nivel peatonal y el As (III) en nivel de techo. A nivel peatonal el As (V) se encuentra en concentraciones de 0.051 a 0.089 ng/m³, lo cual es favorable ya que el As (V) es menos tóxico que el As (III) y los daños que pudieran ocasionarse no son tan significativos a la salud.

Capítulo I. Introducción y Objetivos

I.1 Introducción

En la actualidad los seres humanos están expuestos a grandes cantidades de especies contaminantes ya se por medio de agua o alimentos, pero el aire también es una fuente importante, ya que en él se encuentran partículas suspendidas; las cuales se pueden encontrar en estado sólido o líquido y llegan a tener un tamaño microscópico (ATSDR, 2007).

El arsénico es un importante agente tóxico del medio ambiente al que entra de manera natural o de forma antropogénica (por medio de una acción provocada por el humano). Desde el punto de vista biológico y toxicológico es necesario conocer la distribución de sus especies ya que estas tienen propiedades distintas en relación a su estructura química (ATSDR, 2007).

El aire de zonas cercanas a una actividad industrial ó con suelos que tienen grandes cantidades de arsénico, es uno de las fuentes de contaminación al ser humano que puede llegar a causar grandes daños a la salud humana y a los ecosistemas ambientales (Serbula et al., 2010). Las emisiones antropogénicas, la fundición de metales, la quema de combustibles como gas y carbón son responsables de la mayor parte del arsénico que se encuentra en el aire, en comparación con las fuentes naturales.

En México no existen estudios publicados sobre especiación de As en material particulado; es por ello la importancia de este trabajo. El objetivo es estimar no solo la concentración de As total en material particulado, sino también las concentraciones de As (III) y As (V) en filtros colocados en distintas alturas que representan una ruta de exposición por inhalación, a nivel de peatonal (1.5 metros de altura) y a nivel de techo (7 m).

I.2 Objetivos

I.2.1 Objetivo General

Evaluar las concentraciones de las especies de As (III) y As (V), a dos niveles de altura en material particulado de la ciudad de Hermosillo, Sonora.

I.2.2 Objetivos Particulares

- Evaluar la calidad del aire en las partículas suspendidas totales (PST), comparando los resultados obtenidos con los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-025-SSA1-1993.
- 2. Determinar los valores de concentración de las especies de As (III) y As (V) en material particulado a nivel peatonal, en Hermosillo, Sonora.
- 3. Determinar los valores de concentración de las especies de As (III) y As (V) en material particulado a nivel del techo, en Hermosillo, Sonora.
- 4. Análisis del riesgo a la salud der ser humano por la inhalación de las especies de arsénico.

Capítulo II. Antecedentes

II.1 Arsénico

El termino arsénico (As) se deriva del griego arsenikos, que significa "potente"; es un elemento químico conocido desde la antigüedad con número atómico 33 y masa atómica de 74.92 g/mol y debido a sus propiedades tiene la característica de comportarse como un metal o no metal, de ahí se le denomina como metaloide. Es un elemento extremadamente tóxico de color gris con apariencia metálica y ocupa el lugar 20 en abundancia entre los elementos naturales en la corteza terrestre (OMS, 1999).

El As se le encuentra de manera natural en la superficie de las rocas combinado con azufre o metales como: Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn, pero al ser calentado a una temperatura de 613°C el arsénico se sublima, pasando directamente de sólido a gas.

II.1.1 Toxicidad del Arsénico

El arsénico se presenta en distintos compuestos químicos formados ya sea por causas naturales o acciones antropogénicas y pueden clasificarse en los siguientes tres grupos:

- Orgánicos
- Inorgánicos
- Gas arsina

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) en conjunto con Estudios de Caso en Medicina Ambiental (CSEM) en el año 2007 declararon que la toxicidad de estos compuestos dependen principalmente de su forma orgánica o inorgánica, y en general el arsénico

inorgánico es más tóxico que el orgánico, pero los compuestos que se absorben más rápidamente son más tóxicos y las que se eliminan con facilidad tienden a ser menos tóxicos; otros factores que definen el nivel de riesgo del arsénico son la solubilidad, estado físico, pureza en la que se presenta y su valencia; y además desde el año 2013 se declaró al arsénico como el elemento más tóxico sobre la Tierra (ATSDR, 2013).

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) clasifica a los contaminantes cancerígenos en tres grupos, presentando al arsénico en el grupo 1, que se refiere a todos aquellos contaminantes cancerígenos comprobados. Su distribución en el cuerpo dentro de las 24h lo lleva a órganos como el hígado, pulmón, riñón y sangre, mientras que el tejido óseo desplaza al fósforo y puede permanecer durante años ahí. En exposición ocupacional la inhalación es la vía de ingreso más importante del As y sus compuestos, más en el caso de la arsina, alrededor del 75-85% de las partículas menores a 7µm se absorben en el pulmón (Ramírez, 2013).

Es por esto que la Organización Mundial de la Salud (OMS) presentó una guía en la cual clasifica al arsénico como un contaminante no tradicional y además presenta una concentración de riesgo de 0.66 ng/m³, indicando que el arsénico causa cáncer de pulmón de las personas expuestas a este contaminante y además en estudios recientes se ha comprobado que el cáncer de pulmón se presenta mayormente en zonas en las que se presentan concentraciones de As mayores a 1.77ng/m³ (Yoshikawa et al., 2008).

II.1.2 Fuentes de Exposición

Los compuestos químicos en los que se presenta el arsénico se encuentran principalmente en el suelo y minerales, y uno de los efectos más graves de esto ocurre en el agua potable, ya que en varias partes del mundo se han reportado aguas de pozo con altas concentraciones de arsénico que proviene de las rocas que se encuentran en el subsuelo, particularmente en los años noventa en Bangladesh se descubrieron este tipo de pozos contaminados, lo cual captó la atención de muchas personas en distintas regiones (WHO, 2001).

En Estados Unidos la principal fuente de exposición de arsénico es la ingesta de comida, en donde el 80% de la ingesta de arsénico es por alimentos como carne, pollo y pescado. Los alimentos como las carnes se llegan a contaminar al entrar en contacto con el arsénico presente en el agua, al momento de ser ingeridos por el ganado, los cultivos agrícolas que son regados por agua contaminada o simplemente en peces y algas que se desarrollan en extensiones de agua como ríos, mares y lagos, todo esto provocando daños a la salud humana (ATSDR, 2007).

Pero también el aire es un medio importante en donde se presenta el arsénico, ya que las actividades volcánicas generan emisiones de este contaminante a la atmósfera, por la erosión de los depósitos minerales que contienen arsénico, por las actividades humanas y diversos procesos comerciales e industriales como la combustión de gasolina, la fundición de metales y la minería, y algunos productos como pesticidas, herbicidas y conservadores de madera contribuyen a aumentar la distribución de As en el medio ambiente (ATSDR, 2007).

Más del 90% del As presente en la atmósfera se encuentra suspendido en forma de partículas finas con un diámetro menor o igual a 3.5mm, y en zonas industriales y urbanas se han reportado altas concentraciones de arsénico en el aire, comparadas con zonas rurales (Serbula et al., 2010).

Las principales fuentes de contaminación de arsénico por inhalación son: (Rossman et al., 2007):

- Fábricas de pesticidas y herbicidas
- Operaciones de manufactura de vidrio
- Fundidoras
- Humo de tabaco
- Quema de combustibles fósiles que contienen arsénico

En la mayoría de los casos por intoxicación de arsénico es por la inhalación de humos de incineración de materiales o madera que contienen este elemento como algún componente o conservador, una vez inhalado las partículas más pequeñas viajan hasta las partes más profundas del tracto respiratorio, mientras que otras se depositan en las vías respiratorias y a su vez son limpiadas por los cilios celulares para luego pasar al tracto gastrointestinal en donde son absorbidas (Yip y Dart, 2001)

II.1.3 Contaminación del Aire por Arsénico

En Febrero del año 2008 se llevó a cabo un estudio en la ciudad de Delhi, en la Republica de la India, en el cual se monitorearon siete lugares con características diferentes, para determinar los niveles de concentración de arsénico presente en el material particulado y poder analizar las principales fuentes de emisión al aire. Los resultados obtenidos van desde 1.44 a 5.58 ng/m³. En la Tabla I se presentan las concentraciones promedio para cada uno de los sitios muestreados (Singh et al., 2011).

Tabla I. Concentración de As en PST, en la ciudad de Delhi, India (Singh et al., 2011).

Identificación de sitio de muestreo	Concentración de As en muestras de PST, ng/m³.
S-1	5.58
S-2	3.19
S-3	4.34
S-4	1.44
S-5	1.69
S-6	2.33
S-7	1.42

El sitio S-1 presenta la mayor concentración de 5.58 ng/m³ y se caracteriza por ser una zona de muy alto tráfico vehicular por hora, mientras que en el sitio S-2 se encontró una concentración de As de 3.19 ng/m³ y es una zona residencial muy poblada y con presencia de algunas industrias, S-3 se caracteriza por ser una región muy poblada y con alto tráfico vehicular, provocando un nivel de 4.34 ng/m³ y en zonas con trafico regular (S-5) e industrial (S-6) se encontraron concentraciones promedio de 1.69 y 2.33 ng/m³, respectivamente. Por último, los niveles más bajos se encontraron en una región limpia (S-4) con 1.44 ng/m³ y 1.42 ng/m³ en una zona de viviendas con poco tráfico vehicular (Singh et al., 2011).

En Taiwan, durante los meses de Septiembre 2009 a Mayo 2010, se realizó un muestreo de PST en cinco ciudades las cuales contaban con distintas características. El análisis de arsénico se hizo en el material particulado, recolectado por mes y se obtuvo un promedio, presentándose una máxima de 4.13 ng/m³ en la ciudad de Quan-xing, la cual se caracteriza por tener industrias de metales, plásticos, electrónicas y químicas, pero en zonas donde existe un

alto tráfico vehicular también se presentan concentraciones altas de 3.87 ng/m³ y 3.85 ng/m³ (Cheng Fang et al., 2011).

También en este mismo estudio se presentó un análisis de las concentraciones de arsénico pero mostrando los resultados en cada estación del año. En la Figura 1 aparecen los datos obtenidos para Bei-shi (TA), Chang-hua (TB), Hemei (TC), Quan-xing (TD) y Gao-mei (TE), en donde se puede observar que los niveles más altos de arsénico se presentan durante el Invierno y Otoño, mientras que para las 5 regiones en Verano se tienen las concentraciones más bajas (Cheng Fang et al., 2011).

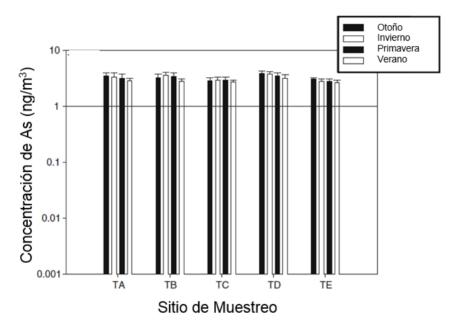


Figura 1. Concentración de arsénico por estación del año en zonas con distintas características en Taiwan, durante el periodo 2009-2010 (Cheng Fang et al., 2011).

En España se llevó a cabo un monitoreo de PM₁₀ durante el periodo Julio 2012-Octubre 2013, en distintos zonas en los cuales se analizaron los resultados de las emisiones causadas por las actividades industriales, mineras y fuentes volcánicas. Los resultados obtenidos para el As en la zona donde se presentó la mayor concentración fue dentro de la mina de cobre a cielo abierto, con un valor de 22.8 ng/m³, seguido por un campus universitario que es afectado por las emisiones industriales con 5.4 ng/m³ de arsénico. Las concentraciones más bajas se presentaron en una vieja región volcánica y una zona urbana cercana a la mina, cuyas concentraciones fueron de 1.26 y 1.52 ng/m³, respectivamente (Sánchez-Rodas et al., 2015).

En el año 2014 se presentó un estudio realizado en la zona metropolitana de la ciudad de San Luis, Estados Unidos, en donde se tomaron cuatro puntos de monitoreo los cuales fueron seleccionados por su zona urbana y suburbana; el monitoreo de aire se realizó durante todo el año 2008, obteniendo muestras cada 24 horas, en donde se analizaron partículas PM₁₀. En base a estos resultados se realizó una evaluación de los distintos metales tóxicos presentes en el aire, entre ellos el arsénico y se encontró que en las zonas urbanas se encontró un promedio anual de 1.15 y 0.89 ng/m³, mientras que en zonas suburbanas fueron de 0.68 y 0.62 ng/m³ (Yadav y Turner, 2014).

En el año 2012 en la ciudad de Riohacha, Colombia, se determinaron las concentración de arsénico presentes en el material particulado, clasificado en PST y PM₁₀, en dos zonas, una de ellas (E1) se encontraba en el centro de la ciudad en donde se presentaban la mayor cantidad de emisiones de vehículos, fuentes de avenidas no pavimentadas y emisiones de algunos restaurantes; la segunda estación de monitoreo (E2) se encontraba afectada por las emisiones aéreas de la ciudad solo con bajo tráfico vehícular. Las concentraciones más altas de arsénico se encontraron en PM₁₀ y fueron de 1.5 ng/m³ y 0.6 ng/m³, de esto se entiende que las partículas se arsénico predominan más en tamaños menores a 10 μm, además en la E1 las concentraciones de arsénico son más elevadas debido a las fuentes de emisiones que la rodean, principalmente las vehículares, ya que la mayor diferencia entre las dos estaciones de muestreo es el tráfico vehícular en la zona (Rojano et al., 2014).

En México no se han realizado muchos estudios acerca de la presencia de arsénico en el aire, González Grijalva (2014) en proyecto de tesis muestra que el contenido de As total en material particulado se incrementa a 1 y 2 m de altura, y pasa de menos de 22 mg/kg a nivel de suelo a 35 mg/kg a dos metros de altura. Estos datos indican que pudiera subestimarse el riesgo por exposición a As si solo son considerados los valores de suelos por lo que es importante medir la concentración del mismo en material particulado suspendido y colectado a través de filtros con equipos de alto volumen, debido a que la ciudad está rodeada de actividades agrícolas por lo que se estima que el contenido de As en material particulado pudiera tener un origen en los plaguicidas y fertilizantes utilizados en dichas regiones agrícolas (Del Rio, 2012).

II.2 Especies de Arsénico y su Nivel de Toxicidad

Las valencias más comunes de arsénico en los compuestos son As (0), su forma natural de metaloide; As (III), también conocidos como arsenitos; compuestos conocidos como arseniatos con valencia As (V) y el gas arsina con valencia 3. Este último es considerado el más tóxico de todos estos, ya que al ser inhalado se adhiere rápidamente a los glóbulos rojos, causándoles un daño irreversible en la membrana celular (ATSDR, 2007).

La Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos reporta que la toxicidad del As (III) es diez veces más alta que la del As (V), de ahí la importancia de identificar no solo los niveles de concentración de As total sino también la de sus especies para realizar una evaluación de riesgo a la salud humana de manera adecuada.

El arsénico de valencia 3⁺ al ser disuelto en agua se convierte en un ácido débil que puede reaccionar con sustancias reductoras produciendo un gas muy tóxico, como lo es el gas arsina. El As (III) se presenta en el compuesto trióxido de arsénico (As₂O₃), el cual afecta a la salud humana (Ramírez, 2013), y se obtiene en la mayoría de los casos de manera natural ya que el arsénico elemental se oxida fácilmente al entrar en contacto con el aire húmedo y produce trióxido, como se muestra en la siguiente reacción química:

$$4 \text{ As} + 3 \text{ O}_2 \Rightarrow 2 \text{ As}_2 \text{O}_3$$

A su vez el trióxido de arsénico (As_2O_3) se puede descomponer al entrar en contacto con las llamas o una superficie caliente, como lo es el pavimento, y con la presencia de oxigeno es capaz convertirse en pentóxido de arsénico (As_2O_5), de manera inversa el As_2O_5 se descompone en As_2O_3 y oxígeno cuando se lleva a una temperatura de 315°C (Julián et al., 1999).

$$As_2O_3 + O_2 \Leftrightarrow As_2O_5$$

En la Tabla II se puede observar algunas propiedades físicas y características de estos compuestos, en las que se define un grado de contaminación de agua y un límite de concentración cancerígeno para los humanos.

Tabla II. Propiedades físicas y características de las especies de arsénico.

Nombre	Trióxido de arsénico*	Pentóxido de arsénico*
Fórmula Química	As ₂ O ₃	As_2O_5
Masa Molecular (g/mol)	197.8	229.84
Densidad (g/cm³)	3.7-4.2	4.32
Punto de Ebullición (°C)	460	
Punto de Fusión (°C)	275-313	315
Solubilidad en agua (g/100ml)	1.2 - 3.7	150
Límites de Exposición (mg/m³) (Cancerígeno para humanos)	0.01	0.2

^{*}Fichas Internacionales de Seguridad Química (2008)

Ambos compuestos o especies de arsénico se encuentran en estado físico en forma de grumos blancos y polvo cristalino. Las sustancias se pueden absorber por contacto o ingestión; sin embargo también se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de las partículas en el aire, especialmente en ambientes mineros el As (III) se encuentra en mayores concentración en el ambiente, provocando en las personas irritación en los ojos, la piel y el tracto respiratorio, causando grandes efectos en los riñones, hígado y sistema cardiovascular, nervioso y sanguíneo, hasta llegar a la muerte (ATSDR, 2007).

El As (V) se absorbe mejor por el intestino, pero el As (III) también es capaz de llegar a la vía digestiva disuelto en agua, en total la absorción de arsénico llega ser del 95%. En cambio, los porcentajes de excreción renal son de 50 a 70% para As (V) y de 15 a 20% para el As (III) (Ramírez, 2013).

II.2.1 Niveles de Concentración de As (III) y As (V) en el Aire

En el año 2014 se presentó un estudio de monitoreo de PM₁₀ v PM_{2.5} en el periodo 2006-2007, en la ciudad de Huelva y su reserva natural en España, presentando una distancia de 35 km entre las estaciones de muestreo. La ciudad de Huelva se encuentra rodeada de industrias de cobre las cuales están afectando la calidad del aire en la zona urbana. En las muestras de partículas obtenidas se analizaron distintos elementos químicos, entre ellos el arsénico y sus especies, ya que en estudios anteriores realizados en esta ciudad se reportaban presencia de As (V) y As (III). El As (V) se encuentra en mayor concentración respecto al As (III). En la reserva natural en PM₁₀ se encontraron niveles de 7.9 y 0.2 ng/m³, mientras que en la zona urbana fueron concentraciones de 13.5 y 0.5 ng/m³ de As (V) y As (III), respectivamente. También el arsénico se presenta con altos niveles de concentración en PM_{2.5}, con valores de 6.6 ng/m³ de As (V) y 0.2 ng/m³ As (III) en la reserva natural fueron y en la región cercana a las industrias fueron 14.3 y 0.4 ng/m³, lo cual representa mayor riesgo para la población ya que se sabe que estas partículas llegan a viajar largas distancias en el aire, por lo que es posible que se presenten en lugares muy lejanos de la fuente de emisión (González-Castañedo, 2015).

En base al estudio de arsénico realizado por Sánchez-Rodas y Sánchez de la Campa (2015) en España, se tomaron algunas muestras dentro de la mina Las Cruces y otras en la región urbana que se encuentra a 2 km de distancia, para determinar las concentraciones de las especies de As (III) y (V) que se emitían de los procesos químicos en la mina. En ambos lugares las concentraciones de As (V) son más elevadas, presentando su máximo nivel de 8.5 ng/m³ dentro de la mina, seguido de una concentración de 4.9 ng/m³ en la región cercana a ella, en cambio las concentraciones de As (III) van de 0.3 a 0.4 ng/m³ (Sanchez-Rodas et al., 2015)

De acuerdo a los estudios presentados, el As (V) se presenta mayormente en regiones de alto tráfico, mineras e industriales, pero esto no deja de ser un riesgo a la salud humana, ya que el arsénico es bioacumulable; además en México no se han presentado estudios acerca del arsénico en el aire y mucho menos acerca del comportamiento de las especies de arsénico en el aire, lo cual es importante hacer ya que estos compuestos llegan a causar graves daños a la salud humana y al medio ambiente (ATSDR, 2007).

II.3 Material Particulado

El Material Particulado (PM en sus siglas en inglés) es una mezcla compleja de partículas sólidas y liquidas que permanecen suspendidas en el aire por periodos variables de tiempo; y pueden variar su tamaño, forma y composición dependiendo de su origen (Arciniégas, 2012).

II.3.1 Clasificación

El tamaño de las partículas suspendidas varía desde 0.005 a 100 µm y de acuerdo al diámetro aerodinámico de estas partículas se pueden clasificar de la siguiente manera y se muestran ejemplos de forma gráfica en la Figura 2:

- Partículas Suspendidas Totales (PST): son todas aquellas partículas con un diámetro menor a 100 µm.
- PM₁₀: son aquellas partículas que cuentan con un diámetro aerodinámico igual o menor a 10 μm; el rango de las partículas con diámetro entre 10 μm y 2.5 μm se les conoce como partículas gruesas.
- PM_{2.5}: clasificadas como partículas finas, cuyo diámetro aerodinámico es igual o menor a 2.5 μm.
- PM_{1.0}: denominadas partículas ultra finas debido a que su diámetro aerodinámico es menor a 1.0 μm.

Debido a su tamaño, las PM_{2.5} permanecen durante más tiempo suspendidas en el aire por lo que es posible que sus fuentes de emisión se encuentren muy retiradas del lugar en donde fueron monitoreadas; en cambio, las partículas gruesas en general se depositan más rápidamente, teniendo un periodo de suspensión en el aire de unos minutos u horas.

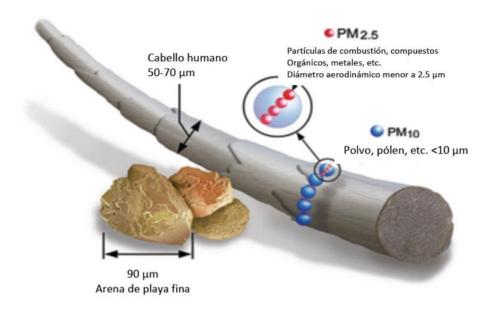


Figura 2. Representación de los tamaños de las partículas suspendidas (EPA, 2010).

La temperatura, humedad, presión y altitud son condiciones atmosféricas que no se pueden controlar y que a su vez hacen que las partículas suspendidas a nivel del suelo se concentren por más tiempo, repercutiendo en la calidad del aire en las rutas de exposición de las personas. Por otro lado, factores meteorológicos como la lluvia se encargan de arrastrar a las partículas contaminantes presentes en el aire, dependiendo de su duración, velocidad e intensidad, pero este fenómeno no elimina las partículas contaminantes, sino que solo ayuda a la transformación química y el traslado a otros lugares como suelo, vegetación y masas de agua superficiales (Seoánez, 2002).

En término de sus efectos a la salud se sabe que entre más pequeñas sean las partículas pueden penetrar con mayor facilidad hasta el interior de los pulmones, llegando a causar efectos muy tóxicos debido a sus características fisicoquímicas. Además, la presencia de altas concentraciones de partículas suspendidas en el aire puede causar o agravar enfermedades cardiovasculares y pulmonares reduciendo las funciones pulmonares y ocasionando ataques de tos, asma, bronquitis crónica y susceptibilidad a infecciones respiratorias, también puede causar neoplasmas, arritmias y ataques de corazón (Brook et al., 2010).

II.3.2 Fuentes de Contaminación

Las partículas suspendidas en el aire se pueden presentar de manera natural por medio de la polinización de las plantas, procesos geológicos e incendios forestales; y también de manera antropogénica, causadas por acción de los humanos, en la que se pueden incluir la quema de combustibles, emisiones de vehículos y la fertilización de campos agrícolas (González-Lozano et al., 1999)

La industria y el movimiento vehicular, son consideradas las principales fuentes de emisión de material particulado que en conjunto con factores meteorológicos y topográficos hacen que el comportamiento de PM₁₀ varíe temporalmente de manera irregular en el aire ambiental (Harrison, 2006).

III.3.3 Contaminación por PST

En una investigación realizada en la ciudad Riohacha, Colombia durante el periodo de Noviembre 2011 – Febrero 2012, se encontró que los niveles de concentración de PST son mayores en zonas de alto tráfico vehicular, comparado con zonas de bajo tráfico. Para poder establecer lo anterior se

muestreadores de alto volumen en dos sitios, de los cuales uno de ellos se encontraba en una zona de alto tráfico, mientras que el otro no. Del total de las muestras tomadas se obtuvo un promedio aritmético, de la concentración de PST, resultando de 27.6 μ g/m³ para la zona de bajo trafico mientras que en la zona de alto tráfico la concentración de PST fue 53.7 μ g/m³ (Rojano et al., 2014).

En Cunduacán, Tabasco, México se encontraron altas concentraciones de PST las cuales se monitorearon después de la temporada agrícola ya que se provocan incendios de los pastizales, los cuales llegan a generar altas concentraciones de material particulado, los niveles más altos de PST se presentaron en los meses de abril y mayo del año 2003; dos días se superó el valor máximo permitido por la NOM-025-SSA1-1993. En cuanto a las PM₁₀, en ocho días se rebasó la norma (150 μg/m³), esto sucedió sobre todo en la época de sequía, periodo en el cual se prepara a la tierra para el cultivo y comúnmente se realiza la quema de pastizales lo que causa una gran emisión de partículas (Pérez et al., 2010).

La Comisión de Cooperación Ecológica Fronteriza (COEF) se encarga de certificar a aquellos proyectos que ayudan a mejorar la calidad del aire en la zona fronteriza entre Estados Unidos y México, esto con el fin de reducir los riesgos de enfermedades respiratorias en la zona, la mayoría de estos proyectos consisten en la pavimentación y planificación de las vialidades para reducir las emisiones de las partículas suspendidas que son generadas con el tránsito vehicular. Actualmente en México se encuentran seis estados que han sido apoyados en el financiamiento de sus proyectos y que han ayudado a mejorar la calidad del aire, estos estados son: Baja California, Chihuahua, Coahuila, Nuevo León, Sonora y Tamaulipas.

Hermosillo cuenta con una red de monitoreo de calidad de aire coordinada por el Gobierno Municipal al cual se le denomina "Programa de Estudios de Monitoreo de Calidad de Aire" (PEMCA). La red consta de cinco equipos de alto volumen para colectar material particulado suspendido total (PST) y PM₁₀.

El PEMCA opera desde el año 2000 de manera continua y los datos obtenidos indican que en la mayoría de los años se ha rebasado el máximo permisible anual de 75μg/m³ con promedios anuales que fluctuaban de 126 hasta 565μg/m³. Las fuentes locales de emisión de partículas varían desde tráfico vehicular, agricultura, industria cementera, ferrocarril y zona industrial con maquiladoras (Cruz et al., 2013).

Un estudio más reciente de isótopos radiogénicos de plomo en muestras de material particulado sedimentado en techos de escuelas, rocas, sedimentos, polvo suspendido a 1 y 2 metros de altura. Los resultados indican firmas isotópicas distintas para el polvo sedimentado en techos y el polvo transportado a 1 y 2 metros de altura. El polvo sedimentado en techos tiene una firma isotópica similar a la de la gasolina con plomo que actualmente no se utiliza, lo que indica procesos de re suspensión de suelos impactados en la zona urbana (Del Rio et al., 2014).

González Grijalva (2014) presentó un estudio realizado en el centro dela ciudad de Hermosillo, Sonora, en el cual se recolectaron muestras de PST a distintos niveles de exposición (peatonal y techo) durante las cuatro estaciones del año, (Otoño 2012, Invierno, Primavera y Verano 2013), el resultado se estas muestras se presentan en la Tabla III, basados en estos resultados se seleccionaron las muestras representativas por estación para poder determinar las especies de arsénico presentes en el material particulado.

Tabla III. Concentraciones de PST a nivel peatonal y techo en Hermosillo, Sonora, en el año 2013 (González, 2014).

Fecha	Nivel	Conc. PST (µg/m³)	Fecha	Nivel	Conc. PST (µg/m³)
04/10/2012	Peatonal	126.9	23/03/2013	Peatonal	120.0
	Techo	104.1		Techo	91.7
15/10/2012	Peatonal	155.7	29/03/2013	Peatonal	82.6
	Techo	133.6		Techo	66.6
25/10/2012	Peatonal	194.5	04/04/2013	Peatonal	216.3
	Techo	158.0		Techo	118.8
01/11/2012	Peatonal	139.1	24/04/2013	Peatonal	150.1
	Techo	127.6		Techo	117.5
08/11/2012	Peatonal	171.7	04/05/2013	Peatonal	289.4
	Techo	153.5		Techo	224.8
17/11/2012	Peatonal	192.8	10/05/2013	Peatonal	186.4
	Techo	156.7		Techo	119.7
23/11/2012	Peatonal	177.9	16/05/2013	Peatonal	135.5
	Techo	159.4		Techo	111.5
29/11/2012	Peatonal	193.2	28/05/2013	Peatonal	186.2
	Techo	182.2		Techo	152.1
05/12/2012	Peatonal	210.1	03/06/2013	Peatonal	153.7
	Techo	204.7		Techo	122.5
11/12/2012	Peatonal	196.2	09/06/2013	Peatonal	127.4
	Techo	195.2		Techo	116.3
17/12/2012	Peatonal	137.5	15/06/2013	Peatonal	157.9
	Techo	93.4		Techo	121.1
10/01/2013	Peatonal	170.2	21/06/2013	Peatonal	186.1
	Techo	144.6		Techo	142.6
16/01/2013	Peatonal	173.0	27/06/2013	Peatonal	187.1
	Techo	133.1		Techo	131.3
22/01/2013	Peatonal	156.9	03/07/2013	Peatonal	188.9
	Techo	131.2		Techo	130.0
28/01/2013	Peatonal	93.4	09/07/2013	Peatonal	81.8
	Techo	63.6		Techo	53.1
02/02/2013	Peatonal	152.0	21/07/2013	Peatonal	100.6
. = / /	Techo	133.6		Techo	75.7
15/02/2013	Peatonal	181.9	27/07/2013	Peatonal	153.9
	Techo	145.8		Techo	93.8
21/02/2012	Peatonal	108.6	02/08/2013	Peatonal	142.3
	Techo	82.7		Techo	100.1
27/02/2013	Peatonal	111.0	08/08/2013	Peatonal	115.0
0.5 (0.0 (0.0 : 5	Techo	89.9	4.4/0.0/0.0:5	Techo	86.4
05/03/2013	Peatonal	139.5	14/08/2013	Peatonal	143.0
44/00/0045	Techo	114.4	00/00/0045	Techo	81.0
11/03/2013	Peatonal	101.8	20/08/2013	Peatonal	147.0
47/00/0046	Techo	81.5	00/00/0045	Techo	68.8
17/03/2013	Peatonal	114.4	26/08/2013	Peatonal	79.7
	Techo	93.0		Techo	77.5

II.4 Normatividad para la Calidad del Aire

Una norma de calidad del aire es una herramienta legal en la cual se define el límite máximo permisible de concentración de un contaminante en el aire, durante un tiempo determinado de muestro. En estas normas se clasifican a los contaminantes como tradicionales y no tradicionales; aquellos no tradicionales son todos los que no ha sido estudiado extensamente, por lo tanto no se cuenta con amplia información sobre las fuentes de emisión, niveles en el ambiente ni riesgos a la salud.

En México las normas oficiales sobre la calidad del aire fueron publicadas por la Secretaria de Salud en el Diario Oficial de la Federación en el año de 1994, teniendo algunas modificaciones a la Norma NOM-025-SSA1-1993, la más reciente que entró en vigor en noviembre del 2005, en la cual se establecen valores límites permisibles de 210 μg/m³ en un promedio de 24 horas. En la Tabla IV se presentan los límites permisibles para las partículas menores de 10 micrómetros (PM₁₀) y partículas menores de 2.5 micrómetros (PM_{2.5}) en el aire ambiente, para la protección a la salud de la población (NOM-025-SSA1-1993).

Tabla IV. Concentraciones límites permisibles para partículas en aire ambiente, según la NOM-025-SSA1-1993.

Concentración Límite Permisible en Aire Ambiente, µg/m³			
Partículas	Anual	24 horas	
PST		210	
PM ₁₀	50	120	
PM _{2.5}	15	65	

Además se cuenta con la Norma Oficial NOM-035-ECOL-1993, la cual establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

La Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) de EE. UU. tiene la responsabilidad de determinar los límites permisibles para la exposición ocupacional al arsénico, con lo cual se determina lo siguiente:

"El límite de exposición permisible (PEL) de arsénico se sitúa por debajo de los 10 microgramos de arsénico inorgánico por metro cubico de aire. Este nivel debe registrarse como el promedio en un periodo de 8 horas en una semana laboral de 40 horas" (OSHA, 2001; NIOSH, 2005).

La Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) estableció un valor umbral límite de 10 microgramos por metro cubico en lugares de trabajo, mientras que el Instituto Nacional para la Seguridad y la Salud Ocupacional (NIOSH), estableció el Limite Recomendado de Exposición (REL) de 2 microgramos por metro cubico de aire por un periodo de exposición no más de 15 minutos (Tabla V).

Como se puede observar en la Tabla V actualmente no existe un parámetro en la calidad del aire que regule la concentración de arsénico en el aire ambiental, al cual estamos expuestos los humanos durante el día. En México aún no existe ninguna norma oficial en la cual se establezca una concentración límite permisible de arsénico en el material particulado.

Tabla V. Normas y regulaciones para el arsénico inorgánico en E. U. A.

Organismo	Enfoque	As, μg/m ³	Comentarios
ACGIH	Aire - Lugar de trabajo	10	Advertencia; TLV/TWA
NIOSH	Aire - Lugar de trabajo	2	límite de 15 min
OSHA	Aire – Ambiente	10	Norma; REL en una jornada laboral de 8 hr
EPA	Aire – Ambiente	NA	NA

- ACGIH = Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales
- NIOSH = Instituto Nacional para la Seguridad y la Salud Ocupacional
- OSHA = Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU.
- EPA = Agencia de Protección del Medioambiente de EE. UU.

En el año 1986, la EPA promulgó los Normas Nacionales para la Emisión de Contaminantes Peligrosos en el Aire. Estas normas se aplican en tres categorías de fuentes estacionarias, las cuales se conoce que emiten arsénico inorgánico:

- 1. Plantas procesadoras de arsénico
- 2. Fundidoras primarias de cobre
- 3. Fábricas manufactureras de vidrio

En América Latina y el Caribe aún no se tienen normas establecidas para contaminantes no tradicionales, pero en países como: Bolivia, Costa Rica, Cuba y Venezuela han establecido una lista de valores límites de concentraciones en el aire para aquellos contaminantes que se consideran "no tradicionales", pero solo en Bolivia se presenta un valor límite para el arsénico de 50 ng/m³ en un tiempo promedio de muestreo de un año; mientras que en Costa Rica, Cuba y Venezuela no han incluido al arsénico en sus listas de contaminantes para monitoreo de la calidad del aire (ATSDR, 2007).

Capítulo III. Metodología Experimental

III.1 Material y Equipo

Todos los productos químicos utilizados son grado reactivo marca J.T. Baker y Merck, las soluciones se prepararon con agua deionizada. Las muestras de arsénico se analizaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer Annalys 400 con Generador de Hidruros MHS-15, a una longitud de onda de 193.7 nm, basándonos en el método de prueba establecido en la NOM-117-SSA1-1994.

III.2 Sitio de Muestreo

Hermosillo es la capital del Estado de Sonora y se localiza a 270 km al sur de la frontera con Estados Unidos. La ciudad tiene una elevación de 282 metros sobre el nivel del mar y la dirección preferente del viento es de oeste a este. De acuerdo con los estudios realizados por el INEGI en el año 2010 la ciudad cuenta con una población de 784,342 habitantes y tiene una superficie terrestre total de 14,880 km². Además se estima que cuenta con una superficie total de calles de 24.6 km², de la cual aproximadamente el 23% permanece aún sin pavimentar (COCEF, 2011).

El sitio de muestreo se encuentra en una zona céntrica de la ciudad en donde existe un alto tráfico vehicular, y es el edificio de la Estación Regional del Noroeste del Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México (Figura 3).

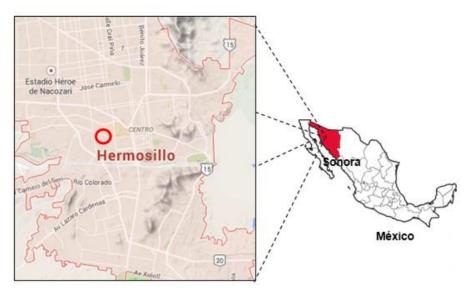


Figura 3. Localización del Sitio de Muestreo en Hermosillo, Sonora, México.

III.3 Desarrollo Experimental

III.3.1 Preparación y Control de los Filtros de Muestreo

El procedimiento seguido para el control de filtros y muestreo se describe en la NOM-035-SEMARNAT-1993. Primeramente se le hace al filtro una inspección a contra luz para detectar posibles imperfecciones u orificios, después se procede a la identificación de cada filtro, colocándole un folio sobre la orilla de la cara que no será expuesta al material particulado retenido. El material particulado se recolectó en filtros de fibra de vidrio de la marca Whatman con medidas de 20.3 x 25.4cm, como se indica en la NOM-035-ECOL-1993.

Los filtros fueron acondicionados durante 24 horas en un deshumidificador (Figura 4), para posteriormente ser pesados en un balanza analítica (Figura 5). Finalmente se colocaron en los muestreadores y una vez transcurrido el periodo de muestreo, el filtro es retirado y se guarda en el mismo sobre tipo manila para ser pesado nuevamente bajo las condiciones controladas de humedad y temperatura en el laboratorio.



Figura 4. Acondicionamiento de los filtros en deshumidificador.



Figura 5. Balanza analítica para medir el peso inicial y final de los filtros.

III.3.2 Muestreo de Partículas Suspendidas Totales (PST)

Para recolectar las PST, se aplicó el procedimiento establecido en la NOM-035-SEMARNAT-1993, utilizando muestreadores de alto volumen (Hi-Vol), en los cuales, bajo las condiciones de flujos de aire y su geometría se favorecen a la recolección de partículas desde 0.3 µm hasta 50µm de diámetro aerodinámico, dependiendo de la velocidad del viento y su dirección (González-Lozano, 1999).

Se colocaron dos muestreadores de alto volumen (Figura 6), para recolectar el material particulado durante 24 horas un día por semana, a dos niveles de altura, uno de ellos representa la ruta de exposición del ser humano (1.5 metros de altura) y otro en el techo de un edificio representando una altura de 7 metros.

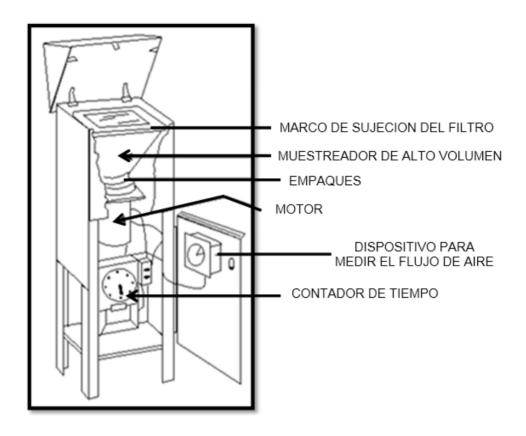


Figura 6. Muestreador de alto volumen (Hi-Vol) y sus componentes.

El volumen total de aire muestreado (m³) se determina a partir del flujo de aire medido, el cual varía de 1.1 a 1.7 m³/min, multiplicado por el tiempo de muestreo, expresado en minutos:

$$V = Q * t$$
 Ec. (1)

La concentración de partículas suspendidas totales (PST) en el aire se calcula dividiendo la diferencia de los pesos del filtro expresada en gramos, entre el volumen de aire muestreado (m³); esta concentración debe ser expresada en unidades de µg/m³.

$$C = (M_2 - M_1) * 10^6 / V$$
 Ec. (2)

De los resultados mostrados en la Tabla II se seleccionaron aquellas muestras que presentaron una concentración representativa de PST, tanto a nivel peatonal y techo, durante cada estación del año; en la Tabla VI se presentan las muestras seleccionadas para este estudio, en la cual se pueden observar los pesos correspondientes de material particulado y su correspondiente concentración de PST por filtro.

Tabla VI . Filtros seleccionados para el estudio y su respectiva concentración de PST tanto a nivel peatonal como de techo.

	Fecha	Muestra	PST	Peso	Peso	Diferencia
	recna	Widestra	(µg/m³)	Inicial	Final	de peso (g)
Otoño	17-Nov-12	1M16	192.80	2.753	3.051	0.298
	17-Nov-12	2M16	156.73	2.748	3.018	0.270
Invierno	15-Feb-13	1M28	181.90	2.750	3.035	0.285
	15-Feb-13	2M28	145.80	2.787	3.047	0.260
Primavera	04-May-13	1M40	289.42	2.761	3.199	0.438
	04-May-13	2M40	224.75	2.746	3.132	0.386
Verano	21-Jun-13	1M47	186.09	2.735	3.038	0.303
	21-Jun-13	2M47	142.60	2.745	3.009	0.264

Nota: la metodología utilizada para la identificación de los filtros por nivel de exposición fue: se le colocó un 1 al inicio a aquellas muestras recolectadas a nivel peatonal y un 2 a las muestras tomadas en el nivel de techo, seguido se la letra M y al final el número correspondiente al orden en que fueron tomadas.

III.4 Determinación de las especies de As (III) y As (V)

La metodología utilizada para la determinar las concentraciones de las especies de As (III) y As (V) fue la realizada por Macedo et al. (2010), pero tomando una tira representativa del filtro de 1cm de espesor, en la Figura 7 se muestra de manera general el diagrama del desarrollo experimental.

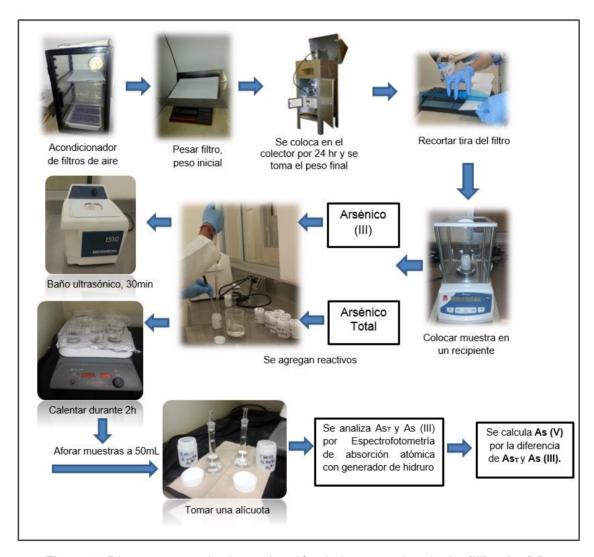


Figura 7. Diagrama para la determinación de las especies de As (III) y As (V).

III.4.1 Determinación del Arsénico Total

Se colocó una tira representativa del filtro en un matraz de 50 ml y se le agregaron 8 ml HNO₃, y se procedió a una digestión en una parrilla de calentamiento a 135°C durante 2 horas. Después el extracto acido se aforó a 50 ml con agua desionizada. Antes de proceder a la lectura se tomó una alícuota de 10 ml de la muestra a la cual se le agregaron 3 ml de HCl 6M y 1 ml de la solución pre-reductora (KI/ácido ascórbico 10/2%) y se deja reaccionar durante 30 minutos para después realizar su determinación.

III.4.2 Determinación del Arsénico (III)

Se colocó una tira representativa del filtro en un matraz de 50 ml y se le agregaron 8 ml de una solución HCl 4M, y se sometió a un baño ultrasónico durante 30 minutos a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, la muestra se afora a 50 ml con agua desionizada. Para poder determinar la concentración de As (III) se enmascara el As (V) tomando una alícuota de 10 ml de la muestra en solución y se le agregan 2 ml de buffer de ácido cítrico/citrato de sodio.

III.4.3 Determinación del Arsénico (V)

La concentración de As (V) se determina por la diferencia de concentraciones entre el As Total y el As (III). El análisis de las especies de arsénico se realizó con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Generador de Hidruros utilizando como agente reductor NaBH₄.

III.5 Control de Calidad

En la Tabla VII, se muestran los resultados del control de calidad de los datos experimentales obteniendo valores con porcentajes de recuperación de arsénico casi al 100% y el Limite de Detección (L. D.) fue de 0.003, el cual es el valor mínimo de concentración de arsénico que el equipo puede detectar. Para esto se analizaron filtros certificados en blanco y filtros con arsénico en aire de QC-PTFE-C High-Purity Standards.

Tabla VII. Determinación de arsénico total en estándares certificados de agua y filtros certificados de aire.

Metal	L.D. (mg/L)	Concentración Obtenida	Valor Certificado	Recuperación (%)
As filtro en blanco*	0.003	323 ± 0.1 (μg/g)	323 (µg/g)	100
As filtro de aire*	0.003	1043 ± 0.2 (μg/g)	1003 (μg/g)	104

^{*} Se prepararon 3 réplicas de los Filtros Certificados QC-PTFE-C, High-Purity Standards.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

IV.1 Niveles de Exposición de PST

En la Figura 8, se muestra la comparación entre los valores de las concentraciones de PST en ambos niveles de exposición durante las estaciones del año. Como se puede observar, en el nivel peatonal se presenta una mayor concentración de PST durante todas las estaciones del año, ya que es una ruta de exposición en la cual se generan grandes cantidades de humo vehicular causado por una mala combustión, además del polvo que es resuspendido por el tráfico en calles sin pavimentación o zonas con polvo sedimentado. Además en los techos de los edificios se encuentran partículas depositadas que debido a las corrientes aéreas provoca la caída de ellas hacia el suelo; todas estas partículas se quedan suspendidas en la zona peatonal debido a las condiciones de temperatura y pocas corrientes de aire presentes en este nivel, lo cual causa una baja calidad del aire inhalado por los seres humanos, exponiéndolos a los contaminantes presentes en él.

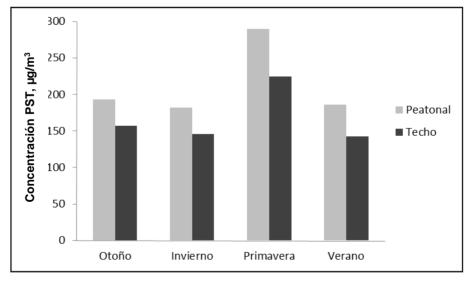


Figura 8. Concentraciones de PST en µg/m³ en ambos niveles de exposición: techo y peatonal.

Además, en la Figura 8, se muestra que en tres de las cuatro estaciones (Otoño, Invierno y Verano), a nivel peatonal se presentaron valores máximos de concentración de PST cercanos a 190 μ g/m³, mientras que a nivel de techo se observaron valores mínimos cercanos a 150 μ g/m³, de los cuales en ninguna de estas estaciones se sobrepasa el límite de 210 μ g/m³ establecido por la NOM-025-SSA1-1993. Durante la primavera en ambas rutas de exposición se rebasó el límite permisible con un mínimo de 224.75 μ g/m³ a nivel de techo y un máximo a nivel peatonal de 289.42 μ g/m³; esto se puede deber a la cantidad de polen presente en el aire durante esta estación del año. González-Lozano (1999) concluyó en su estudio que el polen se presenta en la atmosfera de manera natural debido a la floración de las plantas durante esta temporada y además de las emisiones del transporte generadas en la zona.

IV.2 Evaluación del Arsénico y sus especies As (III) y As (V)

En la Figura 9, se presentan las concentraciones de arsénico total en ambos niveles de muestreo. Se puede observar que se presentó en mayor concentración en el nivel peatonal, con valores de 0.105 a 0.135 ng/m³, mientras que a nivel de techo las concentraciones son de 0.052 a 0.088 ng/m³. De acuerdo al estudio realizado por Singh et al. (2011), se encontró que el arsénico se presenta con mayor cantidad en zonas de alto tráfico vehicular y regiones muy pobladas. Estas características ayudan a la resuspensión de las partículas sedimentadas en las calles; el material sedimentado en las calles se acumula principalmente en temporada de lluvias, en donde el arsénico es arrastrado desde las zonas agrícolas por las corrientes de agua y debido a la geología que se presenta en la región las partículas más finas se depositan en la superficie de las calles del centro de la ciudad (Moreno, 2015).

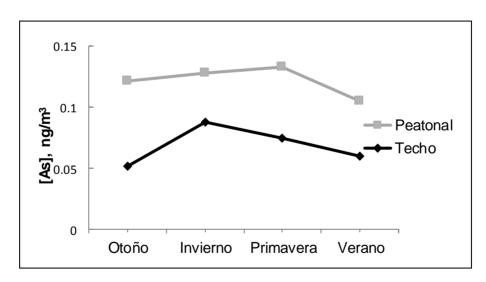


Figura 9. Concentración de arsénico total presente en el aire en ambos niveles de exposición durante las estaciones del año en el 2013.

Mientras que el arsénico presente a la altura de 7 metros se puede deber al arsénico arrastrado desde las zonas industriales por las corrientes de aire o igualmente a la resuspensión de partículas debido al tráfico vehicular, se

muestra que durante el Invierno y Primavera el arsénico se presenta en concentraciones mayores, esto se puede a que en temporadas frias el aire se condensa provocando la elevación de concentración de arsénico en la zona peatonal, además al contrario de temporadas calurosas, donde las emisiones gaseosas que contienen arsénico permiten que este perdure durante más tiempo en el aire.

En la Figura 10, se presentan los resultados de las concentraciones de As (III) y As (V) presente en el aire al nivel de exposición peatonal y a una altura de 7 metros (nivel de techo).

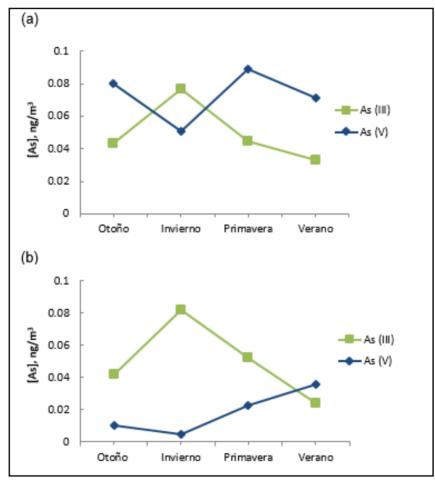


Figura 10. Concentración de As (III) y As (V) a nivel peatonal (a) y a nivel de techo (b) en el aire, durante el año 2013.

Como se puede observar en la Figura 10 (a), en el nivel peatonal las concentraciones de As (V) son mayores a las del As (III) durante en la mayoria del año. Durante el invierno se puede apreciar una concentración máxima de As (III) de 0.077 ng/m³, esto se puede deber a las bajas temperaturas que se presentan durante esta temporada, ya que como lo describió Inmaculada-Julián (1999), el As₂O₃ necesita de O₂ para convertirse en As₂O₅ pero además la reaccion requiere de calor, con el cual no se cuenta en el ambiente en esos meses, en cambio durante el resto del año las temperaturas en la ciudad son más elevadas y pueden aumentar la presencia de As (V). De acuerdo al estudio presentado por La Academia Nacional de Ciencia de Estados Unidos el As (III) es mas toxico que el As (V) por lo que durante el invierno la poblacion se encuentra más expuesta a este compuesto, provocando daños más graves a la salud humana.

En la Figura 10 (b), se puede apreciar que en el techo se presentan bajas concentraciones de As (V), esto se puede relacionar con el origen antrópico de las especies de As (III) y As (V), ya que las particulas más pequeñas pueden permanecer suspendidas por mayor tiempo en el aire, tambien en este nivel se observa que el As (III) predomina en la mayor parte del año, teniendo una máxima concentración en invierno de 0.082 ng/m³ y una mínima en verano de 0.024 ng/m³; mientras que el As (V) tiene una concentración máxima de 0.036 ng/m³ cuando la temperatura registrada por González (2013) es aproximadamente 35°C, y su concentración mínima es 0.005 ng/m³ a 20°C, lo cual se puede deber con la conversión química del As₂O₃.

IV.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 11, se presenta la micrografía en el filtro blanco después de su acondicionamiento, en el cual se observaron los siguientes elementos en mayor proporción,: oxígeno, silicio, sodio, bario y aluminio; esto se debe a que la fibra de vidrio se encuentra compuesta en su mayoría por óxidos de silicio y carbonato de sodio, también se le agregan ciertas impurezas para poder mejorar sus propiedades físicas.

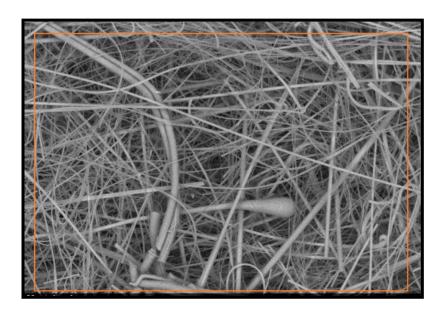


Figura 11. Micrografía del filtro en blanco por método MEB.

El filtro en blanco presenta una apariencia fibrosa y se puede observar los compuestos representativos de fibra de vidrio. En la Figura 12, se muestran los filtros cargados del material que se encontraba suspendido en el aire, en ellos se pueden detectar la presencia de partículas de distintos tamaños.

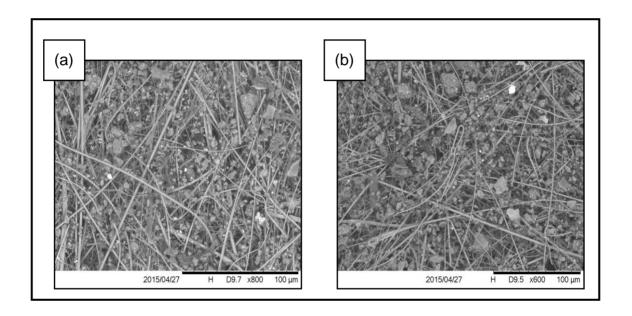


Figura 12. Micrografías por el método MEB de filtros cargados de PST a nivel peatonal (a) y nivel techo (b).

En la Figura 12 (a) se presenta la micrografía de una muestra tomada a nivel peatonal y en la Figura 12 (b) se muestra un filtro cargado de PST en el nivel de techo. Además de los elementos encontrados en el filtro en blanco, se presentaron contaminantes como hierro, magnesio, azufre y arsénico. En el filtro a nivel peatonal (Figura 12 (a)), se pueden observar una mayor cantidad de partículas muy pequeñas, comparadas con las presentadas en el techo (Figura 12 (b)). En base a este estudio se puede observar que las altas concentraciones de PST a nivel de peatonal se deben en su mayoría por las partículas pequeñas que pueden ser parte de las emisiones de los automóviles se quedan suspendidas en las zonas cercanas al suelo.

Capítulo V. Conclusiones

- Durante todo el año a nivel peatonal se presentan mayores concentraciones de Partículas Suspendidas Totales (PST) que varían desde 181.90 hasta 289.42 μg/m³, causadas probablemente por el tráfico vehicular y el polvo que cae del techo de los edificios.
- Se encontró que en la primavera se rebasa el límite máximo permitido de 210 μg/m³ para concentración de PST establecido en la NOM-025-SSA1-1993. Una de las posibles causas es el polen que se genera y transporta durante esta estación del año de manera natural.
- El aire puede contener arsénico proveniente de la resuspensión de partículas sedimentadas en las calles, emisiones de chimeneas e industrias, provocando que se deposite y concentre el arsénico en la ruta de exposición peatonal.
- A nivel peatonal el As (V) se encuentra en concentraciones de 0.051 a 0.089 ng/m³, presentándose en mayor concentración respecto al As (III), lo cual es favorable ya que el As (V) es menos tóxico que el As (III) y los daños que pudieran ocasionarse no son tan significativos a la salud.
- El As (III) se presenta comúnmente a nivel de techo, registrando una concentración máxima de 0.082 ng/m³ durante el invierno, lo cual no representa una exposición constante al humano, pero durante el invierno a nivel peatonal se presentó una concentración de 0.077 ng/m³, por lo que esto si representa una exposición más dañina a la salud durante esta temporada.

Capítulo VI. Recomendaciones

- Seguir contribuyendo para el desarrollo de nuevos proyectos como el Programa de Estudios de Monitoreo de Calidad de Aire (PEMCA), para dar continuidad a estos estudios.
- Buscar nuevas alternativas de materiales y equipos que sean capaces de reducir los contaminantes presentes en el aire.
- Se sugiere expandir las investigaciones en zonas de alto riesgo y con presencia de las fuentes antropogénicas de arsénico y poder prevenir daños en la salud de las personas afectas por este tipo de contaminantes en el aire.
- Se recomienda tomar las medidas preventivas de inhalación durante las temporadas más representativas de contaminación de PST y exposición al As (III).
- En México debería de establecerse una norma en la cual se establezca un límite permisible de arsénico presente en el material particulado suspendido en el aire.

APÉNDICE

Α

Tabla de Resultados Experimentales

Tabla A.1. Concentraciones de As total y las especies As (III) y As (V) a distintos niveles de exposición.

Estación del año	Nivel de exposición	As total ng/m³	As (III) ng/m³	As (V) ng/m³
Otoño	Peatonal	0.122	0.043	0.080
	Techo	0.052	0.042	0.010
Invierno	Peatonal	0.128	0.077	0.051
	Techo	0.088	0.082	0.005
Primavera	Peatonal	0.135	0.045	0.089
	Techo	0.075	0.052	0.023
Verano	Peatonal	0.105	0.033	0.071
	Techo	0.060	0.024	0.036

APÉNDICE

В

Técnicas de Análisis

B.1 Espectroscopia de Absorción Atómica con Generador de Hidruros

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la concentración de la mayoría de los elementos que constituyen la tabla periódica, esta técnica requiere que la muestra original se encuentre completamente disuelta en una solución antes de analizarse.

Hay algunos elementos que son difíciles de volatilizar con una llama o un horno, para estos elementos se utiliza la técnica de generación de vapor, ya sea formando el hidruro metálico del elemento (As, Bi, Sb, Sn, Se y Te) o directamente vapores como en el caso del Hg. La generación de vapor aumenta la sensibilidad de la técnica de absorción atómica, especialmente en estos elementos que tienen importancia como contaminantes ambientales o en toxicología (Armienta, 2009).

La técnica de Generador de Hidruros consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de Absorción Atómica. La generación del hidruro se consigue tratando la muestra con el metal de interés en un medio acido (HCI) con un agente reductor, Borohidruro de Sodio (NaBH₄); esta reacción produce H atómico que a su vez reacciona con el As presente en la muestra, formando los hidruros volátiles, los cuales son arrastrados por un gas portador como Argón hacia una celda de cuarzo que es previamente calentada por una llama de aire-acetileno hasta una temperatura óptima para producir la atomización del analito. Cuando los gases pasan a través de la celda ocurre la descomposición térmica de los átomos de los elementos, al pasar la luz emitida por la lámpara a través del conjunto de átomos, la absorción crece a medida que éstos se producen, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda de absorción. Se puede registrar el máximo de

absorción, que corresponde a la altura de pico o el área bajo la curva, para relacionarlas con la concentración del analito (Armienta, 2009).

B.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.) con excepción de muestras liquidas. La resolución del equipo es de 3nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña logrando detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cuantitativa y cualitativa.

El Microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada y tridimensional de la superficie de un objeto, y además permite la observación y caracterización superficial de solidos inorgánicos y orgánicos. Este tipo de microscopio tiene los mismos principios que el TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión), pero la diferencia se presenta en la obtención de la imagen, aunque la generación y dirección de los electrones es similar, no atraviesan la muestra sino que al impactar sobre ella le arrancan electrones, llamados electrones secundarios, que son atraídos por un detector de muy alta sensibilidad; posteriormente esta señal detectada es amplificada y tratada de modo que se pueda visualizar en un monitor (Buceta et al., 2011).

Se denomina de barrido ya que el haz de electrones no incide directamente sobre toda la muestra, sino que interacciona de manera puntual y va barriendo de manera continua siguiendo líneas paralelas, y su vez este sistema va sincronizado con el del monitor, de tal manera que a cada punto de la muestra corresponde un punto en la pantalla.

Las aplicaciones más importantes de esta técnica son:

- Estructura y ultra estructura de tejidos y órganos animales y vegetales.
- Inmunocitolocalización de macromoléculas.
- Patologías animales y vegetales.
- Estudios forenses (búsqueda de partículas, tejidos, semen, etc.).
- Biodeterioro de obras de arte.
- Irregularidades de piezas fabricadas en cadena.
- Estudios de corrosión de metales y aleaciones.
- Textura de rocas y minerales.
- Identificación de metales y sustancias sintéticas.

Bibliografía

Arciniégas S., C. A.Diagnostico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable PM₁₀. Manizales 34, (2012).

Armienta, M. A., Castro de Esparza, M L., López, C. M., Piñeiro, A. E., Sassone, A. H., Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Capítulo 4. Pág: 65-78, (2009).

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). Estudios de Caso de Medicina Ambiental (CSEM). La toxicidad del arsénico, (2007).

Brook, R.D., Rajagopalan, S., Arden Pope III, C., Brook, J.R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A.V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R.V., Mittleman, M.A., Peters, A., Siscovick, D., Smith Jr. S.C., Whitsel, L., Kaufman, J.D. Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease. Circulation 121: 2331-2378, (2010).

Buceta, J., Koroutcheva, E., Pastor, J. M. Temas de Biofísica. Técnicas de Instrumentación. Ed. UNED. Pag; 316, (2011).

Cheng Fang, G., Liang Huang, Y., Han Huang, J. Atmospheric arsenic (As) study at five characteristic sampling sites in Taiwan. Environ Monit Assess 184: 729-740, (2012).

Comisión de Cooperación Ecológica Fronteriza. Diagnósticos de necesidades de pavimentación por imágenes satelitales para Hermosillo, Sonora, (2011).

Craun, G., Calderón, R. Observational epidemiologic studies of endemic waterborne risks: cohort, case-control, time-series, and ecological studies. J. Water Health 4(2): 101-119, (2006).

Cruz C., M.E., Gómez A., A., Quintero N., M., Varela S., J. Evaluación de la calidad del aire respecto de partículas suspendidas totales (PST) y metales pesados (Pb, Cd, Ni, Cu, Cr) en la ciudad de Hermosillo, Sonora, México, durante un periodo anual. Int. Contam. Ambie. 29 (4) 269-283, (2013).

Del Río S., R; Ruiz, J., De la O V., M., Valencia M., M.; Moreno R., V., Gómez A., A., Grijalva, T., Paz M., F., Meza F., D. (corresponding author). Tracing geogenic and anthropogenic sources in urban dusts and soils: insights from lead isotopes. Atmospheric Environment 60: 202-210, (2012).

González C., Y., Sanchez R., D., Sánchez de la Campa, A.M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cachorro, V.E., Querol, X. y de la Rosa, J.D. Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of tha air quality of Doñana Natural Park (SW Spain). Chemosphere 119, pag 1296-1303, (2015).

González-Grijalva, B. Caracterización espacio-temporal y distribución vertical de material particulado en aire en la ciudad de Hermosillo, Sonora. Tesis del Programa de Maestría en Ciencias-Geología, Universidad de Sonora, (2014).

González L., M. B., Cerezo M., A., González M., M. C., Salazar C., L. Comportamiento de las partículas suspendidas y polen en la atmosfera de la región norte de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Journal of the Mexican Chemical Society, vol. 43 (5): 155-164, (1999).

Harrison, Roy M. An introduction to pollution science. London: Royal Society of Chemistry. 322 p. (2006).

Julián Inmaculada, Martínez Susana y Sáez Regino. Diccionario de Química. Oxford University Prees, Editorial Complutense. Pag: 58, (1999).

Macedo, S.M., dos Santos, D.C., de Jesus, R.M., da Rocha, G.O. Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic (III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS. Microchemical Journal, 96 (1): 46-49, (2010).

Moreno R., V., Del Rio S., R., Adams, D. K., Ochoa L., L., Zepeda, J., Gómez A., A., Palafox R., J., Meza F., D. Historical trends and sources of TSP in a Sonoran desert city: Can the North America Monsoon enhance dust emissions?. Atmospheric Environment., Vol. 110, p111-121. (2015).

NOM-117-SSA1-1994, Métodos de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica, (1994).

NOM-025-SSA1-1993, Salud ambiental. Norma Oficial Mexicana que establece los valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM10 y partículas menores de 2.5 micrómetros PM2.5 de la calidad del aire ambiente. Criterios para evaluar la calidad del aire, Secretaria de Salud, (1993).

NOM-035-SEMARNAT-1993. Norma Oficial Mexicana que establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición, (1993). www.semarnat.gob.mx

Organización Mundial de la Salud. Comisión del codex sobre aditivos alimentarios y contaminantes de los alimentos, (1999).

Pérez V. H., Lunagómez-Rocha, MA., Acosta P., LI. Análisis de partículas suspendidas totales (PST) y partículas fracción respirable (pm10), en Cunduacán, Tabasco. Universidad y ciencia, 26(2): 151-162, (2010).

Ramírez, A.V., Exposición ocupacional y ambiental al arsénico. An Fac med, 74(3): 237-47, (2013).

Rivera C.C., Espinosa J.F. Estudio físico-químico de las partículas suspendidas totales en el área industrial de Saltillo. http://aleph.cs.buap.mx/az30/iztapa.html, (2004).

Rojano, R., Arregoces, H., Restrepo, G. Composición elemental y fuentes de origen de partículas respirables (PM₁₀) y Partículas Suspendidas Totales (PST) en el área urbana de la ciudad de Riohacha, Colombia. Información Tecnológica vol. 25(6), Pág. 3-12, (2014).

Rossman, T. Arsenic. In: Rom W and Markowitz S eds. Environmental and Occupational Medicine, 4th ed. Lippincott Williams & Wilkins. Pág.: 1006-1017, (2007).

Sanchez-Rodas, D., Sanchez de la Campa, A., Gonzalez C., y. de la Rosa, J. Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: Influence on air quality. Journal of Hazardous Materials, 291: 18–27, (2015).

Sanchez-Rodas, D., Sanchez de la Campa, A., Oliveira, V., de la Rosa, J. Health implications of the distribution of arsenic species in airborne particulate matter. Journal of Inorganic Biochemistry, 108: 112-114, (2012).

Seoánez, Calvo, Mariano. Tratado de la contaminación atmosférica: Problemas, tratamiento y gestión. Colección Ingeniería del Medio Ambiente. Madrid: Mundi-Prensa. 1111 p. (2002).

Serbula, S. M., Antonijevic, M. M., Milosevic, N. M., Milic, S. M. y Ilic, A. A. Concentrations of Particulate Matter and Arsenic in Bor (Serbia). J. Hazard. Mater. 573 181: 43–51, (2010).

Singh N., Ojha , Kayal N., Ahuja T and Gupta P. Quantifying uncertainty in the measurement of arsenic in suspended particulate matter by Atomic Absorption Spectrometry with hydride generator. Chemistry Central Journal, pag. 5-17, (2011).

World Health Organization (WHO). Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd edn. Environmental Health Criteria 224. Geneva (2001). http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm

Yadav, V., Turner, Jay. Gauging intraurban variability of ambient particulate matter arsenic and other air toxic metals from a network of monitoring sites. Atmospheric Environment, 89: 318-328, (2014).

Yip L., Dart R.. Arsenic in: Sullivan J and Kreiger G, eds. Clinical Environmental Health and Toxic Exposures, Second Edition. Phildelphia, PA: Lippincott Williams & Wilkins. Pp 858-865, (2001).

Yoshikawa M., Aoki K., Ebine N., Kusunoki M., Okamoto A. Correlation between the arsenic concentrations in the air and the SMR of lung cancer. Environ Health Prev 13:207-218, (2008).