

X-013 – ACTIVIDAD REDOX RELACIONADA CON ESPECIES QUIMICAS ASOCIADAS A LAS PARTÍCULAS PM_{2.5} DEL NORTE DE LA CIUDAD DE MEXICO

Erika Masiel Salinas Talavera

Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la Universidad-Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Arantzazú Eiguren-Fernández

Investigadora de la Universidad de California, Los Angeles, Escuela de Medicina.

Debra A. Schmitz

Universidad de California, Los Angeles, Escuela de Medicina. Profesor asociado.

Arthur K. Cho

Universidad de California, Los Angeles, Escuela de Medicina. Profesor titular.

Andrea De-Vizcaya

Investigadora del Centro Nacional de Investigación y Estudios Avanzados, IPN.

Violeta Mugica Alvarez⁽¹⁾

Profesora-investigadora de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Dirección de contacto⁽¹⁾: Av. San Pablo 180.Col Reynosa, México D.F., CP 02200. Tel 52-55-5318-9570. e-mail: vma@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

Se realizó una campaña de muestreo semanal de partículas PM_{2.5} durante los meses de Marzo a Julio de 2009, a fin de analizar su contenido de Carbono Orgánico (OC), Carbono Elemental (EC), y 17 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA) para determinar una correlación con la actividad redox, a través de la técnica de la actividad del ditiotreitól (DTT). Simultáneamente se obtuvieron las concentraciones de Ozono y diversos parámetros meteorológicos. La variación en la relación OC/EC y los niveles de Ozono sugiere que se dio lugar a la formación de aerosoles orgánicos secundarios. La semana del 25 al 28 de Mayo presentó la mayor concentración de HPA y Carbono Orgánico, atribuido a que provienen de fuentes en común. El compuesto más abundante fue el Benzo[ghi]perileno, reflejo de la actividad vehicular circundante. Los resultados de Actividad del DTT varían en un rango de 1.713 nmol/min/m³ a 4.678 nmol/min/m³ mientras que los valores asociados a la adición del quelante ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) muestran que la actividad está relacionada en su mayor parte a los compuestos metálicos asociados con las PM_{2.5}, representando un favorecimiento del estrés oxidativo que conlleva a un aumento en el riesgo a la salud de la población.

PALABRAS CLAVE: PM_{2.5}, DTT, aerosoles, actividad redox, HPA.

INTRODUCCIÓN

Las partículas atmosféricas constituyen después del ozono el problema más importante de contaminación atmosférica en las grandes ciudades mexicanas. Su pequeño tamaño y su gran área superficial las convierte en sitios disponibles para la adsorción de especies orgánicas con potencial tóxico (Biswas *et al.*, 2009). El tamaño de las partículas es, sin duda, la característica física más importante para determinar su toxicidad, por ejemplo: las partículas mayores a 10 µm se retienen en las vías aéreas superiores mientras que las menores a 10 µm tienen un efecto indirecto sobre el aparato respiratorio puesto que alcanzan las regiones superiores e inferiores del tracto respiratorio y por lo tanto, causan la mayoría de los efectos adversos a la salud provocados por las partículas (Villalobos-Pietrini *et al.*, 2006).

Asimismo, se han asociado efectos nocivos en la salud al contenido orgánico de las partículas. Usualmente, el contenido de carbono en partículas atmosféricas suele reportarse como carbono orgánico y carbono elemental. Para ello, se utilizan métodos térmicos en los que se volatilizan los compuestos de carbono para posteriormente oxidarlos a bióxido de carbono (CO₂) y posteriormente reducidos a metano (CH₄) para finalmente cuantificarlos en un detector de ionización de flama, para determinar el carbono orgánico se calienta hasta 650°C, mientras que para el carbono elemental se calienta la muestra arriba de 750°C. Entre estos compuestos orgánicos asociados a las partículas atmosféricas y cuantificados en la materia orgánica extraíble, los hidrocarburos

policíclicos aromáticos (HPA) son de los más estudiados debido a que reaccionan con otros oxidantes atmosféricos como los radicales OH, el Ozono y los óxidos de nitrógeno, por lo que se han realizado estudios que exploran su potencial actividad (Villalobos-Pietrini *et al.*, 2006) encontrando que los HPA son componentes mutagénicos en muestras atmosféricas (DeMarini *et al.*, 1994), y que cerca del 50% de la mutagenicidad está relacionada a su presencia en las partículas (Tokiwa *et al.*, 1980). Los HPA son una clase de compuestos orgánicos semi-volátiles que contienen dos o más anillos bencénicos, en los que cada dos anillos adyacentes comparten dos átomos de carbono. Los HPA son considerados como un subproducto de la combustión incompleta y provienen de fuentes antropogénicas tales como: vehículos motorizados, plantas de energía a base de quema de carbón, por la quema de madera, de cigarrillos y, en menor medida, por fuentes naturales que incluyen: la biosíntesis de algas, plantas o de las bacterias; erupciones volcánicas e incendios forestales (Thongsanit *et al.*, 2003).

Alrededor de un 85-90% del oxígeno que es utilizado por seres vivos es procesado a través de las mitocondrias, sin embargo, del 2 al 5% del oxígeno reducido en reacciones enzimáticas alcanza el estado monovalente y participa en la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Cuando el Oxígeno (O_2) se reduce al estado monovalente se produce el radical superóxido O_2^- , que se distingue por tener un par de electrones desapareados, la adición de dos protones al radical superóxido provoca la formación de peróxido de hidrógeno (reacción de Fenton), a través de la enzima superóxido dismutasa, la reacción subsecuente es la formación del radical hidroxilo, más reactivo que el superóxido y que inicia la formación de nuevos radicales libres. La generación de ROS en las células se incrementa como respuesta a la exposición a xenobióticos y está ligada con la producción de estrés oxidativo, el cual se define como un evento celular en el que se altera la homeóstasis oxido-reducción debido a un aumento en la velocidad de generación de ROS y/o una disminución de los sistemas de defensa antioxidante. (Mates *et al.*, 1999).

En los últimos años se desarrollaron técnicas para determinar el potencial redox de las partículas atmosféricas, las cuales utilizan la habilidad de las partículas para funcionar como catalizadores en la generación de ROS, en 2005, Cho *et al.*, desarrolló la técnica del ditiotreitól (DTT) para determinar la actividad oxidativa de los compuestos tipo quinonas contenidos en las partículas. El DTT cataliza la reducción del oxígeno al superóxido, oxidándose a disulfuro; y posteriormente, los grupos tioles (-SH) del DTT remanente reaccionan con el ácido 5.5'-ditiobis-2-nitrobenzoico (DNTB) que se transforma en ácido 5-mercapto-2nitrobenzoico el cual es determinado por su absorción a 412 nm de densidad óptica, esta técnica proporciona una medida cuantitativa de la actividad redox de diferentes compuestos orgánicos al utilizar su habilidad para transferir electrones del DTT al oxígeno.

El objetivo de este trabajo fue el de evaluar la relación entre el potencial oxidativo de las partículas orgánicas de la fracción $PM_{2.5}$ con su contenido de Carbono Orgánico (OC) y Carbono Elemental (EC) e Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos.

METODOLOGÍA

De Marzo a Julio de 2009, se realizó una campaña de muestreo de partículas atmosféricas con diámetro menor a 2.5 micrómetros ($PM_{2.5}$), utilizando de manera simultánea un equipo muestreador Andersen de altos volúmenes y uno TISCH de medios volúmenes para coleccionar muestras semanales (8 am a 13 pm, diariamente) en un sitio al norte de la Ciudad de México caracterizado por colindar con municipios con alta actividad industrial, arterias de alto aforo vehicular y alta densidad de población. A fin de analizar la actividad del DTT, Carbono Orgánico, Carbono Elemental y 17 HPA.

La temperatura, presión atmosférica, humedad relativa, velocidad y dirección del viento se obtuvieron de la estación Tlalnepantla del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana del Valle, una de las más cercanas al sitio de muestreo.

Para la determinación de OC y EC se utilizó el método TOT-NIOSH. Se cortó 1 cm^2 de un filtro de cuarzo de 47 mm y se insertó en un analizador de carbono Sunset Laboratory Inc, en el cual la temperatura se elevó gradualmente para remover completamente el carbono orgánico del filtro y convertir, pirolíticamente una parte en carbono elemental. Luego de que los compuestos orgánicos fueron vaporizados, se oxidaron a CO_2 en un horno de oxidación. Al agregar una mezcla de Oxígeno/Helio en el horno, el CO_2 fue reducido a Metano y monitoreado mediante la lectura de transmitancia de un laser a través del filtro y un detector de ionización de

flama (FID). Finalmente, se inyectó una cantidad y concentración conocida de metano (carbono) en el horno. Los resultados de la cantidad de EC y OC están basados en la respuesta del FID y los valores de transmitancia (Birch y Cary, 1996).

Los HPA se extrajeron de filtros de cuarzo de 20.3 x 25.4 cm, el método utilizó ultrasonido, Cloruro de Metileno (DCM) como disolvente y Pireno d10 como estándar surrugado para determinar la pérdida de compuestos en el proceso. El extracto resultante se concentró en un rotavapor, se filtró y aforó a 1 ml, evaporando el exceso de disolvente con una corriente suave de nitrógeno cromatográfico (EPA 1997).

Finalmente, la muestra fue sellada en un vial ámbar y almacenada a -4 °C hasta su análisis por GC-MS, momento en el cual se adicionó Fluoranteno d10 como estándar interno. El análisis de HPA se llevó a cabo utilizando un Cromatógrafo de gases (HP 6890) acoplado a un Detector de masas (MS 5973), con una columna capilar de 30 m, 0.25 mm de diámetro y 0.25 µm de espesor de película, modelo HP-5 Trace Analysis (5% Phenyl-Methyl). Las condiciones de inyección fueron 5 µL a 250°C, en modo Splitless. El programa de temperatura inició en 70°C por 2 min y 6°C/min hasta 300 °C por 12 minutos, usando Helio como gas de acarreo.

Se detectaron 17 HPA correspondientes al estándar SMA-300 (ULTRA, USA): Naftaleno (NAP), 2 Metilnaftaleno (2-MN), Acenaftileno (ACY), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLU), Fenantreno (PHE), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLT), Pireno (PYR), Benzo a antraceno (BAA), Criseno (CRY), Benzo b fluoranteno (BBF), Benzo k fluoranteno (BKF), Benzo a pireno (BAP), Indeno 1,2,3 cd pireno (IND), Dibenzo a,h antraceno (DBA), Benzo g,h,i perileno (BGP).

La técnica de la actividad del ditioneitol (DTT) se llevó a cabo en filtros de fibra de vidrio con cubierta de teflón de 100 mm y se obtiene una medida cuantitativa de la actividad oxidativa de compuestos orgánicos, vía catálisis de quinonas y metales.

Para llevar a cabo la determinación se preparan una solución de la muestra con una solución buffer de fosfato de potasio 0.1M a pH 7.4 y DTT 100 µM (1 ml de volumen total) para llevar a cabo la reacción entre el DTT y los compuestos tipo quinonas contenidos en las partículas. Además, al ser el DTT susceptible de oxidación por altas concentraciones de iones metálicos, la contribución de metales en la actividad redox es determinada por la adición del quelante, ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) a un set de muestras. Al finalizar, se realiza la incubación a 37°C durante 0, 10, 20 y 30 min; concluyendo cada tiempo se agregó 1 ml de ácido tricloroacético al 10% para detener la reacción. Después, se tomó una alícuota de 0.5 ml de la mezcla anterior a la que se agregó 1 ml de Tris-HCl/20 mM EDTA y 25 µl de 10 mM DTNB (5,5'-ditiobis-2-acido nitrobenzoico); lo cual formó el compuesto 5-mercapto-2-acido nitrobenzoico que se cuantificó por su absorción óptica a 412 nm en un espectrofotómetro Uvikon 810. La actividad redox se expresa como el índice de consumo de DTT [nmol] por minuto por metro cúbico de muestra (Cho *et al.*, 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A partir de los datos de variación de temperatura y humedad relativa, durante la campaña de muestreo en la época Seca-Fría (Marzo-Mayo) las condiciones de humedad relativa presentaron niveles entre 20% y 50%. A finales de Abril, se presentó un incremento en el porcentaje de humedad que continúa hasta el final del muestreo, señalando la época de lluvias (Junio a Octubre).

Las concentraciones de carbono orgánico, carbono elemental y Ozono para las semanas de muestreo se presentan en la Figura 1. La variación en la relación OC/EC y los niveles de Ozono sugiere que ocurrieron procesos fotoquímicos que pueden dar lugar a la formación de aerosoles secundarios orgánicos que pasan de la fase gaseosa a la fase partícula (Turpin y Huntzicker, 1995). La relación OC/EC promedio es de 3.16 ± 0.73 , el valor mínimo de esta relación en toda la campaña de muestreo se presentó la semana del 25-28 de Mayo, con 1.95. Este valor está relacionado con la alta concentración de carbono orgánico (OC) detectada; pues es el más alto de toda la campaña de muestreo, con $16.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los niveles más bajos de carbono orgánico y carbono elemental se detectaron en la semana del 18 al 21 de Mayo con $6.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $2.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Lo cual puede deberse a que esa semana se detectó una alta velocidad del viento y alta humedad relativa. El descenso en los niveles de carbono orgánico y elemental a

partir de la semana del 16 al 19 de Junio pueden estar relacionados con los cambios de humedad relativa y la época de lluvias, puesto que en esta época se favorece el descenso de los niveles de algunos contaminantes que se depositan por las precipitaciones. Sin embargo, no se observa una correlación entre OC/EC y la temperatura, por lo que no sugiere que haya condensación de compuestos orgánicos de la fase gaseosa a las partículas o volatilización de compuestos de las partículas al gas debido a cambios de temperatura.

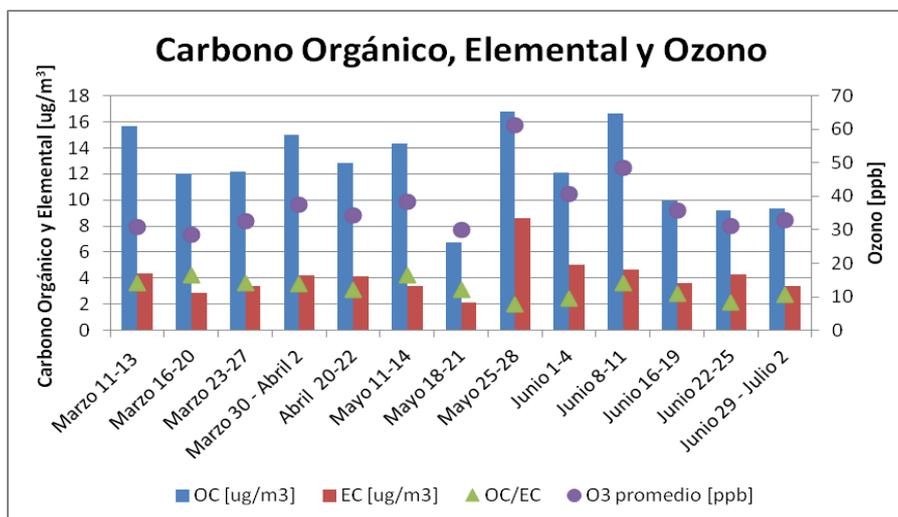


Figura 1. Variación temporal de carbono orgánico, carbono elemental y Ozono

De igual forma, se obtuvieron los resultados de concentraciones de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos presentados en la Figura 2 para la fracción PM_{2.5}, utilizando cromatografía de gases-masas.

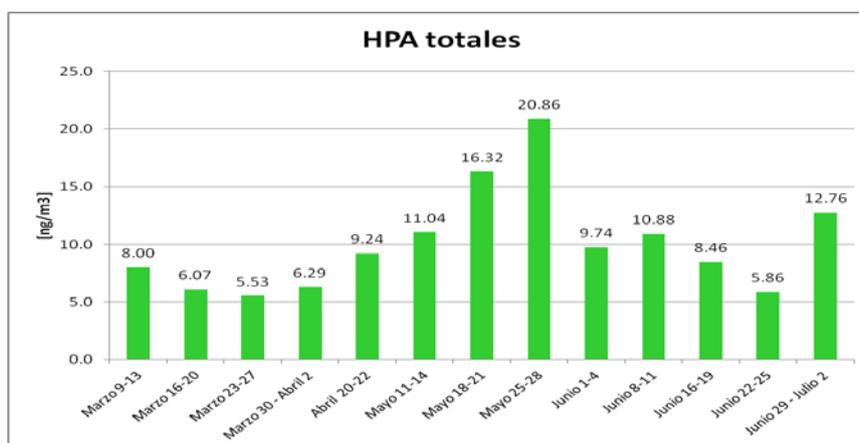


Figura 2. Variación temporal de la suma de los 17 HPA analizados

Se observa que en la semana del 25-28 de Mayo se presentaron las mayores concentraciones de HPA y en la del 23 al 27 de Marzo, las menores. El valor más alto para la suma de los 17 HPA de toda la campaña coincide con la semana del valor más alto de Carbono Orgánico detectado; debido a sus fuentes comunes.

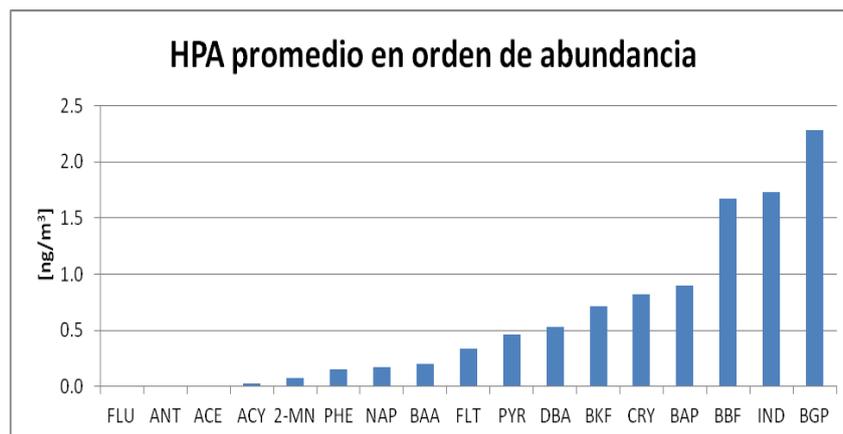


Figura 3. HPA promedio en orden de abundancia

El compuesto más abundante es el Benzo[g,h,i]perileno (BGP), el cual es característico de las emisiones producidas por la gasolina (Eiguren-Fernández *et al.*, 2004), los que le siguen en orden de abundancia son el Indeno(1,2,3-cd)pireno, Benzo(b) fluoranteno y el Benzo(a) pireno, indicadores de emisiones producidas por la quema de madera y combustión de vehículos automotres (Eiguren-Fernández *et al.*, 2004; Marr *et al.*, 2006).

La técnica de la actividad del DTT (Cho *et al.*, 2005) mide la capacidad de los compuestos orgánicos y iones metálicos asociados a las partículas para generar especies oxidativas utilizando su habilidad para transferir electrones del DTT al oxígeno. Los resultados para el muestreo se observan en la figura 4.

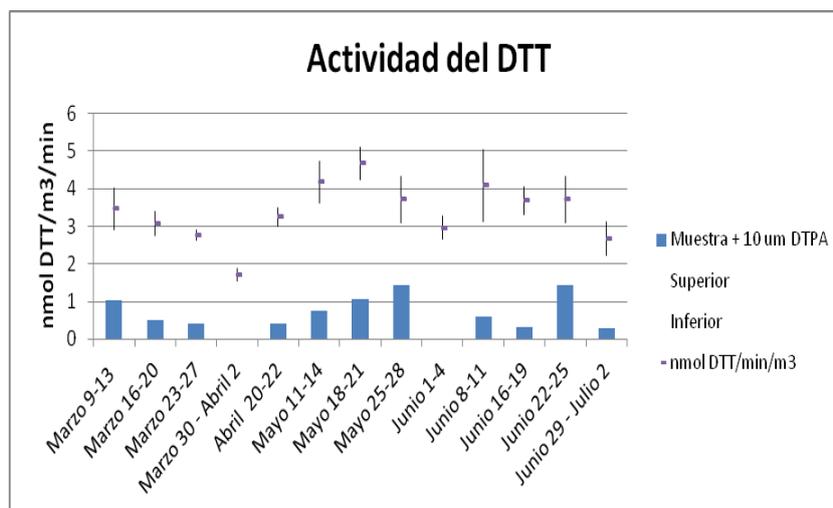


Figura 4. Actividad del DTT (con y sin adición del quelante)

Las concentraciones detectadas la Ciudad de México varían de una concentración mínima de 1.713 nmol/min/m³ en la semana del 30 de Marzo al 2 de Abril, a una concentración máxima de 4.678 nmol/min/m³ en la semana del 18-21 de Mayo. Los resultados de la actividad del DTT asociadas a la adición del quelante DTPA, muestran que la actividad está relacionada en su mayor parte a los compuestos metálicos asociados con las partículas PM_{2.5}.

En 2005, Cho *et al.* reportaron que el BGP, OC y EC están altamente relacionados con la actividad del DTT, sin embargo, la asociación calculada utilizando el coeficiente de correlación de momento del producto Pearson (r^2) entre la actividad del DTT y los 17 HPA, muestra valores para r^2 entre 0.01 para el Naftaleno y 0.47 para el Dibenzo[a,h]antraceno, la suma de los 17 HPA totales presenta una r^2 de 0.23. Los resultados son atribuidas a la variabilidad de los datos entre las semanas de muestreo, aun así, los HPA son marcadores de fuentes de compuestos orgánicos que pueden contribuir a la actividad redox.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron muestras acumuladas correspondientes a 13 semanas de muestreo, en un sitio al norte de la ciudad de México.

La relación OC/EC promedio es de 3.16 ± 0.73 . El valor más alto de carbono orgánico detectado fue de $16.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en la semana del 25 al 28 de Mayo, fecha que presentó el valor mínimo de la relación OC/EC con 1.95 y el valor más alto de concentraciones de HPA.

Los niveles más bajos de carbono orgánico y carbono elemental se detectaron en la semana del 18 al 21 de Mayo, con $6.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $2.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Atribuido a cambios en los parámetros meteorológicos.

El HPA más abundante fue el Benzo[g,h,i]perileno (BGP), característico de emisiones de gasolina.

La actividad del DTT varía de $1.713 \text{ nmol}/\text{min}/\text{m}^3$ en la semana del 30 de Marzo al 2 de Abril a $4.678 \text{ nmol}/\text{min}/\text{m}^3$ en la semana del 18-21 de Mayo. Por la adición del quelante de metales se observa que la actividad del DTT está relacionada en su mayor parte a compuestos metálicos asociados a las partículas.

Al observar las concentraciones detectadas durante el muestreo, el control de la actividad redox asociado a las especies químicas asociadas a las partículas es relevante para mantener la salud de la población.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados-I.P.N (CINVESTAV) y el proyecto asociado de CONACYT. Al Mexico City; Southern California Particle Center, University of California Los Angeles, and Department of Environmental Health Sciences, UCLA School of Public Health, Los Angeles, CA, USA. Grant sponsor: NIH Fogarty Grant; Grant number: 5D43TW000623.

REFERENCIAS

1. Birch, E. M., Cary, R.A. Elemental-carbon based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Analyst* 25, 221-241.
2. Biswas S., Verma V., Schauer J., Casee F., Cho A., Sioutas C., Oxidative potential of semi-volatile and non volatile particulate matter from Heavy-Duty vehicles retrofitted with emission control technologies. *Environmental Science and Technology*. 2009, 43, 3905-3912.
3. Cho, A.K., Sioutas, C., Miguel, A.H., Kumagai, Y., Schmitz, D.A., Misra, C., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., Froines, J.R., 2005. Redox activity of airborne particulate matter (PM) at different sites in the Los Angeles basin. *Environmental Research* 99, 40-47.
4. DeMarini, D.M., Shelton M.L. and Bell D.A. Mutation spectra in Salmonella of complex mixtures: comparison of urban air to benzo[a]pyrene. *Environmental Molecular Mutagenesis*, 24 (1994): 262-275.
5. Eiguren-Fernandez A., Miguel A. H., Froines John R., Thurairatman S., and Avol E. L. 2004. "Seasonal and Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vapor-Phase and PM_{2.5} in Southern California Urban and Rural Communities. *Aerosol Science and Technology*, Vol 38, 447-455, 2004.
6. EPA 1997. Method TO-13. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Using Gas Chromatographic/Mass Spectrometry (GC-MS). *Compendium of Methods for Toxic Organic Air Pollutants*.
7. Marr L. C., Dzepina K., Jiménez J. L., Reisen F., Bethel H. L., Arey J., Gaffney J. S., Marley N. A., Molina L.
8. Mates, L. M. and Olalla M. L. 1999. Radicales libres de oxígeno y enzimas antioxidantes. *Encuentros en Biología* 56.
9. Molina M. J. 2006. "Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City" *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol 6, 1733-1745.
10. Miguel, A. H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P. A., Froines, F. R., Grant, W. L., Mayo, P. R., and Sioutas, C. 2004. Seasonal Variation of the Particle Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and of Major Aerosol Species in Claremont, California, *Atmos. Environ.* 38:3241-3251.

11. Thongsanit P., Wanida J., Beverly H., Martin H. and Limpaseni W. 2003. "Atmospheric particulate matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for PM₁₀ and size-segregated samples in Bangkok" Air and Waste Management Assoc. Vol 53, 1490-1498.
12. Tokiwa, H., Kitamori, S., Takahashi, K., Ohnishi, Y., 1980. Mutagenic and chemical assay of extracts of airborne particulates. Mutation Research, 77: 99-108
13. Turpin, Barbara y Huntzicker, James. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. Atmospheric Environment 29, 3527-3544, 1995.
14. Villalobos-Pietrini, R., Amador-Muñoz, O., Waliszewski, S., Hernández-Mena, L., Munive-Colín, Z., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J.L., Frías-Villegas, A. 2006. Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles <10 mm in southwest Mexico City. Atmospheric Environment 40, 5845–5857.